

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة الجبالي بونعامة خميس مليانة

Université Djilali Bounaâma de Khemis Miliana

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département des Sciences de la Matière



Mémoire de fin d'étude

En vue l'obtention d'un diplôme de **Master** en chimie

Spécialité : « Chimie Pharmaceutique »

**Synthèse bibliographique sur l'utilisation des argiles
modifiées dans l'élimination des colorants**

Présenté par :

M^{elle} ADDOU Lamia

M^{elle} BENHAMMAR Aicha

Devant le jury composé de :

M^r M. Hamidi..... **Examineur**

M^{me} H. Douba.....**Examinatrice**

M^{me} H.Boukhatem.....**promotrice**

Année universitaire : 2019/ 2020

Remerciements

Avant tous nous remercions du plus profond de notre cœur, Allah tout puissant qui nous a donné le courage, la volonté et la force pour accomplir ce modeste travail.

Nous avons l'honneur de présenter nos sincères remerciements à notre promotrice M^{me} BOUKHATEM Horiya pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail.

Nos remerciements s'adressent également aux membres de jury qui ont accepté d'assister, examiner et juger ce travail.

Nous remercions tous le personnel technique et administratif du département des Sciences de la Matière.

Nous tiendrons à présenter nos remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Ma chère mère qui m'a toujours encouragé, et grâce à elle, je suis maintenant dans la phase finale de mes études.

Mon cher père qui a défié les difficultés de la vie pour nous enseigner, que dieu tout-puissant le protège et prolonge sa vie.

Mon mari Nabil.

Mon cher frère Rayane.

Mes sœurs : Fathia ; Hanane ; Karima ; Imane et Aicha.

Mes neveux et nièces : Khalil ; Amina ; Tasnim ; Abd El Mounaim et Kawther.

Ma cousine Mounira.

Et toute la famille Addou.

A toutes mes amies surtout Nadjete et Rasha.

A ma binette Aicha et toute sa famille.

LAMIA

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Mes parents qui m'ont soutenu tout au long de mes études, et tout particulièrement au cours de ce travail.

Mes deux sœurs : Fatima alzahraa et Khadîdja.

Mes chers frères : Aissa; Mohammed et Moussa.

Ma binette Lamia et sa famille.

AICHA

ملخص :

ان تلوث المياه يتحول الى افة عالمية تتسبب في تد هور البيئة ,الاصباغ هي من بين الملوثات التي تشكل خطرا كبيرا على البيئة و صحة الانسان بسبب مقاومتها للتحلل البيولوجي, تراكمها و استخدامها في عدة قطاعات, ان ازالة هذه الملوثات تشكل تحديا كبيرا , و قد تم تطوير العديد من عمليات العلاج لتقليل الكميات التي تحتوي عليها البيئات المائية , و من بين هذه الاساليب تعد عملية الامتزاز الطريقة الاكثر ملائمة, ان استخدام الطين كمنز له اهمية كبيرة بسبب فعاليته, تكلفة سعره و وفرته ,يمكن تعديل الطين لتحسين خصائصه المميزة, و يمكن تعديلهم بادخال بين الوريقات بوليكاتيونات معدنية كبيرة و عوامل فعالة.

الكلمات المفتاحية: التلوث ,الادمصاص ,الطين المعدل, الاصباغ.

Résumé :

La pollution des eaux devient un fléau universel qui entraîne la dégradation de l'environnement. Les colorants sont parmi les polluants qui constituent un grand risque sur l'environnement et la santé humaine vue leur résistance à la biodégradabilité, leur accumulation et leur utilisation dans plusieurs secteurs. L'élimination de ces contaminants est toujours un grand défi. Plusieurs procédés de traitement ont été développés afin de réduire leurs quantités dans les milieux aquatiques. Parmi eux le procédé d'adsorption est la méthode la plus favorable. L'utilisation de l'argile en tant qu'adsorbant présente un grand intérêt en raison de son efficacité, son coût accessible et son abondance. Les argiles peuvent être modifiés afin d'améliorer leurs propriétés adsorbantes. Leur modification réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques et des tensioactifs.

Mots clés: Pollution, Adsorption, Argiles modifiées, Colorants.

Abstract :

Water pollution becomes a universal scourge that causes environmental degradation. The dyes are among the pollutants that pose a significant risk to the environment and the human health due to the biodegradability resistance, accumulation and use in several sectors. Removal of these contaminants is always a big challenge. Several treatment processes have been developed to reduce their quantities in aquatic mediums. Among them the adsorption process is the most favorable method. The use of clay as adsorbant is of great interest because of its efficiency, affordability and abundance. Clays can be modified to improve their adsorbent properties. Their modification lies in the intercalation between their sheets of large metal polycations and surfactants.

Mots clés: Pollution, Adsorption, Modified clays, Dyes.

Liste des symboles et abréviations

A	: Constante de l'isotherme de Temkin (L/g).
ADBAC/Mt	: Montmorillonite modifiée par le chlorure d'alkyldiméthylbenzylammonium
B	: Constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption (J/mol)
BET	: Brunauer, Emmet et teller
b_T	: Fonction de la chaleur d'adsorption.
C₂CB₁	: Argile modifiée par le bromure de cetyltriméthylammonium
C₂S₁	: Argile modifiée par le dodécylsulfate de sodium (SDS)
C₃H₁	: Argile modifiée par le chlorure d'hexadécylpyridinium monohydraté
CEC	: Capacité d'échange cationique
C_e	: Concentration du soluté à l'équilibre
CMC/OMMT	: Carboxyméthylcellulose/ montmorillonite organique
CPCM/Mt	: Montmorillonite modifiée par le chlorure de cetylpyridinium monohydrate
DDDMA/Mt	: Montmorillonite modifiée par le bromure de didodecyldiméthylammonium
DDTMA/Mt	: Montmorillonite modifiée par le bromure de dodecyltriméthylammonium
FeAl₉-bent	: Bentonite à piliers d'aluminium/fer (Al/Fe)
HDTMA/Mt	: Montmorillonite modifiée par le bromure d'hexadecyltriméthylammonium
4I¹⁰	: Bentonite à piliers de titane (Ti)
K_F	: Constante de Freundlich
K_L	: Constante de Langmuir
KSF-DP	: Montmorillonite modifiée par le dodécylammonium
n	: Constante relative à l'affinité entre l'adsorbat et la surface
q_m	: Quantité maximale de l'adsorbat
q_e	: Quantité à l'équilibre
R	: Constante des gaz parfaits (J/mol K).
T	: Température absolue (K)
T-bent	: Bentonite modifiée par le bromure d'hexadécyltriméthylammonium
ΔG	: Enthalpie libre
ΔH	: Enthalpie
ΔS	: Entropie libre

Liste des figures

Figure.I.1	Structure d'un colorant mono azoïque	6
Figure.I.2	Structure de triphénylméthane	7
Figure.I.3	Structure d'un colorant indigoïde	7
Figure.I.4	Structure de xanthène	8
Figure.I.5	Structure d'un colorant anthraquinonique	8
Figure.I.6	Structure de la phtalocyanine	9
Figure.I.7	Structure de colorant nitré	9
Figure.I.8	Formule développée d'un colorant de cuve	11
Figure.I.9	Structure d'un colorant à mordant	12
Figure.II.1	Schéma de l'adsorption physique	16
Figure II.2	Classification des isothermes d'adsorption	19
Figure.III.1	Structure du tétraèdre	25
Figure.III.2	Structure de l'octaèdre	25
Figure.III.3	Schéma du feuillet 1/1	25
Figure.III.4	Schéma du feuillet 2/1	25
Figure III.5	Structure d'une montmorillonite	27
Figure III.6	Schéma de la particule de montmorillonite	28
Figure.III.7	Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations Interfoliaire hydratés	29

Liste des tableaux

Tableau I.1	Principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.	5
Tableau II.1	Comparaison entre adsorption chimique et adsorption physique.	17
Tableau II.2	Modèles d'isothermes.	21
Tableau III.1	Différentes structures d'argile (les couches d'éléments et feuillets).	25
Tableau III.2	Adsorption de divers colorants par les argiles modifiées.	33

Table de Matière

Résumé	
Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Table des matières	
Introduction générale	1

Chapitre I : Pollution de l'eau et colorants

I.1.Pollution des eaux	3
I.1.1. Définition	3
I.1.2. Origine	3
I.1.3.Classification	3
I.1.4. Utilisation de l'eau dans l'industrie textile	4
I.2. Colorants	4
I.2.1. Définition	4
I.2.2.Classification des colorants	5
I.2.3. Colorants et leurs impacts environnementaux	12
I.2.4. Technique d'élimination des colorants textiles	14

Chapitre II : Adsorption

II.1.Introduction	15
II.2. Définition	15
II.3. Types d'adsorption	15
II.4. Classification des isothermes d'adsorption	18
II.5. Modèles d'isothermes d'adsorption	19
II.6. Thermodynamique d'adsorption	22
II.7. Utilisation de l'adsorption	23
II.8. Différents types d'adsorbants	23

Chapitre III : Argiles

III.1. Généralités	24
--------------------	----

III.2.Classification et structure des minéraux argileux	24
III.3.Origine de la bentonite	26
III.4. Gisements de bentonite en Algérie	26
III.5.Structure et composition de la montmorillonite	26
III.6. Propriétés de la montmorillonite	28
III.6.1.Capacité d'échange cationique (CEC)	28
III.6.2.Surface spécifique	29
III.6.3. Gonflement : Interactions montmorillonite- eau	30
III.7.Types de bentonite	30
III.7.1.Bentonite naturelle	31
III.7.2.Bentonite activée	31
III.8.Avantages de la bentonite	31
III.9. Utilisation de la bentonite	31
III.10. Utilisation d'argile modifiée à l'adsorption des contaminants	32
III.10.1. Argile	32
III.10.2. Organo-argileux	33
III.10.3. Inorgano-argileux	33
III.10.4. Inorgano–organo-argileux	34
Conclusion générale	36
Références bibliographiques	

INTRODUCTION GENERALE

La question de l'eau, problématique récurrente, est l'une des plus stratégiques de notre temps et des plus difficiles parce qu'elle est associée à la vie et qu'elle n'est pas le produit de l'homme [1]. Son rôle est fondamental pour le développement économique de la civilisation humaine vu son utilisation dans de nombreux secteurs notamment l'industrie et l'agriculture [2].

De ce fait, la pollution des eaux, accidentellement ou volontairement, devient un fléau universel qui entraîne la dégradation de l'environnement, la diminution de la qualité de l'eau et constitue une menace pour la santé publique. Elle suscite actuellement un intérêt majeur partout dans le monde de la part de divers opérateurs (fournisseurs, scientifiques, législateurs, associations,...) [1]. Les rejets de l'industrie textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine, en particulier les différents colorants qui sont utilisés en excès. De ce fait les eaux de rejets se trouvent fortement concentrées en colorant dont l'effet sur la santé public est néfaste [3]. Les colorants sont parmi les polluants qui constituent un grand risque sur l'environnement et la santé humaine vue leur résistance à la biodégradabilité, leur accumulation et leur utilisation dans plusieurs secteurs [2].

L'élimination de ce genre de polluants est toujours un grand défi. De nombreuses études ont développés plusieurs procédés de traitement afin de réduire les quantités de ces contaminants des milieux aquatiques [2].

Il existe plusieurs méthodes physiques; chimiques ou biologiques. Parmi eux le procédé d'adsorption est la méthode la plus favorable. Plusieurs travaux ont montré que l'adsorption sur le charbon actif donne de bons rendements, mais les argiles ont montré également un meilleur pouvoir de décoloration des eaux polluées par des rejets industriels [4]. Dans cette optique, l'utilisation de l'argile en tant qu'adsorbant présente un grand intérêt en raison de son efficacité, son coût accessible et son abondance [5].

Ainsi, notre objectif principal consiste à faire une synthèse bibliographique sur la pollution des eaux notamment par les colorants et leur traitement par adsorption en utilisant des argiles modifiées par des modificateurs organiques, inorganiques ou mixtes.

Ce travail est organisé en trois chapitres :

- ✓ Le premier chapitre de ce mémoire présente une synthèse bibliographique sur la pollution par les colorants et leurs effets sur l'environnement.

