



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité: **Chimie Analytique**

Par :

M^{elle} MILOUDI Wissam Amina

Sur le thème

Etude de l'adsorption de colorants textiles (le bleu et le rouge Bezathren) par des bentonites activées.

Soutenue publiquement le 19 Juin 2018 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr ABDERRAHIM Omar
Mr MAKHOUKHI Benamar
Mme Rekkab-Amara Afaf

Professeur
Professeur
MCB

Université de Tlemcen
Université de Tlemcen
C.U de Maghnia

Président
Rapporteur
Examinatrice

*Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*



Dédicaces

Ce modeste travail est dédié à mes chers parents, ma mère Zoulikha (que dieu ait son âme) et mon père Ibrahim , qui m'ont toujours aidées par leurs sacrifices, leurs amour, leurs soutien et leurs prières tout au long de mes études. A mes frères, ma sœur, mon amie Sarra, mon fiancé Zakaria et à toute ma famille, et aussi à mes collègues à l'université.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) de l'Université Abou-bekr Belkaïd de Tlemcen.

Je tiens à remercier mon encadreur monsieur Makhouki Benamar professeur à l'université de Tlemcen pour les orientations, la confiance, la patience qui ont constitué un rapport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port. Qu'il trouve dans ce travail un hommage vivant à sa haute personnalité.

Je tiens à remercier très sincèrement monsieur Abderrahim Omar, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Mme Rekkab Afaf, MCB au centre universitaire de Maghnia pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant d'examiner ce travail et participer à ce jury.

Enfin, J'adresse mes remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------------	---

Partie théorique

Chapitre A : les argiles

1. Introduction.....	2
2. Définition des argiles.....	2
3. Les bentonites et leurs structures.....	2
4. Classification et les différents types des argiles.....	3
4.1. Classification selon la composition chimique.....	3
4.2. Classification selon la couleur	5
5. Les propriétés des argiles :	6

Chapitre B : les colorants

1. Introduction.....	7
2. Historique	7
3. Classification des colorants.....	7
3.1 Classification chimique.....	7
3.2 classification tinctorial.....	9
4. Elimination des colorants par les argiles.....	10

Chapitre C: L'adsorption

Introduction.....	11
1. Isotherme d'adsorption	11
1.1 Classification des isothermes d'adsorption.....	11
1.2 Cinétique d'adsorption	13
2. Thermodynamique d'adsorption.....	14
3. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	14

Partie expérimentale :

1. Préparation des adsorbants.....	16
1.1. Composition de la bentonite	16
1.2. Préparation de la bentonite.....	16
1.3. Activation acide des bentonites.....	17
1.4. Caractérisation des bentonites activées.....	17
2. Adsorption des colorants.....	20
2. 1. Colorant textile utilisé.....	21
2.2. Réalisation des adsorptions.....	21
3. Dosage des solutions.....	22

I. Application à l'adsorption du colorant Bleu.....23

1. Détermination de λ_{\max}	23
2. Vérification de la loi de Beer-Lambert.....	24
3. Adsorption du colorant par la bentonite sodique.....	24
3.1 Modélisation des isothermes d'adsorption pour la bentonite sodique.....	25
4. Adsorption du colorant par les bentonites activée.....	27
5. Modélisation des isothermes d'adsorption pour la Bt-HCl (10%).....	33
5.1 Modèle cinétique	33

5.2	Les isothermes d'adsorption.....	34
II.	Application à l'adsorption du colorant rouge de Bezathren	36
1.	Détermination de λ_{\max}	36
2.	Vérification de la loi de Beer-Lambert.....	36
3.	Adsorption du rouge par la Bt-Exo96 et la Bt-H ₂ SO ₄ (5mL)	37
	Conclusion générale.....	40
	Références.....	