- ✓ Dans le deuxième chapitre nous présenterons des généralités sur le phénomène d'adsorption ainsi les modèles principaux d'isothermes d'adsorption.
- ✓ Dans le troisième chapitre, nous présenterons des notions essentielles sur les minéraux argileux, les principales familles d'argiles et les différents types des argiles modifiées.

I.1. Pollution des eaux**I.1.1. Définition**

La pollution est toute modification chimique, physique ou biologique de la qualité de l'eau. En d'autres termes, c'est l'introduction dans le milieu aquatique de toute substance susceptible de modifier les caractéristiques physiques, chimiques et/ou biologiques de l'eau et de créer des risques pour la santé de l'homme [6].

I.1.2. Origine** Pollution minérale**

Elle est constituée essentiellement des métaux lourds en provenance des industries métallurgiques, de traitement de minerais. On peut citer quelques-uns, comme le plomb, le cuivre, le fer, le zinc et le mercure. Il y'a aussi le cas de certains sels à forte concentration. Ces éléments sont non biodégradables et de ce fait un traitement tertiaire devient plus que nécessaire.

 Pollution organique

La pollution organique des eaux usées urbaines se compose principalement de protides, de glucides et de lipides ainsi que des détergents utilisés par les ménages. Il est à noter l'existence d'autres substances organiques utilisées ou fabriquées industriellement, c'est le cas des phénols, des aldéhydes, et des composés azotés.

 Pollution microbiologique

Le rejet urbain en général présente des conditions très favorables à la prolifération de certains germes pathogènes et d'organismes vivants. On peut citer les virus, les bactéries, les protozoaires, les vers et les microchampignons. Ces différents éléments garantissent une masse permanente en germes utiles à l'épuration par biodégradation [7].

I.1.3. Classification

On peut classer la pollution aquatique comme suit [6] :

- Pollution thermique à cause des eaux de refroidissement des centrales thermiques ou nucléaires, des industries métallurgiques ;
- Pollution microbiologique à cause des eaux de vannes (issues des WC), élevages...

- Pollution mécanique à cause des eaux riches en matières minérales ou organiques en suspension (gravières, mines...);
- Pollution toxique à cause de certaines eaux industrielles ;
- Pollution radioactive à cause des eaux usées des hôpitaux et des centrales nucléaires ;
- Pollution organique à cause des eaux domestiques, industries agroalimentaires ;
- Pollution nutritives à cause des eaux domestiques, pollution diffuse agricole (excès d'azote et de phosphore).

I.1.4. Utilisation de l'eau dans l'industrie textile

Aux divers stades de la fabrication, ces industries demandent de grandes quantités d'eaux qui sont l'objet des traitements suivants [8] :

- ✚ Adoucissement ou déminéralisation des eaux destinées à la préparation du fil, spécialement lorsqu'il s'agit de textile artificiel. L'adoucissement est souvent précédé de décarbonatation des eaux destinées au blanchiment et à la teinture des fibres.
- ✚ Traitement des eaux d'alimentation des chaudières, dont les volumes d'appoint sont souvent importants.
- ✚ Déminéralisation des eaux destinées au conditionnement de l'air des salles de filature ou de tissage (osmose inverse, échange d'ions).

I.2. Colorants

I.2.1. Définition

Les colorants sont des composés généralement organiques, naturels ou synthétiques qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués [9].

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie. Les colorants sont employés pour l'impression. Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, comme additifs, à colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques. Ils sont utilisés dans l'industrie des cosmétiques, les indicateurs colorés, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptiques, anti malariques, etc.) [10]. Ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement [11].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 800 nm). La transformation de la lumière blanche

en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores [12].

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable (le support sur lequel ils sont appliqués). En général, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structure aromatique (**tableau I.1**) [13].

Tableau I.1. Principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupements donateurs d'électrons

I.2.2. Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique (classification chimique) et leur méthode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.) (Classification tinctoriale).

I.2.2.1. Classification chimique

a) Colorants azoïques

Les colorants azoïques (figure I-1) sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Ce type de colorant est largement utilisé dans l'industrie textile grâce à sa propriété résistive à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène. La présence de ces composés dans les effluents industriels présente un impact dangereux sur l'environnement et sur la santé humaine puisqu'ils sont stables et résistants à la biodégradation [2]. Il est distingué les mono-azoïques (**Figure.I.1**), les bis azoïques et les poly azoïques.

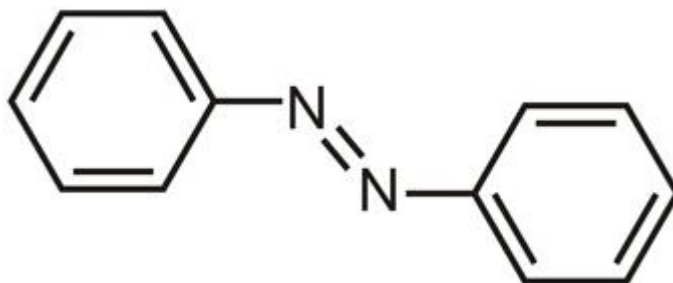


Figure.I.1. Structure d'un colorant azobenzoïque [14].

b) Colorants triphénylméthanés

Le triphénylméthane (**figure I.2**) est un dérivé du méthane. Il est composé de trois cycles phényle liés à un carbone central. Cet hydrocarbure constitue une structure de base dans des nombreux colorants [2].

Le triphénylméthane et ses dérivés possèdent une valeur commerciale important car ils sont utilisés intensivement dans l'industrie du papier et du textile. On les retrouve aussi dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique pour les poissons et la volaille [2].

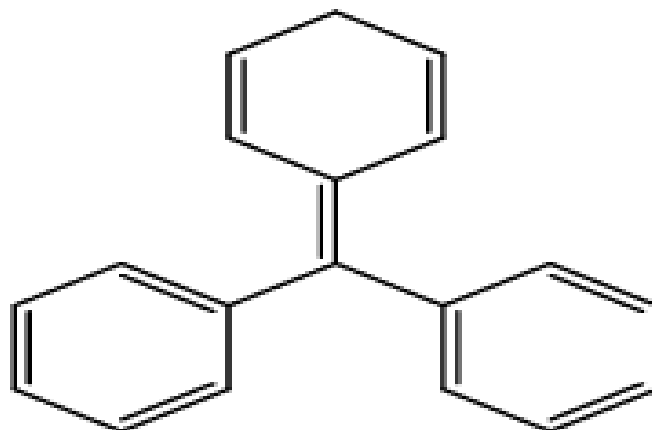


Figure.I.2. Structure de triphénylméthane [2].

c) Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes (**figure I.3**) tirent leur appellation de l'indigo. Ce composé est considéré comme l'un des plus anciens des colorants connus avec la pourpre, qui est un dérivé dibromo-6,6-indigo. Plusieurs dérivés de ce colorant ont été synthétisés par fixation des substituants sur la molécule de l'indigo. Les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes se caractérisent par une remarquable résistance aux traitements de lavage, alors que la solidité à la lumière est très moyenne. Ils sont utilisés en textile, en industrie pharmaceutique, en confiserie et dans les diagnostics médicaux [2].

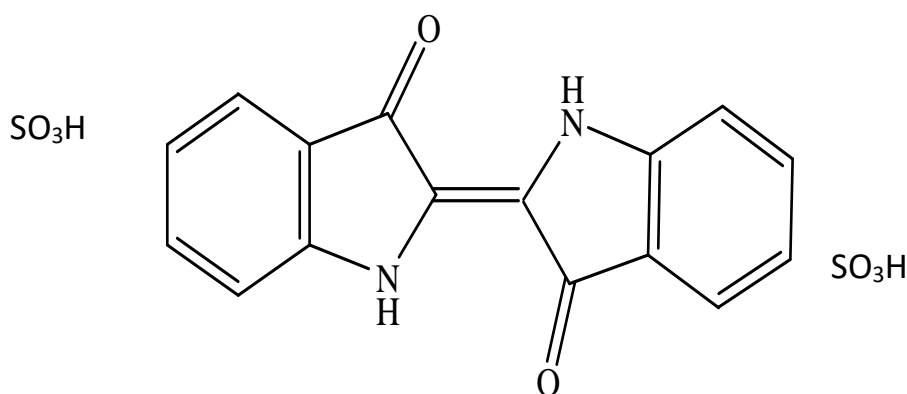


Figure.I.3. Structure d'un colorant indigoïde [2].

d) Colorants xanthènes

Les xanthènes (**figure I.4**) sont des composés organiques tricycliques. Ils sont constitués d'un cycle de pyranne encadré par deux cycles de benzène. Les colorants de cette famille sont

caractérisés par une intense fluorescence. Ils sont utilisés comme colorants alimentaire, cosmétique, textile et pour l'impression [14].

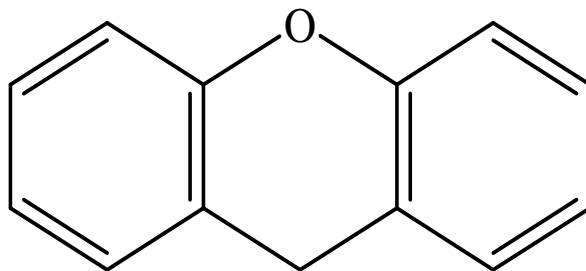


Figure.I.4. Structure de xanthène [14].

e) Colorants anthraquinonique

Ils sont d'un point de vue commercial les plus importants après les colorants azoïques [9]. L'antraquinonique (**figure I.5**) est un dérivé de l'antracène. Il existe à l'état naturel dans certaines plantes (la bourdaine, le séné, l'aloès, la rhubarbe). La molécule de base de ce groupe de colorants est l'antraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ($>C=O$) sur un noyau quinonique. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose [2].

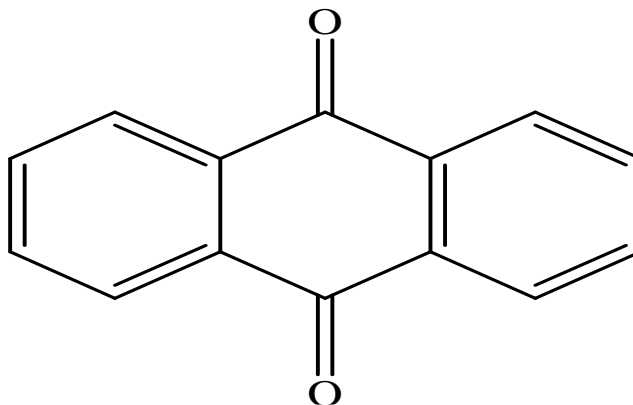


Figure.I.5. Structure d'un colorant anthraquinonique [14].

f) Phtalocyanines

Ce type de colorants est caractérisé par une structure complexe possédant un atome central métallique (Cu). Ils sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) (**Figure.I.6**). Ils sont principalement utilisés dans la fabrication des encres [2].

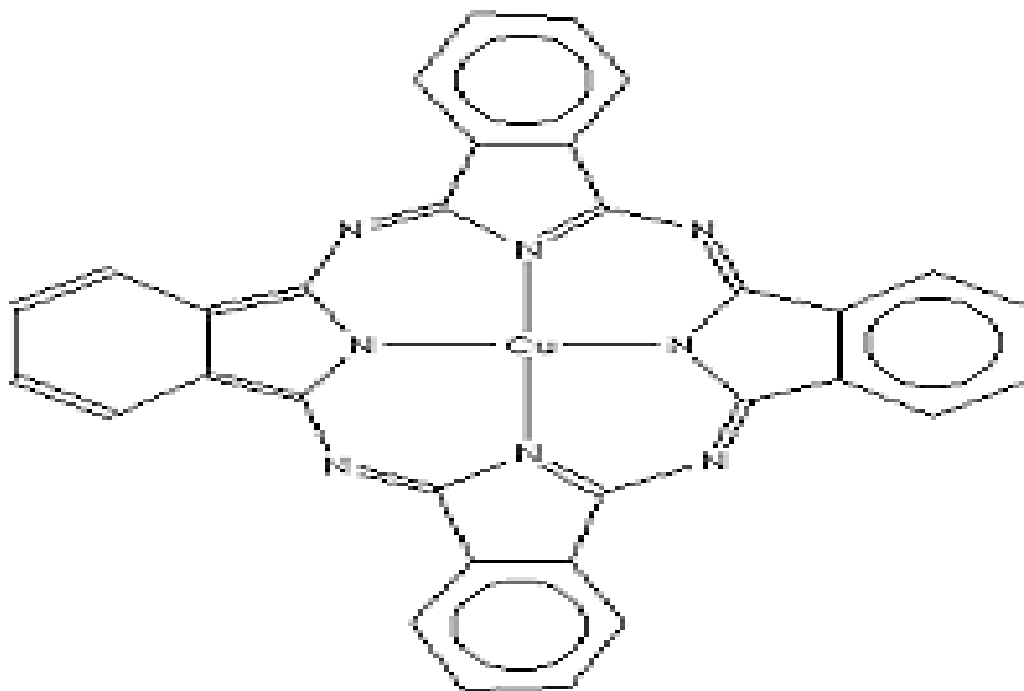


Figure.I.6. Structure de la phtalocyanine [15].

g) Colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés (**Figure I.7**) possèdent une structure simple caractérisée par la présence d'un groupement nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho d'un électro-donneur. Ces composés nitrés sont à la base des colorants anioniques dispersés ou à des pigments dans des nuances limitées au jaune et au brun. Ces colorants sont moins répandus et présentent un faible intérêt industriel [2].

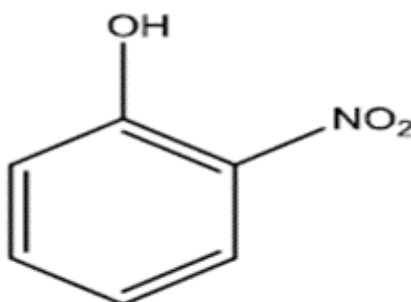


Figure.I.7. Structure de colorant nitré [2].

I.2.2.2. Classification tinctoriale

Ce type de classification nous renseigne sur le domaine d'application des colorants. Il s'intéresse essentiellement à la solubilité des colorants dans le bain de teinture et de son affinité pour les différentes fibres textiles [2].

a) Colorants acide ou anionique

Ces composés sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes ou carboxylates. Ils sont appliqués sur des fibres animales telles que la laine et la soie et sur quelques fibres acryliques modifiées. Leurs interactions avec la fibre sont basées principalement sur des liaisons ioniques entre les anions sulfonâtes et les groupes d'ammonium de la fibre.

b) Colorants basique ou cationique

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques. Ils sont solubles dans l'eau et ils établissent des liaisons solides avec les fibres. De nombreux colorants basiques présentent un impact dangereux sur l'environnement. Leurs manipulations doivent se faire correctement. Ce type de colorants peut être appliqué sur le coton, sur certains types de polyamides et de polyester modifiés [2].

c) Colorants développés ou azoïques insolubles

Ce type de colorants est insoluble. Il se développe directement sur la fibre grâce à une réaction de couplage qui se produit entre une base diazotée et un agent de couplage. Cette classe de colorant permet d'obtenir des teintures très solides de manières générales sur les fibres cellulosiques [2].

d) Colorants de cuve

Ce type de colorants est insoluble dans l'eau. Son action se déroule en deux étapes. La première étape est une réduction alcaline du colorant qui permet la formation de leuco-dérivé (forme soluble) et la deuxième étape est une ré-oxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale qui permet sa fixation sur la fibre (**figure I.8**). Les colorants de cuve permettent de teindre les fibres cellulosiques (notamment le coton) et les fibres animales [2].

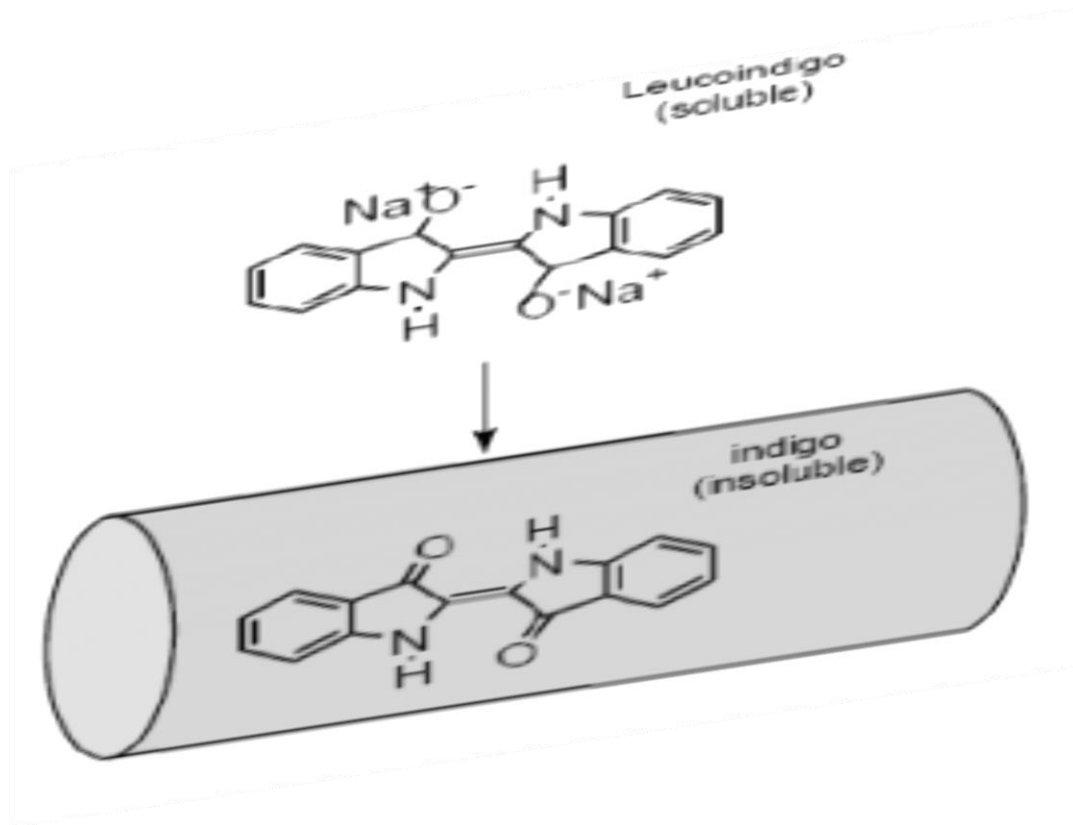


Figure.I.8 : Formule développée d'un colorant de cuve [15].

e) Colorants réactifs

Ce type de colorants est caractérisé par la présence des groupements fonctionnels capables de former des liaisons covalentes fortes avec les fibres. Ils sont capables de teindre les fibres cellulosiques, les fibres d'origine animale et les fibres polyamides [2].

f) Colorants directs ou substantifs

Il s'agit de colorants anioniques solubles dans l'eau. Ils se fixent sur les fibres par des liaisons faibles ce qui explique leurs résistances limitées aux épreuves humides (eau, lavage, sueur...). Ce sont les moins chers des colorants utilisés pour teindre les fibres cellulosiques, comme le coton.

g) Colorants à mordant

Les colorants à mordant sont caractérisés par la présence des groupements fonctionnels capables de réagir avec des sels métalliques qui ont été fixés après un traitement préalable sur la fibre. Il en résulte la formation d'un complexe très solide et stable. En teinturerie

industrielle, les sels les plus utilisés sont à base de bichromate, c'est pourquoi on parle de colorants au chrome.

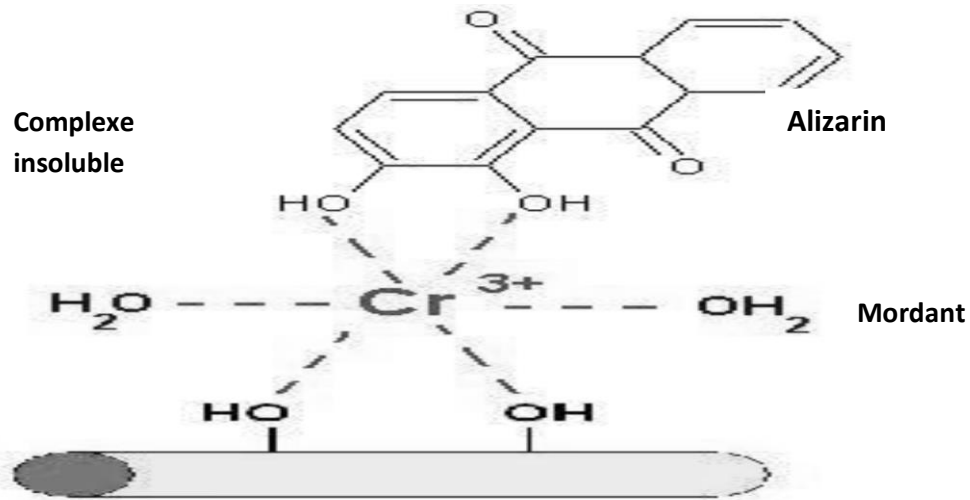


Figure.I.9 : Structure d'un colorant à mordant [15].

h) Colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau. Ils sont appliqués sous forme d'une poudre fine dispersée dans le bain de teinture. La fixation de ces colorants sur la fibre peut être le résultat soit des interactions hydrogène, interactions dipôle-dipôle ou forces de van der Waals. Ces molécules sont appliquées dans la teinture des fibres artificielles et synthétiques

I.2.3. Colorants et leurs impacts environnementaux

Le principal problème environnemental qui se pose est celui des rejets des effluents industriels, vient après, les émissions chargées dans l'atmosphère et les déchets résistants.

1.2.3.1. Dangers évidents

➤ Eutrophisation

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduire à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [16].

➤ **Sous oxygénation**

Lorsque des charges importantes de matières organiques sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation d'oxygène par les bactéries. La dégradation de 7 à 8 mg de matières organiques par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [16].

➤ **Couleur, turbidité et odeur**

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5×10^{-6} g/L. en dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [16].

1.2.3.2. Dangers à long terme

➤ **Persistance**

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique [16] :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant,
- Les substituant halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

➤ **Bioaccumulation**

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces se trouvant à l'extrémité supérieure alimentaire, y compris l'homme, se trouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

➤ **Cancer**

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après

dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanés.

➤ **Sous-produits de chloration**

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L.

Les sous-produits de chloration sont responsables du développement de cancer du foie, des pommons, des reins et de la peau chez l'homme.

1.2.4. Technique d'élimination des colorants textiles

Dans les pays développés les eaux usagées des usines de colorants et de textiles sont traitées par plusieurs techniques d'élimination avant de quitter l'usine. Les principales techniques d'élimination des colorants dans les eaux usagées sont [17]:

a. Traitement chimique

Le traitement chimique de l'effluent avec un agent de floculation est généralement la manière la plus efficace et la plus puissante d'enlever la couleur. Le processus implique l'ajout d'un agent de floculation, tel que les ions ferrique (Fe^{3+}) ou d'aluminium (Al^{3+}), à l'effluent. L'oxydation chimique est une méthode plus récente de traitement d'effluent, particulièrement les effluents chimiques. Ce procédé emploie des oxydes forts tels que l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, le chlore, ou le permanganate de potassium.

b. Traitement biologique

C'est la technique la plus utilisée dans le traitement des effluents colorés, elle a été utilisée pendant plus de 150 années. Il y a deux types de traitement biologique, l'aérobie à besoin de l'air (l'oxygène) pour que les bactéries effectuent le processus de dégradation sur la boue activée, tandis que les bactéries anaérobiques fonctionnent en absence d'air.

c. Elimination par adsorption

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (soit thermodynamique soit cinétique) des différents constituants gazeux ou liquides par des adsorbants grâce à des interactions spécifiques entre les surfaces des adsorbants et les molécules adsorbées. Certaines molécules organiques plus résistantes.

II.1. Introduction

L'adsorption est une technique très efficace. Elle est utilisée pour l'élimination des substances toxiques (polluants organique et inorganique). La technique est basée sur la propriété de certains matériaux adsorbants de fixer des molécules organiques de la phase liquide. Il s'agit donc d'un transfert de masse de la phase liquide vers la phase solide à laquelle le composé organique a tendance à se lier en raison d'interactions préférentielles [18].