Abréviations et symboles utilisés

Bt-Na⁺ : bentonite sodique

Bt-HCl(5%): bentonite modifiée par le HCl à 5% en acide

Bt-HCl(10%): bentonite modifiée par le HCl à 10% en acide

Bt-H₂SO₄ (5%): bentonite modifiée par le H₂SO₄ à 5% en acide

Bt-H₂SO₄ (10%): bentonite modifiée par le H₂SO₄ à 10% en acide

Mont : montmorillonite

EX096: Terre décolorante commerciale (Tonsil EX096 -Allemagne)

DRX : diffraction des rayons X

IRTF : infrarouge à transformée de Fourier

ATG : analyse thermique gravimétrique

BET : Brunauer, Emmett et Teller

Sp : surface spécifique

d_{hkl} : distance interfeuille (Å)

CEC : capacité d'échange cationique

PAF : Perte au feu

q_e : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

q_t : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g)

K₁ : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min⁻¹)

K₂ : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre (g.min/mg)

K_c : constante d'équilibre

ΔH : variation de l'Enthalpie (cal/mole)

ΔS : variation de l'Entropie (cal/mole K)

C₀ : Concentration initiale de l'adsorbât

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbât

R² : coefficient de corrélation

nm : nanomètre

Ø : diamètre

ppm : parties par million

v : nombre d'onde (cm⁻¹)

λ : longueur d'onde (nm)

T (%) : transmittance

Introduction générale

L'eau est l'élément principal dans la terre, représente plus de 73% de la surface terrestre, elle existe sous forme salée ou douce, cet élément est le premier responsable de la survie de tout les êtres vivants (animal et végétal).

Mais malheureusement c'est dernières années la terre en général et l'eau en particulier ont subi un phénomène très dangereux qui est la pollution. La pollution des sols et des eaux issue par des actions de l'homme volontaires ou accidentelles du rejet des produits chimiques venons de l'industriel comme les colorants, les composes du phénol et aussi des produits chimiques venons des agricoles comme les pesticides et les engrais.

Aujourd'hui, les composes aromatiques sont considérés comme des micropolluants cancérogènes, même s'ils existent sous forme de traces. Les effluents aqueux des industries textiles sont chargées aussi par des micropolluants organiques, par exemple pour perfectionner la teinture il faut utiliser un excès de colorant qui va entrainer une augmentation de concentration dans les eaux de rejet des ces polluants qui ont une faible biodégradabilité qui va amener un traitement biologique difficile.

Plusieurs techniques physiques (décantation) et chimiques (floculation et coagulation) ont été réalisés pour la purification des eaux, en plus d'une autre technique basée sur l'adsorption des micropolluants par le charbon actif qui est très efficace dans les opérations d'adsorption à cause de sa grande surface spécifique, mais point de vue économique le cout du charbon est important.

De nombreux travaux sur les argiles rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation texturales. A cause de leur grande performance dans l'adsorption, de nombreux laboratoires de recherche de différents horizons et de différentes spécialités se sont intéressés aux différentes méthodes de préparation des argiles et surtout leurs utilisations.

Le travail présenté dans ce manuscrit, s'inscrit dans ce cadre et a pour centre d'intérêt principal l'utilisation des bentonites de la région de Maghnia dans l'adsorption de colorants textiles en solutions aqueuses. Notre travail est articulé autour de deux parties :

- La première partie concerne la préparation de nouvelles bentonites modifiées par activation acide de la bentonite. Nous avons utilisé deux acides (HCl et H₂SO₄) à des pourcentages en acide différents pour activer les bentonites.
- Dans la deuxième partie, nous avons testé les nouvelles bentonites préparées dans l'adsorption de colorants textiles hydrosolubles (bleu-Bezathren et rouge-Bezathren).

Chapitre A : Les argiles

1. Introduction :

Le terme argile à deux origines l'une grecque, Argos, qui veut dire blanc, et l'autre latine Argilla argile se disait ardille puis devenu arzille puis arille pour finir par le mot argile qui est utilisé maintenant [1,2], c'est le matériau terrestre, naturel appliqué par l'homme dans plusieurs domaines, par exemple dans le brique, les tuiles, carrelages, produits pétroliers, porcelaine, poterie, additifs dans les détergents la peinture et les ciments.