II.2. Définition

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, nous reportons dans ces paragraphes les plus usuels :

- L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscible : (liquide / solide) ou (gaz / sol). On parlera donc de couples (adsorbât / adsorbant).
- L'adsorption par un solide est définie comme étant le phénomène de fixation des molécules d'une phase gazeuse ou liquide, sur la surface de ce solide.
- L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre, dans laquelle elle se trouve concentrée à l'interface.
- L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et /ou chimiques [19, 20].
- On appelle « adsorbât » la molécule qui s'adsorbe (phase liquide ou gaz) et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule.

De manière générale, l'adsorption est définie comme un processus résultant en l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases non miscibles.

II.3. Types d'adsorption

D'après les types des interactions entre le soluté et la surface solide on distingue deux types d'adsorption. Il peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant [21].

II.3.1. Adsorption chimique : (ou Chimisorption)

Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. Des modifications ont lieu dans les structures moléculaires, libérant une énergie comprise entre 40

et 200 KJ mol^{-1} [13]. Il est essentiellement irréversible et lente, très spécifique, elle s'accompagne d'une forte énergie d'activation. Il se caractérise par [17]:

- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température.
- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.

II.3.2. Adsorption physique : (ou physisorption)

L'adsorption physique est un phénomène réversible et exothermique [2]. Il est un processus mettant en jeu des forces non spécifiques (forces de van der Waals). Il n'y a aucune altération chimique des molécules adsorbées, et la chaleur d'adsorption est faible (40 KJ mol^{-1}) [13].

La figure II.1 suivante présente un schéma simplifié du phénomène d'adsorption physique.

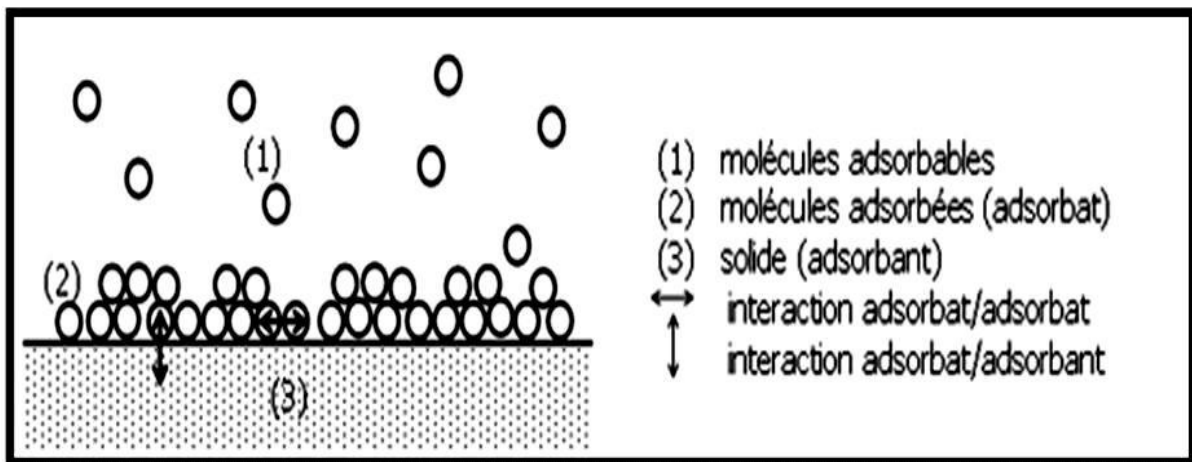


Figure.II.1 : Schéma de l'adsorption physique [22].

Le tableau suivant présente la comparaison entre les deux types d'adsorption.

Tableau II.1 : Comparaison entre adsorption chimique et adsorption physique [23].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du phénomène	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	5 à 10 kcal/mol	15 à 20 kcal/mol
Nature de liaison	<u>Nature physique</u> Force de Van der Waals	<u>Nature chimique</u> de type covalent ou ionique
Spécificité	<u>Processus non spécifique</u> Tout adsorbat a une affinité pour l'adsorbant	<u>Spécifique</u> dépend de l'adsorbant et l'adsorbat
Cinétique	Très rapide pratiquement indépendante de la température	Très lente
Processus de désorption	Adsorbat facile à enlever (P.T)	Difficile
Energie d'activation	Ne nécessite pas	Nécessite en général
Formation de couche	Formation de plusieurs couches	Formation d'une seule couche

II.4. Classification des isothermes d'adsorption

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption. En effet quand une solution est mise en contact prolongé avec un adsorbant, on atteint un équilibre thermodynamique entre les molécules adsorbées et celles présentes en phase liquide.

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée. Pour une espèce donnée, l'isotherme d'adsorption exprime la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (Q_e) en fonction de la concentration dans la phase liquide à l'équilibre (C_e).

L'IUPAC (L'union internationale de chimie pure et appliquée) a répertorié cinq types d'isothermes dans le cas de l'adsorption de molécules en phase gaz tandis que **Giles et Smith (1974)** ont répertorié quatre dans le cas de l'adsorption de molécules en phase liquide [18].

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (Partition constante). La figure II.2 présente cette classification des isothermes d'adsorption.

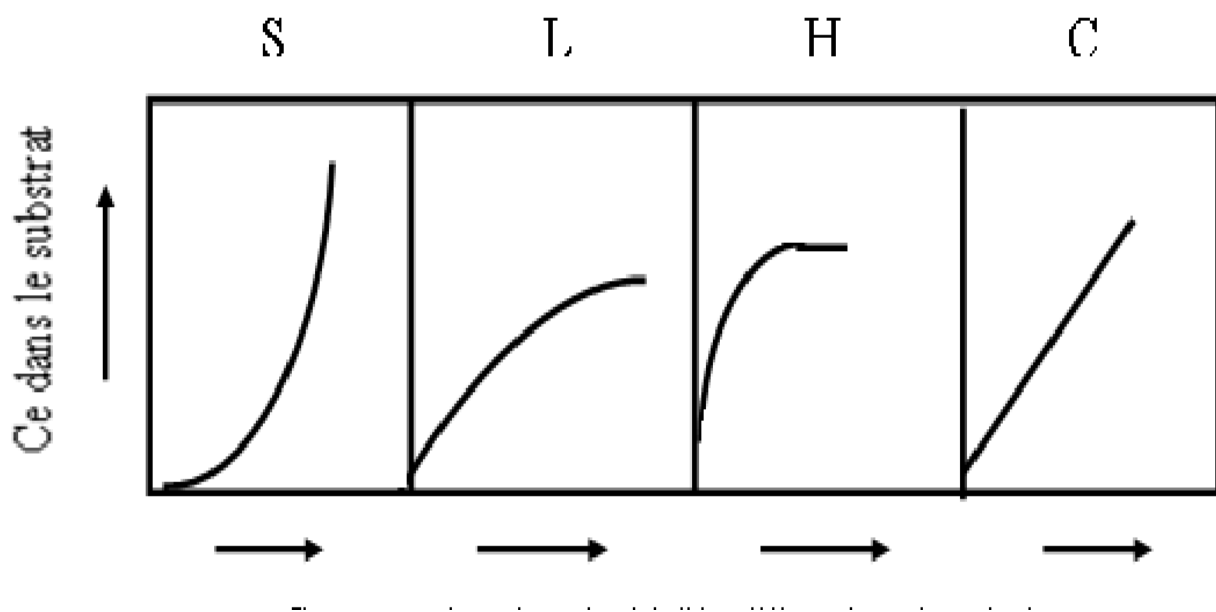


Figure II.2 : Classification des isothermes d'adsorption [16].

Avec :

Q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre.

C_e : la concentration de la solution à l'équilibre.

Les isothermes les plus communes sont les isothermes de type L et H. Elles sont souvent modélisées par les modèles de Langmuir et Freundlich.

II.5. Modèles d'isothermes d'adsorption

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant [24]. Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par Brunauer, Emmet et Teller en 1938 (d'où le nom de classification BET). La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposée en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide, parmi les quels nous citons ceux de Langmuir, Freundlich et Temkin [13].

II.5.1. Isotherme de Langmuir

Dans certains cas, l'adsorption obéit à l'équation de LANGMUIR qui repose sur un certains nombres d'hypothèses :

- L'adsorption se produit seulement sur sites spécifiques.
- L'adsorption maximale complète une couche mono moléculaire.
- Les sites sont énergiquement homogènes.
- Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles.

L'isotherme de LANGMUIR rend mieux compte de ce que souvent l'adsorption pourrait tendre vers limite quand la concentration du soluté va en croissant. L'utilisation de cette isotherme est moins fréquente que celle de FREUNDLICH [25].

II.5.2. Isotherme de Freundlich

En 1926, Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution. Il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface, ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. On ne peut dans ce cas affirmer que tous les sites d'adsorption sont identiques du point de vue énergétique, du fait de la présence de différents types de défauts de structure dans l'adsorbant. Même dans le cas où la surface peut être considérée comme homogène, l'énergie d'adsorption peut diminuer les radicaux adsorbés [26].

II.5.3. Isotherme de Temkin

Temkin et Pyzhev considèrent l'effet des interactions entre adsorbat/adsorbant sur l'isotherme d'adsorption, et suggèrent que, à cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption décroît linéairement avec la croissance du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant [27]. Le tableau suivant présente les différents modèles d'isothermes.

Tableau II.2. Modèles d'isothermes.

Modèle	Equations	Abréviations
Langmuir	$\frac{q_e}{q_m} = C_e * K_L / (1 + C_e * K_L) \quad (\text{Eq.II.1}) [27]$ $\frac{1}{q_e} = \left[\left(\frac{1}{q_m K_L} \right) \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m} \right] \quad (\text{Eq.II.2}) [25]$	<p>q_m : capacité d'adsorption maximale (mg/g)</p> <p>K_L : Energie d'adsorption ou constante de Langmuir (L/mg)</p> <p>C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbât en phase liquide</p> <p>q_e : capacité d'adsorption</p>
Freundlich	$q_e = K_F * C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq.II.3}) [28]$	<p>q_e : Quantité adsorbée par gramme du solide. (mg/g).</p> <p>C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption. (mg/L).</p> <p>K_F et $1/n$: constantes de Freundlich</p> <p>$0.3 < n < 0.5$</p>
	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Eq.II.4}) [28]$	
Temkin	$q_e = B \ln (A C_e) \quad (\text{Eq.II.5}) [27]$ $Q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (\text{Eq.II.6}) [27]$ $B = RT/b_T \quad (\text{Eq.II.7}) [27]$	<p>B : constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption (J/mol),</p> <p>A : constante de l'isotherme de Temkin (L/g).</p> <p>R : constante des gaz parfaits (J/mol K).</p> <p>T : température (K).</p> <p>C_e : concentration à l'équilibre (mg/L).</p> <p>b_T : fonction de la chaleur d'adsorption.</p>

II.6. Thermodynamique d'adsorption

L'étude thermodynamique permet de tirer plusieurs informations en quantifiant les fonctions thermodynamiques suivantes : l'entropie, l'enthalpie et l'enthalpie libre.

Le coefficient de distribution K_d est défini comme étant le rapport des quantités fixées (mg) par gramme de solide sur la quantité de soluté restante (mg) par litre de solution. Il est donné par la relation suivante [29]:

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad (\text{Eq. II.8})$$

La variation de l'enthalpie libre (ΔG) d'un système subissant une transformation à température et pression constante est défini comme suit en fonction des variations d'enthalpie (ΔH) et d'entropie (ΔS) :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (\text{Eq. II.9})$$

La variation de l'énergie peut être également exprimée en fonction du coefficient de distribution K_d :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_d \quad (\text{Eq. II.10})$$

Sachant qu'à l'équilibre $\Delta G = 0$, par conséquent :

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_d \quad (\text{Eq. II.11})$$

L'enthalpie libre standard est reliée à l'enthalpie standard d'adsorption et à l'entropie standard par la formule suivante :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (\text{Eq. II.12})$$

On obtient alors :

$$\ln K_d = \Delta S^\circ / R - \Delta H^\circ / RT \quad (\text{Eq. II.13})$$

Qui n'est autre que la loi de Van't Hoff

La droite obtenue en portant $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet d'une part, de connaître la valeur de l'entropie standard (ΔS°) qui nous renseigne sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide et donc sur l'importance des interactions soluté - groupements de surface du solide et d'autre part, la valeur de l'enthalpie standard (ΔH°) du processus qui nous renseigne sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption [30]. La valeur de ΔG° nous renseigne sur la spontanéité du processus d'adsorption [31].

ΔH : Enthalpie (cal/mole).

ΔS : Variation de l'entropie (cal/mole.K).

T : Température absolue (K).

II.7. Utilisation de l'adsorption

Parmi les applications les plus importantes, il y'a [32, 33] :

- Décoloration et purification des substances utilisées dans l'industrie de sucre, l'industrie
- Textile
- Extraction des produits précieux en débarrassant les impuretés.
- Traitement et purification des eaux : adsorption des substances dissoutes nocives
- Techniques de chromatographie : pour la séparation des mélanges.
- Mesure des aires spécifique.

II.8. Différents types d'adsorbants

Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité. Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitement des eaux sont les suivants : Argile, charbon actif, gel de silice, zéolite et les oxydes métalliques [34].

III.1. Généralités

Les argiles constituent la partie altérée des roches qui affleurent à la surface de l'écorce terrestre. Elles se forment le plus souvent par l'altération des minéraux de roches sous l'action des eaux, soit de surface, soit hydrothermales. Dans les deux cas, il y a un lien étroit entre la présence de l'argile et de l'eau. Les modes de formation des argiles sont souvent complexes et perturbés dans les phénomènes géologiques naturels; elles sont en conséquence toujours accompagnées d'impuretés. L'argile, en tant que roche, est constituée par des substances diverses sous formes de particules de très petite taille telles que : les carbonates, la silice, l'alumine, les sulfures, l'oxyde et l'hydroxyde de fer, l'oxyde de manganèse, la matière organique,... En procédant à la séparation par lévigation des constituants des argiles en fonction de leurs tailles. On s'est rendu compte que leurs propriétés de plasticité et d'adsorption sont imputables à la présence de particules fines de taille inférieure à 2 μm [1].

III.2. Classification et structure des minéraux argileux

Les argiles sont des phyllosilicates d'aluminium hydratés [1]. Les argiles ont une organisation complexe. La description suivante va de la structure de base à la texture des argiles et concerne les couches d'éléments et les feuillets (schématisée dans le **tableau III.1**); particules élémentaires et cristallites.

Tableau III.1. Différentes structures d'argile (les couches d'éléments et feuillets).

a) Couches d'éléments

La couche tétraédrique est composée de tétraèdres Si^{4+} entourés de quatre anions O^{-2} aux sommets.

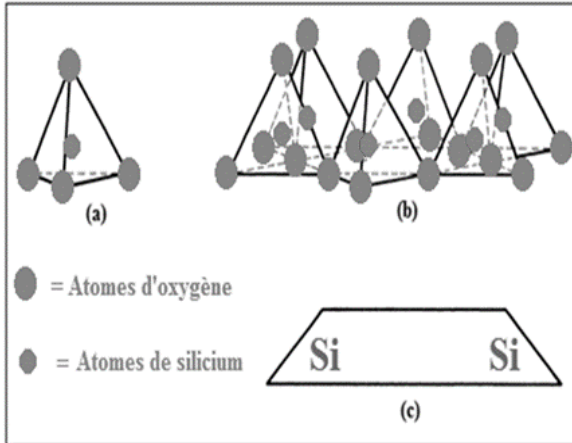


Fig. III.1. Structure du tétraèdre [35]

- (a) : tétraèdre de silice.
- (b) : vue isométrique d'un feuillet de silice en tétraèdre.
- (c) : schéma du feuillet de silice

La couche octaédrique est constituée d' Al^{3+} , généralement, entourés de six hydroxyles OH.

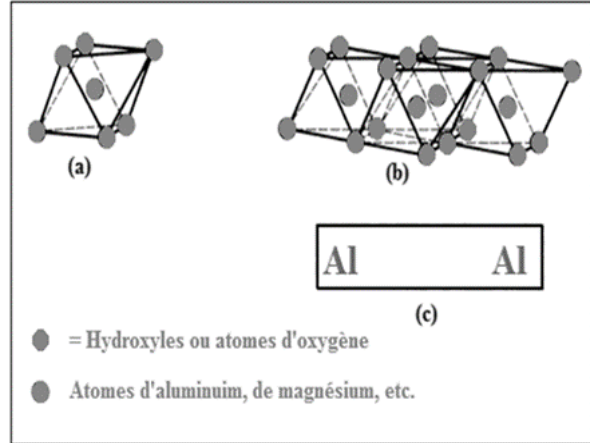


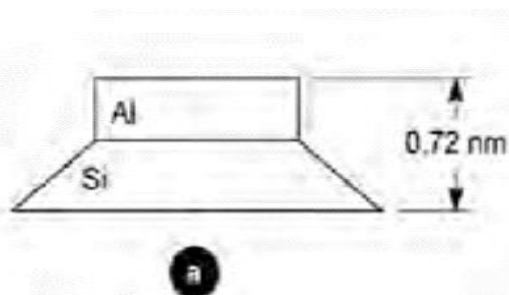
Fig. III.2. Structure de l'octaèdre [35]

- (a) : octaèdre d'aluminium (ou de magnésium).
- (b) : vue isométrique d'un feuillet en octaèdre.
- (c) : schéma du feuillet en octaèdre d'aluminium (ou de magnésium).

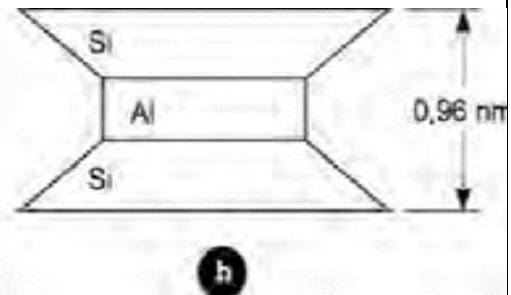
b) Feuilletts élémentaires

Les feuillets 1/1 formés d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (Fig. III. 3) : (kaolinite).

Les feuillets 2/1 formés d'une couche octaédrique entourée de deux couches tétraédriques (Fig. III. 4) : Illites, smectites, chlorite [36].



a) Fig. III. 3. Schéma du feuillet 1/1 [36].



b) Fig. III. 4. Schéma du feuillet 2/1[36].

c) Particules élémentaires

Les particules élémentaires sont constituées par un empilement de feuillets élémentaires.

d) Cristallite ou tactoïde

Les cristallites ou agrégats ou tactoïde sont composés de plusieurs particules.

e) Texture

Les cristallites s'organisent en unités morphologiques. On peut distinguer par exemple des structures floculées, bord –face et des structures dispersées face-face

III.3. Origine de la bentonite

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de Vienne (France) [37].

III.4. Gisements de bentonite en Algérie

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [38].

III.5. Structure et composition de la montmorillonite

La bentonite est une roche argileuse, friable, tendre et onctueuse au toucher, sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés (matière organique et oxydes des métaux) qui lui sont étroitement associés. Elle est blanche, grise ou légèrement jaune. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement. Elle est constituée, principalement, par un minéral argileux appelé montmorillonite dont la structure est schématisé par la figure III.5 [37].

Les montmorillonites sont des phyllosilicates de formule de base : $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, plus riche en silice que la kaolinite. L'adsorption d'eau et la fixation de cations sont donc très marquées. La montmorillonite fait partie des smectites, correspondant à un feuillet à 3 couches :

tétraédrique-octaédrique-tétraédrique (2:1) d'épaisseur 9.6 \AA à 10 \AA avec des substitutions au sein de la couche octaédrique où Al^{3+} est remplacé par Mg^{2+} . La capacité d'échange cationique (CEC) élevée varie de 100 à 130 meq/100g d'argile calcinée à 900°C .

L'une des argiles la plus connue de cette famille est la terre décolorante, cette argile n'est jamais pure à l'état naturel mais accompagnée d'impuretés minérales (quartz, muscovite, calcite...), des minerais au moins 75% de cette argile porte l'appellation commerciale de bentonite [39].

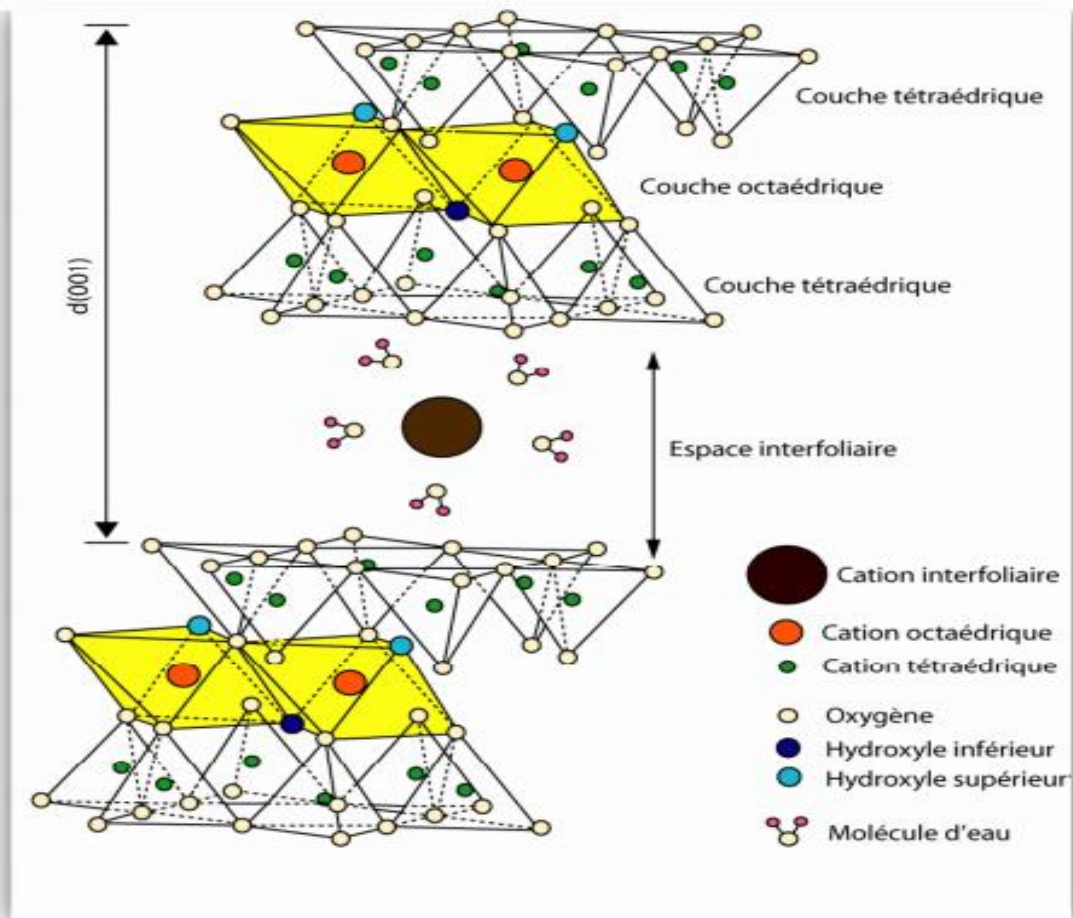


Figure III.5. Structure d'une montmorillonite [1].

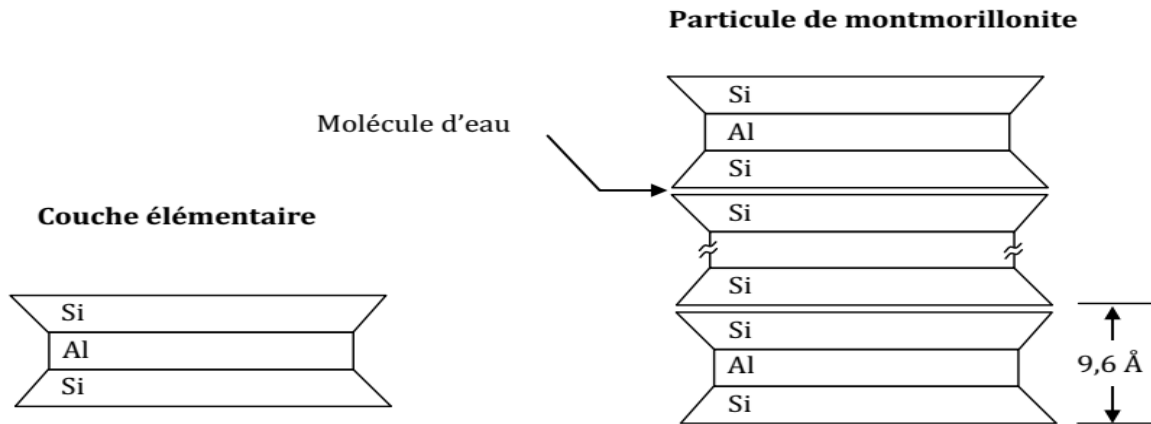


Figure III.6. Schéma de la particule de montmorillonite [40].