Les silicates c'est une famille des minéraux argileux la plus importante, représente 97% de la croûte terrestre, qui se forment à partir des altérations physico-chimique des roches et ça dépend du climat, de la nature des roches et de la topographie du milieu [3]. Selon les recherches réalisées par CHAUVEL Armand et Monnier (1967), sur la signification générale de l'analyse granulométrique en pédologie, la structure de ces matériaux est en feuillet. On va s'intéresser dans ce travail d'une argile spécifique appelée bentonite.

2. Définition des argiles :

Le mot argile peut subir plusieurs définitions, c'est un assemblage des espèces minérales, une sorte de sols ou de roches sédimentaires, on peut aussi le définir comme une classe granulométrique [3]. Ce sont à la base des silicates, et leur structure est attribuée à ces matériaux. L'argile brute contient des particules essentielles dont leur diamètre est inférieure à 2 micromètres qui représentent des individus cristallin et ils sont responsables des plus importantes propriétés des argiles comme le gonflement, la plasticité, la surface spécifique, et l'adsorption des ions.

3. La bentonite et les structures des argiles :

La bentonite est une structure minérale constituée essentiellement de la montmorillonite elle est sous forme de poudre dans son état naturel, elle fait partie de la famille des smectites, la majorité des gisements de la bentonite sont hétérogènes, car elle est formée soit par des smectites interstratifiées avec la kaolinite ou l'illite ou d'autres imputés, soit mélangées. L'utilisation de la bentonite est vaste, elle est employée dans plusieurs domaines comme le génie civil, la fonderie laitière animale, adhésif, la cosmétique la pharmacie, les aliments de bétail, aussi elle est utilisée comme une géo-membrane bentonitique (une barrière étanche pour les déchets industriels et ménagers) et les déchets radioactifs pour stabiliser les boues de forages. Les argiles sont formées par un empilement des feuillets bidimensionnels silicatés, appelé phyllosilicates, ces feuillets sont

constituées par assemblage d'une ou deux couches tétraédriques de siliceux SiO_4 et une couche octaédrique avec l'atome central peut-être l'Aluminium, le fer, ou le magnésium [4].

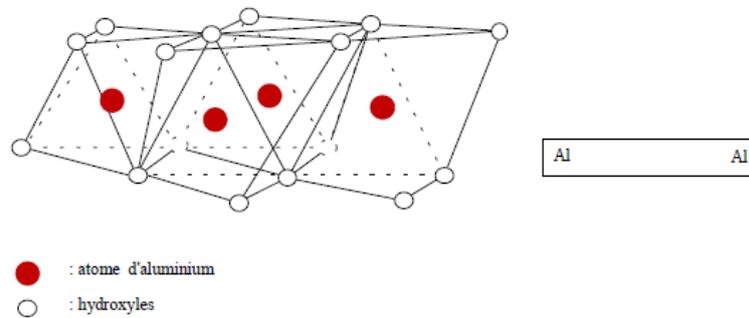


Fig. 1. Couche octaédrique

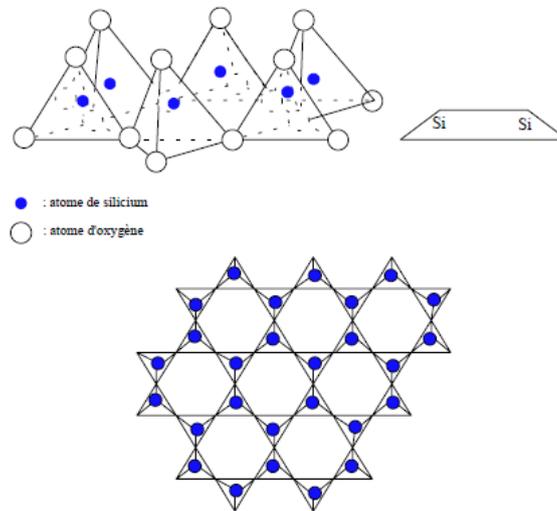


Fig. 2. Couche tétraédrique

4. Classification des argiles

Les argiles sont classées selon deux grandes classes, la classification selon la structure chimique et selon la couleur.