III.6. Propriétés de la montmorillonite

Les substitutions isomorphiques dans la partie cristalline de la montmorillonite sont à l'origine de la charge négative à la surface des feuillets. Cette charge négative, appelée charge permanente, permet à la montmorillonite d'échanger des cations (capacité d'échange cationique, CEC) et d'adsorber des molécules d'eau (capacité de gonflement).

La montmorillonite a plusieurs autres caractéristiques intéressantes qui peuvent être résumées par sa grande surface spécifique, son coût modéré et son état colloïdal [41].

III.6.1. Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique de la montmorillonite est sa force à échanger des cations par d'autres, présents dans une solution. Marshall en 1935 a montré l'importance de la structure réticulaire de la montmorillonite dans sa capacité d'échanges. Dans les pyrophyllites, les unités réticulaires sont simplement empilées les unes sur les autres et il n'y a pas de possibilité d'échange. Par contre, lorsque ces unités sont séparées par des espaces plus ou moins larges contenant de l'eau et des cations échangeables, le phénomène devient possible (figure III.7). La capacité d'adsorption de la surface de la montmorillonite dépend largement des dimensions des particules, des liaisons rompues et des défauts présents. Cette capacité augmente avec la diminution de la grandeur des particules. La capacité d'échange interne est plus intéressante parce qu'elle reflète le déficit de charge dans la structure des feuillets et la capacité d'adsorption des argiles. La capacité d'échange est la somme du nombre d'ions absorbés entre les feuillets de la structure de l'argile et ceux adsorbés sur la surface externe.

On caractérise alors chaque phyllosilicates par sa capacité d'échange cationique (CEC). On appelle capacité d'échange d'une argile, la quantité de cations que peut retenir sur son

complexe absorbant à un pH donné. Ces cations sont les suivants : Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Al^{3+} , H^+ . Il existe également une capacité d'échange anionique.

Cette capacité se trouve typiquement dans un intervalle de 70 à 160 meq/100 g. Elle permet, étant donné la grande surface de la montmorillonite, de fixer très efficacement les cations des métaux lourds, des cations organiques et quelques hydrocarbures [41].

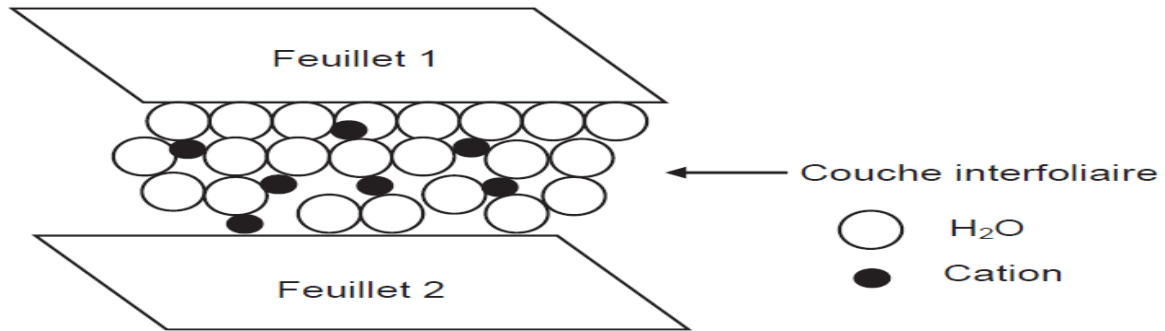


Figure.III.7. Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations Interfoliaire hydratés [42].

III.6.2. Surface spécifique

Les argiles sont composées de la surface externe comprise entre les particules et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire. L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé [43].

Les montmorillonites possèdent : une surface spécifique très importante couplée à une très grande anisotropie. Ceci implique la modification chimique de la montmorillonite afin de changer son caractère hydrophile en caractère organophile. Cette modification est facilitée par l'aptitude au gonflement des montmorillonites.

III.6.3. Gonflement : Interactions montmorillonite-eau

L'une des propriétés la plus remarquable de la bentonite est sa faculté de se gonfler considérablement dans l'eau pour former des masses visqueuses et gélatineuses. Pour qu'une argile soit vraiment une bentonite au sens commercial du terme, elle doit gonfler au moins cinq fois l'équivalent de son volume au contact de l'eau. Il est admis que le gonflement des montmorillonites est principalement dû au fait que l'absorption de l'eau par la structure de la molécule s'effectue entre les feuillets qui s'écartent les uns des autres. L'adsorption de l'eau est une réaction exothermique qui implique la formation de liaisons d'hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements hydroxyles de la montmorillonite et l'hydratation des

cations échangeables. Le gonflement de la montmorillonite est un processus réversible. Autrement dit, la montmorillonite peut être séchée et gonflée à nouveau autant de fois que l'on voudra sans que ses propriétés soient modifiées, pourvu que l'eau utilisée soit pure et que le séchage n'ait pas été fait à une température élevée.

Les particules sont plus ou moins épaisses, selon la nature du cation compensateur et les propriétés physico-chimiques de la bentonite [44].

En effet, deux types de gonflement peuvent se produire au sein des matériaux argileux :

- Le gonflement interfoliaire,
- Le gonflement inter particulaire.

III.7.Types de bentonite

On distingue trois types de bentonites par rapport à leur pouvoir de rétention de molécules organiques, qui sont [45]:

- Bentonite sodique naturelle
- Bentonite calcique naturelle
- Bentonite activée

III.7.1. Bentonite naturelle

En fonction de la nature du cation échangeable présent, il existe à l'état naturel deux types de bentonites :

- Les bentonites sodiques, où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption.
- Les bentonites calciques, où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques.

Ces deux types de bentonites, éventuellement après un séchage à 80-90 °C, sont simplement broyés avant leur commercialisation [45].

III.7.2. Bentonite activée

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des bentonites calciques, ces dernières sont le plus souvent activées par du carbonate de sodium puis séchées et broyées ; on obtient ainsi des bentonites calciques activées dont les propriétés sont égales ou supérieures à celles des bentonites sodiques. Les propriétés de ces bentonites ainsi activées ou permutées sont moins stables dans le temps (3 à 18 mois) et dépendent de l'activation et des taux de magnésium, calcium et sodium. Ces différents types de bentonites se présentent sous forme de poudre ou

de granulés sphériques ou cylindriques. Elles ont des couleurs très variables allant du blanc pour les produits les plus purs au gris, beige ou vert pour les autres [45].

III.8. Avantages de bentonite

- + Non toxique.
- + Dilution rapide et efficace dans de l'eau claire et saline.
- + Stable durant le forage.
- + Recyclable.
- + Naturellement biodégradable (un stabilisateur peut être rajouté pour retarder la biodégradation). Peut être détruit chimiquement avec de l'hypochlorite de calcium.
- + Faible coût de mise au rebut [46].

III.9. Utilisation de la bentonite :

La bentonite a de nombreuses applications, parmi eux :

- Des applications de génie civil, est employée traditionnellement comme : agent thixotropique, de soutien et de lubrifiant dans des murs.
- Les propriétés de l'adsorption/absorption de la bentonite sont très utiles pour la purification d'eau usagée. Les directives environnementales communes recommandent les bas sols de perméabilité, qui naturellement devraient contenir la bentonite, en tant qu'un matériel de cachetage dans la construction et de réadaptation des remblais pour assurer la protection des eaux souterraines contre les polluants.
- Comme constituant de boue pour le forage de puits d'eau et de pétrole.
- En médecine, la bentonite est employée comme : antidote dans l'empoisonnement de métal lourd.
- Les catalyseurs chimiques modifiés d'argile trouvent des applications dans diverse fonctions où la catalyse acide est un mécanisme principal. De plus et en particulier, ils sont utilisés dans les processus d'alkylation pour produire des additifs de carburant
- Les bentonites fixent certaines protéines instables et permettent ainsi leur élimination.
- Les bentonites sont capables de fixer de la matière colorante [42].

III.10. Utilisation d'argile modifiée à l'adsorption des contaminants

III.10.1. Argile

L'argile a été directement utilisée pour l'adsorption de divers contaminants, particulièrement les colorants. Wei et al. [47] ont montré que l'efficacité d'élimination du cristal violet peut être supérieure à 99% lorsque la quantité adsorbée du cristal violet était dessous de la capacité d'échange cationique (CEC) de la montmorillonite, et la quantité adsorbée maximale a atteint 1.87 fois la CEC de Mt. Krishna et al. [48] ont montré que la capacité d'adsorption du colorant cationique Rhodamine B, de la montmorillonite est huit fois plus élevée que celle de la kaolinite. Gautam et al. [49] ont étudié l'adsorption du cristal violet sur la montmorillonite K10 brute et traitée par un acide. Les résultats ont montré que l'équilibre est atteint à 180 min avec une capacité d'adsorption de 370.37 mg/g, tandis que la montmorillonite K10 traité par acide 0.25 M et 0.50 M ont eu des capacités de 384.62 et 400.0 mg/g, respectivement, à 303 K. Différents types d'argiles ont été utilisés pour l'adsorption de divers colorants, notamment : palygorskite [50], kaolinite [51] et montmorillonite [52, 53].

Les avantages d'utiliser l'argile dans l'adsorption des polluants sont évidents : faible cout, efficacité élevée et inoffensive pour l'environnement. En outre, avec des espaces interfoliaires extensibles, l'argile est adaptée à l'adsorption de plusieurs molécules organiques.

III.10.2. Organo-argileux

Les modificateurs organiques peuvent altérer la structure de la surface et l'environnement des minéraux argileux, ce qui peut améliorer l'affinité des matériaux résultants (organo-argileux) vers les contaminants organiques, particulièrement.

Les modificateurs organiques les plus souvent utilisés sont généralement des tensioactifs : bromure de cétyltriméthylammonium, bromure de dodécyltriméthylammonium, bromure d'hexadécyltriméthylammonium, bromure de didodécyldiméthylammonium et bromure de tétradécyltriméthylammonium [54-56].

La co-adsorption de différents types de contaminants organiques et inorganiques par des adsorbants organo-montmorillonite a été étudiée. L'argile modifiée par le tensioactif dodécyl sulfobétaine (Mt-SB12) montrait une affinité et une sélectivité relativement plus élevées par rapport au bleu de méthylène que le Cu^{2+} en système simple et binaire [57]. L'élimination du phénol et Cu^{2+} a été aussi étudiée. Les résultats obtenus montraient que la capacité d'adsorption du C16-Mt vers le phénol était plus grande que celle du Z16-Mt, tandis que les

capacités d'adsorption des deux adsorbants vers Cu^{2+} étaient dans l'ordre décroissant suivant : Z16-Mt > C16-Mt [58].

Tableau III. 2. Adsorption de divers colorants par les argiles modifiées.

Adsorbant	Adsorbat	Capacité d'adsorption (mg/g)	Concentration initiale (mg/L)	t(min)	Référence
KSF-DP	Bleu remazol brilliant R	38.99	100	60	[59]
CMC/OMMT	Rouge congo	171.37	800	360	[60]
T-bent 4I^{10} FeAl ₉ -bent	Rouge Congo	681 694 470	69.669	20	[61]
2.0 CEC-DDTMA 2.0 CEC-HDTMA 2.0 CEC-DDDMA	Bisphénol A	14.486 18.746 28.746	100	20	[62]
ADBAC/Mt CPCM/Mt	Rouge réactif 120	227.3 243.09	30	120	[63]
C ₃ H ₁	vert brillant	80	50	15	[64]
	violet d'éthyle	40	50	15	
	rouge allura AC	60	70	60	
C ₂ CB ₁	vert brillant	85	50	15	[64]
	violet d'éthyle	40	50	15	
	rouge allura AC	60	70	60	
C ₂ S ₁	vert brillant	75	50	15	[64]
	violet d'éthyle	35	50	15	
	rouge allura AC	55	70	80	

L'adsorption de divers colorants par les adsorbants organo-argileux a également été étudié largement, notamment le bleu remazol brilliant R [59], rouge congo [60, 61], bisphénol A [62], rouge réactif 120 [63], vert brillant, violet d'éthyle et rouge allura AC [64].

Le tableau III.2 donne les différents types d'argiles modifiées utilisés pour la rétention de divers colorants. Les argiles modifiées ont été préparées en réagissant l'argile avec différents tensioactifs dans des conditions définies. La vitesse d'adsorption des colorants sur les adsorbants était rapide, ceci est conclu d'après les valeurs de temps de contact données dans le tableau. Les capacités d'adsorption dépendent de plusieurs facteurs tel que : le temps de contact et la concentration initiale du colorant, et montrent que les argiles modifiées sont très efficaces pour l'élimination des différents colorants.

III.10.3. Inorgano-argileux

Les modificateurs inorganiques (exp : oxydes) ont été chargés sur la montmorillonite pour synthétiser divers matériaux (inorgano-argileux) qui peuvent être utilisés comme adsorbants. Parmi les différents modificateurs inorganiques, les polycations hydroxymétalliques ont été le plus souvent utilisés pour modifier la montmorillonite, et les caractéristiques adsorptives d'inorgano-argileux résultant vers divers contaminants ont été les plus concernées.

Jusqu'à présent, une variété de polycations hydroxymétalliques ont été utilisées pour synthétiser les hydroxydes de montmorillonite, exp : hydroxyde d'aluminium, de fer, de zirconium, de titane et hydroxyde de chrome. En outre, de nombreuses études ont également utilisé plus d'un métal pour préparer les cations hydroxymétalliques, exp : hydroxyde d'aluminium/de fer, hydroxyde d'aluminium/de zirconium, et hydroxyde d'aluminium/ de fer/de cuivre, dans le but d'améliorer des propriétés physicochimiques des hydroxydes de montmorillonite (exp: surface spécifique, capacité d'adsorption).

Hou et al. [65] ont découvert que montmorillonite/hydroxyde de fer pouvait plus efficacement adsorber la Rhodamine B que montmorillonite, avec un pH de solution optimale de 5. Pratyaporn et al. [66] ont préparé des montmorillonites à piliers d'aluminium (Al-MMT) par deux méthodes : intercalation conventionnelle (Al-MMT-conventionnelle) et intercalation assistée par ultrasons (Al-MMT-ultrason) et les testés à l'adsorption du colorant jaune basique 1. Les capacités d'adsorption les plus élevées étaient respectivement d'environ 95 et 81 mg/g pour Al-MMT-ultrason et Al-MMT-conventionnelle, respectivement, en utilisant une concentration initiale de colorant de 2000 mg/L. Hao et al. [67] ont montré que la capacité de Mt- hydroxyaluminium dans l'adsorption des trois colorants était dans l'ordre : vert basique N, Fuchsin basique N et bleu turquoise A. L'adsorption du bleu de méthylène sur la montmorillonite modifiée par l'oxyde de fer a également été étudiée largement [68 -72].

Des adsorbants à base de bentonite modifiée par l'hydroxyde de fer et de magnésium [72], et de bentonite modifiée par l'oxyde de titane et de tungstène [73] ont été aussi utilisés pour l'adsorption de bleu de méthylène. Chinoune et al. [74] ont montré que le maximum d'adsorption des colorants réactifs : Bleu Procion HP (PB) et bleu Remazol brilliant R (RB) était de 98.2% et 87.8%, respectivement, en utilisant une bentonite modifiée par l'hydroxyde de magnésium comme adsorbant.

III.10.4. Inorgano–organo-argileux

Les adsorbants inorgano–organo-argileux (IOA) ont été synthétisés dans le but de développer des adsorbants multifonctionnels pour les contaminants organiques et inorganiques. Plusieurs études synthétisent IOMt dans le but d'améliorer la capacité d'adsorption des contaminants organiques [75-77].

Bouberka et al. [78] ont constaté que l'IOMt synthétisé en modifiant hydroxyaluminium/Mt et hydroxyde de chrome/Mt par l'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA) a eu une meilleure capacité que l'Hydroxyde/Mt correspondant dans l'adsorption du colorant acide Jaune Supranol 4GL. Li et al. [79] ont montré que l'hydroxyaluminium/Mt modifié par HDTMA et hydroxyde de fer/Mt avait une meilleure capacité d'adsorption de l'herbicide anionique 2,4-D, tandis que la capacité d'adsorption de l'herbicide non ionique acetochlor était plus faible, comparativement au HDTMA-Mt. Les auteurs ont suggéré qu'en plus des interactions de van der Waals avec les cations organiques, les interactions spécifiques avec les polycations hydroxymétalliques ont également contribué à l'adsorption de 2,4-D sur IOMt, ce qui a donc conduit à une adsorption efficace du 2,4-D, alors que pour l'adsorption de acetochlor non ionique, les interactions spécifiques avec les polycations hydroxymétalliques devraient être beaucoup plus faibles. Zermane et al. [80] ont montré que Mt-hydroxyde de fer modifié par HDTMA pouvait adsorber simultanément le colorant jaune basique 28 et le 4-nitrophenol, et que la présence de jaune basique 28 améliorait l'adsorption de 4-nitrophenol. Hu et al. [81] ont également montré que l'IOMt synthétisé en utilisant hydroxyaluminium-Mt modifié par HDTMA avait une capacité similaire à celle de HDTMA-Mt dans l'adsorption de para-nitrochlorobenzène. Suramya et al. [82] ont montré que la quantité adsorbée maximale du bisphenol-A sur Mt modifiée par l'hydroxyde d'aluminium et l'octadécyltriméthylammonium (ODTMA) a atteint 109.89 mg /g.

CONCLUSION GENERALE

Avec le développement industriel, les problèmes de pollution de l'eau ont pris un tour d'abord régional puis continental et désormais, maintenant, il est mondial. Une grande quantité d'eau est polluée par les usages industriels, agricoles ou encore domestiques. L'industrie utilise de grandes quantités d'eau mais le principal problème tient à ce que la majeure partie de cette eau retourne à la nature, polluée car chargée de déchets, de produits chimiques et de métaux lourds.

L'un des importants polluants, ce sont les colorants, une fois ils dissolvent dans l'eau, ils seront parfois difficiles à traiter car les colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradé, donc peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement, donc il est nécessaire de limiter la plus possible ces polluants en mettant en place une moyenne de traitement adaptée comme une unité de décoloration.

La technique d'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants, très efficace et simple dans son utilisation. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'utilisation des argiles dans le domaine de l'adsorption des polluants se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent par modification et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires.

Les minéraux argileux peuvent être modifiés afin d'améliorer leurs propriétés adsorbantes. La modification des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques et des tensioactifs dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L. Bouna, «Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO_2 en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux », thèse de doctorat, université de Toulouse, 2012.
- [2] Y. Bentahar, «Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : Application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse », thèse de Doctorat, université de Nice-Sophia Antipolis - UFR sciences école doctorale de sciences fondamentales et appliquées, 2016.
- [3] X. Dai, S. Zhang, G. Waterhouse, H. Fan, S. Ai, «Recyclable polyvinyl alcohol sponge containing flower-like layered double hydroxide microspheres for efficient removal of As(V) anions and anionic dyes from water », Journal of hazardous materials, 2018.
- [4] F. Zahaf, «Etude structurale des argiles modifiées appliquées à l'adsorption des polluants », thèse de doctorat, Université Mustapha Stambouli de Mascara, 2017.
- [5] M. Madani, «Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite) », mémoire de master, université Mohamed Khaider – Biskra, 2014.
- [6] D. Gaujous. « La Pollution Du Milieu Aquatique ». Edition. Tec & Doc. Paris 1995.
- [7] K. Slimani, « Application de l'électro flottation- electrocoagulation pour l'élimination d'un colorant textile cas du Bleu d'Indanthrène RS », mémoire de Master, Université A. Mira-Bejaia, 2014.
- [8] Degrémont Memento, « Technique de l'eau », huitième édition, Degrémont, France, 1978.
- [9] H. Djalal, M. Rigail, L. Boyer, « Les effluents industriels et leur traitement. Management avenir », 275-288, 6, 2008.
- [10] S. Hammami, « Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels », thèse de doctorat, université de Paris-Est, 2008.

- [11] A. Dbik, N. El Messaoudi, A. Lacherai, « Valorisation of wood dates stones of a variety of palm tree of Tinghir region (Morocco): Application to eliminate Methylene Blue), J. Mater. Environ. Sci, 2510-2514, 5, 2014.
- [12] M. Bouhelassa, «Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif», journal article, université Mentouri – Constantine, 2019.
- [13] N. Abidi, «Interaction argiles naturelles-effluents teinturiers-Influence des propriétés de surfaces des argiles et mécanisme d'adsorption des colorants», thèse de doctorat, Université de Straroubrg, 2015.
- [14]L. Rahmi, «2-Hydroxy Arylaldéhyde dans la synthèse de colorants azoïques », mémoire de master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2017.
- [15] F. Hellal ; «Etude de la dégradation photocatalytique des colorants organiques par des catalyseurs », mémoire de master, Université Akli Mohand Oulhadj – Bouira, 2018.
- [16] N. Barka, « Elimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO₂ supporté », thèse de doctorat- Agadir, 2008.
- [17] A. Khedda, K. Maziri, «Etude de la cinétique et isotherme d'adsorption de Bleu de Méthylène sur les nanotubes d'halloysites », mémoire de Master, université Djilali Bounaama de Khemis-Miliana, 2019.
- [18] I. Bouaziz Karime, «Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation electrochimique », thèse de doctorat, université de Toulouse 3- Paul Sabatier, 2014.
- [19] T. Daoud, « Biosorption simultanée du plomb et du fer sur une biomasse morte : La Streptomyces Rimosus », Ecole nationale polytechnique – Alger, 2007.
- [20] A. Khalfaoui, « Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels : Application aux peaux d'orange et de Banane », thèse de Doctorat, Université Mentouri -Constantine, Algérie, 2012.
- [21] H. Mansour, O. Boughzala, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati, « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des

méthodes de traitement », Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 209-238, 24 (3), 2011.

[22] N. Krou, « Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques », thèse de doctorat, université de Toulouse, 2010.

[23] N. Bouanimba, « Etude comparative de la dégradation photochimique et photo catalytique de quatre colorants : Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photo catalytique de TiO_2 », thèse de doctorat, Université de Constantine 1, 2014.

[24] B. Benguela, « Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution », thèse de doctorat, université de Tlemcen-Algérie, 2009.

[25] I.I. Salame, T. J. Bandosz, « Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons », Journal of colloid and interface science, 264,307-312, 2003.

[26] F. Nedjmaoui, « Etude de l'élimination de Bleu Maxillon Grl par la montmorillonite sodique », mémoire d'ingénieur d'état, Centre universitaire de Khemis-Miliana, 2012.

[27] A. Khedda, K. Maziri, « Etude de la cinétique et isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur les nanotubes d'halloysites », mémoire de master, Université Djilali Bounaama de Khemis-Miliana, 2019.

[28] G. Guesmia, « Adsorption des colorants (Bleu de méthylène et Chrome III) sur la bentonite », mémoire de Master, Université Mohamed Khider- Biskra, 2015.

[29] F. Zermane, « Développement de nouveaux matériaux pur la dépollution combinée d'influent contenant des métaux dans une matrice organique », thèse de doctorat, université de Blida, 2010.

[30] C. Meziti, « Régénération et réutilisation d'un déchet provenant de la raffinerie d'huile », mémoire de magister, Université, Abderrahmane mira de Bejaia (2009).

[31] S. Cailleres, S. Henin, M. Rautureau, « Les argiles », Edition SEPTIMAPari (1989).

[32] S. Cailleres, S. Henin, M. Rautureau, « Minéralogie des argiles : structure et propriétés physico-chimiques Tome I », Edition Masson et INRA Paris (1982).

- [33] D. Drouiche, « Adsorption des acides humiques par une bentonite algérienne modifiée », mémoire de fin d'étude, Université de Blida- Algérie, 1996.
- [34] C. Ayrat, « Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif », thèse de doctorat, Université de Toulouse- France, 2009.
- [35] A. Belhaine, « Synthèse de nouveaux matériaux silicatés pour la dépollution des eaux », thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2017.
- [36] B. Abdelaali, «Préparation et caractérisation d'argile modifiée-Application à l'adsorption de colorants », mémoire de master, Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen, 2018.
- [37] I. Belbachir, «Modification de la bentonite de maghnia et applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds », université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen, thèse de doctorat, 2018.
- [38] A. Khenifa, « Elaboration de matériaux à base d'argiles, caractérisation et application à l'élimination des polluants organiques », thèse de doctorat, université de Mohammed Boudiaf- Oran, 2010.
- [39] M. Boumelik, «Etude de l'adsorption d'un polluant sur des matériaux de la région de Bechar», mémoire de magister, université de Mohammed Boudiaf- Oran, 2016.
- [40] L. Mekki, « Comportement d'une argile expansive fortement sur consolidée », thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf - M'sila, 2018.
- [41] K. ghebrioua, H. Mouhoub, « Etude du phénomène de transfert de matière au cours du processus d'adsorption du bleu de méthylène sur une argile acidifié : modélisation par un plan fractionnaire », mémoire de master, Université abdelrahmane mira de bejaia, 2014.
- [42] F. Azzouz, « Contribution à l'étude de la stabilisation chimique de quelques argiles gonflantes de la région de Tlemcen», mémoire de magister, Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, 2006.
- [43] P. Bordes, « Nano biocomposites: étude de systèmes structures à base de Polyhydroxycanoates et montmorillonites», thèse de doctorat, université Louis Pasteur-Strasbourg, 2007.

- [44] N. Bougdah, « Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite », mémoire de magister, Université 20 Août 55-Skikda, 2007.
- [45] H. Messaoud, « Effet de la température sur la qualité de la bentonite et caractérisation physico-chimique par FTIR au niveau de la société BENTAL - unité de Mostaganem », mémoire de master, université Abdelhamid ibn Badis Mostaganem, 2014.
- [46] L. Maaza, « Adsorption des polluants quelques matériaux poreux et sur l'argile intercalée »; thèse de doctorat, Université Mustapha Stambouli Mascara, 2016.
- [47] J. Wei, R. Zhu, J. Zhu, F. Ge, P. Yuan, H. He, C. Ming, « Simultaneous sorption of crystal violet and 2-naphthol to bentonite with different CECs ». *J. Hazard. Mater.*, 166, 195–199, 2009.
- [48] G. B. Krishna, S.G. Susmita, K.S. Gautam, « Interactions of the dye, Rhodamine B with kaolinite and montmorillonite in water », *applied clay science*, 99, 7-17, 2014.
- [49] K.S. Gautam, S.G. Susmita, G.B. Krishna, « Adsorption of crystal violet on raw and acid-treated montmorillonite, K10, in aqueous suspension », *Journal of Environmental Management*, 171, 1-10, 2016.
- [50] D.Y. Lamia, B. Lala Setti, L.G. Alberto, « Adsorption of cationic methylene blue dye on an Algerian palygorskite ». *Applied Clay science*, 179, 105-145, 2019.
- [51] G.K. Sarma, S. Sen Gupta, K.G. Bhattacharyya, « Removal of hazardous basic dyes from aqueous solution by adsorption onto kaolinite and acid-treated kaolinite : kinetics, isotherm and mechanistic study ». *SN Applied Sciences*, 1 : 211, 2019.
- [52] R. El Houti, H. Ouachtak, A. El guerdaoui, A. Amedlous, E. Amaterz, R. Haounati, A. Ait Addi, F. Akbal, N. El Alem, M. labd Taha, « Cationic dyes adsorption by Na-Montmorillonite nano clay : Experimental study combined with a theoretical investigation using DFT-based descriptors and molecular dynamics simulations », *Journal of molecular liquids*, 290, 111-139, 2019.
- [53] F. Parisi, G. Lazzara, M. Merli, S. Milioto, F. Princivale, L. Sciascia, « simultaneous removal and recovery of metal ions and dyes from wastewater through montmorillonite clay mineral », *anomaterials*, 9, 1699, 2019.

- [54] L. Lu, M. Gao, Z. Gu, S. Yang, Y. Liu, « A comparative study and evaluation of sulfamethoxazole adsorption onto organo-montmorillonites », *Journal of Environmental Sciences*, 26, 2535 – 2545, 2014.
- [55] Y. Park, Z. Sun, G.A. Ayoko, R.L. Frost, « Removal of herbicides from aqueous solutions by modified forms of montmorillonite », *Journal of Colloid and Interface Science*, 415, 127–132, 2014.
- [56] H. Nourmoradi, M. Avazpour, N. Ghasemian, M. Heidaric, K. Moradnejadi, F. Khodarahmi, M. Javaheri, F. Mohammadi Moghadam, « Surfactant modified montmorillonite as a low cost adsorbent for 4-chlorophenol: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study », *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 59, 244–251, 2016.
- [57] H. Fan, L. Zhou, X. Jiang, Q. Huang, W. Lang, « Adsorption of Cu^{2+} and methylene blue on dodecyl sulfobetaine surfactant-modified montmorillonite », *Applied Clay Science*, 95, 150–158, 2014.
- [58] L. Ma, Q. Chen, J. Zhu, Y. Xi, H. He, R. Zhu, Q. Tao, G. A. Ayoko, « Adsorption of phenol and Cu(II) onto cationic and zwitterionic surfactant modified montmorillonite in single and binary systems », *Chemical Engineering Journal*, 283, 880–888, 2016.
- [59] M.F. Márcia, Silva, M. O. Michelle, C. A. Mirella, G. F. Maria, K.S. A. Ramon, C. S. F. Edson, « Adsorption of an industrial anionic dye by modified-KSF-montmorillonite: Evaluation of the kinetic, thermodynamic and equilibrium data », *Chemical Engineering Journal*, 203, 259–268, 2012.
- [60] M. M. Wang, L. Wang, « Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose/organic montmorillonite nanocomposites and its adsorption behavior for Congo Red dye », *Water Science and Engineering*, 6(3), 272-282, 2013.
- [61] A. Fadhila, G. Manai, S. Khelifi, M. Trabelsi-Ayadi, « Treatment of anionic dye aqueous solution using Ti, HDTMA and Al/Fe pillared bentonite. Essay to regenerate the adsorbent ». *Journal of Saudi Chemical Society*, 23, 294-306, 2019.
- [62] Y. Park, Z. Sun, G.A. Ayoko, R.L. Frost, « Bisphenol A sorption by organo-montmorillonite: Implications for the removal of organic contaminants from water », *Chemosphere*, 107, 249–256, 2014.

- [63] N. Mohammad Mahmoudi, A. Taghizadeh, M. Taghizadeh, M. Azimi, « Surface modified montmorillonite with cationic surfactants: preparation, characterization and dyes adsorption from aqueous solution ». *Journal of environmental chemical engineering*, 7, 103-243, 2019.
- [64] R. Ullah, F. J. Iftikhar, M. Ajmal, A. Shah, M.S. Akhter, H. Ullah, A.Waseem, « Modified clays as an efficient adsorbent for brilliant green, ethyl violet and Allura red dyes : kinetic and thermodynamic studies ». *Pol. J. Environ. Stud*, 3831-3839, 29 (5) 2020.
- [65] M. Hou, C. Ma, W. Zhang, X. Tang, Y. Fan, H. Wan, Removal of rhodamine B using iron-pillared bentonite, *J. Hazard. Mater*, 186, 1118–1123, 2011.
- [66] P. Tepmatee, P. Siriphannon, « Effect of preparation method on structure and adsorption capacity of aluminum pillared montmorillonite », *Materials Research Bulletin*, 48, 4856–4866, 2013.
- [67] Y. Hao, L. Yan, H. Yu, K. Yang, S. Yu, R. Shan, B. Du, « Comparative study on adsorption of basic and acid dyes by hydroxy-aluminum pillared bentonite ». *J. Mol. Liq*, 199, 202–207, 2014.
- [68] L. Cottet, C.A.P. Almeida, N. Naidek, M.F. Viante, M.C. Lopes, N.A. Debacher, « Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media », *Applied Clay Science*, 95, 25–31, 2014.
- [69] Z. Lou, Z. Zhou, W. Zhang, X. Zhang, X. Hu, P. Liu, H. Zhang, « Magnetized bentonite by Fe₃O₄ nanoparticles treated as adsorbent for methylene blue removal from aqueous solution: Synthesis, characterization, mechanism, kinetics and regeneration », *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 49, 199–205, 2015.
- [70] S. Kittappa, S. Pichiah, J. Rae Kim, Y. Yoon, S. A. Snyder, M. Jang, « Magnetised nanocomposite mesoporous silica and its application for effective removal of methylene blue from aqueous solution », *Separation and Purification Technology*, 153, 67–75, 2015.
- [71] J. Chang, J. Ma, Q. Ma, D. Zhang, N. Qiao, M. Hu, H. Ma, « Adsorption of methylene blue onto Fe₃O₄/activated montmorillonite nanocomposite », *Applied Clay Science*, 119, 132–140, 2015.

- [72] M.S. Randelovic, M.M. Purenovic, B.Z. Matovic, A.R. Zarubica, M.Z. Momcilovic, J.M. Purenovic, « Structural, textural and adsorption characteristics of bentonite-based composite », *Microporous and Mesoporous Materials*, 195, 67–74, 2014.
- [73] C. Yang, Y. Zhu, J. Wang, Z. Li, X. Su, C. Niu, « Hydrothermal synthesis of TiO₂–WO₃–bentonite composites: Conventional versus ultrasonic pretreatments and their adsorption of methylene blue », *Applied Clay Science*, 105–106, 243–251, 2015.
- [74] K. Chinoune, K. Bentaleb, Z. Bouberka, A. Nadim, U. Maschke, « Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by dirty bentonite », *Applied Clay Science*, 123, 64–75, 2016.
- [75] O. Bouras, M. Houari, H. Khalaf, « Using of surfactant modified Fe-pillared bentonite for the removal of pentachlorophenol from aqueous stream ». *Environ. Technol*, 22, 69–74, 2001.
- [76] O. Bouras, J.C. Bollinger, M. Baudu, H. Khalaf, « Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant modified pillared clays ». *Appl. Clay Sci*, 37, 240–250, 2007.
- [77] B. Cheknane, O. Bouras, M. Baudua, J.P. Basly, A. Cherguielaine, « Granular inorgano–organo pillared clays (GIOCs): preparation by wet granulation, characterization and application to the removal of a basic dye (BY28) from aqueous solutions », *Chem. Eng. J*, 158, 528–534, 2010.
- [78] Z. Bouberka, A. Khenifi, H. Ait Mahamed, B. Haddou, N. Belkaid, N. Bettahar, Z. Derriche, « Adsorption of Supranol Yellow 4 GL from aqueous solution by surfactant treated aluminum/chromium-intercalated bentonite », *J. Hazard. Mater*, 162, 378–385, 2009.
- [79] J. Li, Y. Li, J. Lu, Adsorption of herbicides 2,4-D and acetochlor on inorganic–organic bentonites, *Appl. Clay Sci*, 46, 314–318, 2009.
- [80] F. Zermane, O. Bouras, M. Baudu, J.P. Basly, « Cooperative coadsorption of 4-nitrophenol and basic yellow 28 dye onto an iron organo–inorgano pillared montmorillonite clay », *J. Colloid Interface Sci*, 350, 315–319, 2010.
- [81] B. Hu, H. Luo, H. Chen, T. Dong, « Adsorption of chromate and para nitrochlorobenzene on inorganic–organic montmorillonite », *Appl. Clay Sci*, 51, 198–201, 2011.

[82] S.I. Rathnayake, Y. Xi, R. L. Frost, G. A. Ayoko, « Environmental applications of inorganic–organic clays for recalcitrant organic pollutants removal: Bisphenol A », *Journal of Colloid and Interface Science*, 470, 183–195, 2016.