- Classification selon la structure chimique :

Les argiles font partie des silicates hydratés, se trouvent en deux états soit cristallisés (cas des argiles) soit amorphe. Elles sont classées selon leur feuillets soient continues ou discontinues, les feuillets continus possèdent une structure simple ou complexe (les feuillets se disposent selon deux ou plusieurs équidistances apparentes ou réelles). On distingue quatre types des minéraux selon le type de feuillet et son épaisseur [5] :

- **Minéraux à 7Å** : (1 : 1) \ (T : O)

Les feuillets sont formés d'une couche tétraédrique et une autre octaédrique dont l'épaisseur est de 7\AA , les kaolinites appartiennent à ce type des minéraux.

- Minéraux a 10\AA : (2 : 1) \ (T : O : T)

Les feuillets sont formés de deux couches tétraédriques et une couche octaédrique, l'épaisseur de ces minéraux est de 10\AA . Les smectites et la montmorillonite font parties de ce type.

- Minéraux de 14\AA : (2 : 1 : 1) ou T : O : T : 0

Ce type est formé de deux couches octaédriques et deux couches tétraédriques, ces minéraux composés par des couches succéder de type T : O : T, et une couche octaédrique non liée qui neutralise les charge portées par les feuillets, la famille qui appartienne a ce type est le chlorite.

- Minéraux interstratifiées :

Ils sont constitués par un empilement régulier ou irrégulier des minéraux différents, par exemple_: la saponite-chlorite, les micas-la montmorillonite.

On peut aussi les classer par nom des familles [4] :

- Kaolinite :

Le mot kaolinite vient du mot chinois Kao-Ling, c'est le site ou elle s'est découverte, c'est une argile blanche, destructible, contient l'alumine plus que la silice, elle est inerte chimiquement, elle est utilisée surtout dans la fabrication des papiers, des médicaments, et la porcelaine.

- Illite :

Le mot illite correspond a la région ou elle s'est découverte, Lilloise a l'États-Unis, elle est riche en fer et en calcium, ce minéral a un grand pouvoir d'absorption, et un faible pouvoir d'adsorption, elle est aussi trouvée dans la région de France, elle est utilisée surtout pour l'adsorption des déchets organiques et les micro-organismes [1].

- Chlorite :

Le mot chlorite désigne la couleur verte, vient du mot grec (chloros), il existe aussi du chlorite rouge, jaune et blanche, la particularité de cette famille c'est l'existence d'une couche d'hydroxyde de magnésium dans l'espace entre feuillets. Ils ont une structure pareille à celle des illites et les smectites.

- Vermiculite :

C'est une famille des argiles elle a une source volcanique, le pourcentage de magnésium est élevé dans ce minéral sa couleur varie de l'argent-or ou gris-brun, a l'état naturel, elle est brillante et plate. Elle est considérée comme un bon isolant thermique et phonique. Elle est produise par hydratation des minéraux basaltiques (le basalte est une roche magmatique volcanique).

- Les smectites :

C'est une famille des argiles qui rassemble des minéraux dont leurs capacités de piéger des molécules d'eau est grande comme par exemple : la montmorillonite la saponite, les beidellites a cause de cette propriété, ces argiles sont appelées des gonflantes, elles ont aussi plusieurs propriétés importantes, comme la capacité d'échange cationique par le phénomène de l'adsorption, elles ont une texture de type gel [6,7].

A) La Bentonite ou l'attapulgite :

La bentonite ou nommée aussi l'attapulgite par rapport a une région d'Attapulgis a Géorgie (l'États-Unis), elle s'est aussi trouvée en France et la Floride, comme la bentonite a un grand pouvoir d'adsorption, elle est utilisée dans la décoloration des huiles, et l'épuration des eaux.

B) La montmorillonite

Son nom découle d'une ville ou elle s'est découverte appelée Montmorillon dans la Vienne, elle est connue depuis certaines années, elle est généralement de couleur verte, on la trouve aussi bleuté, grise et blanche, elle est plus concentrée en silice, la potasse, le fer, la soude et en oxyde de magnésium. C'est l'argile la plus commune à la vente.

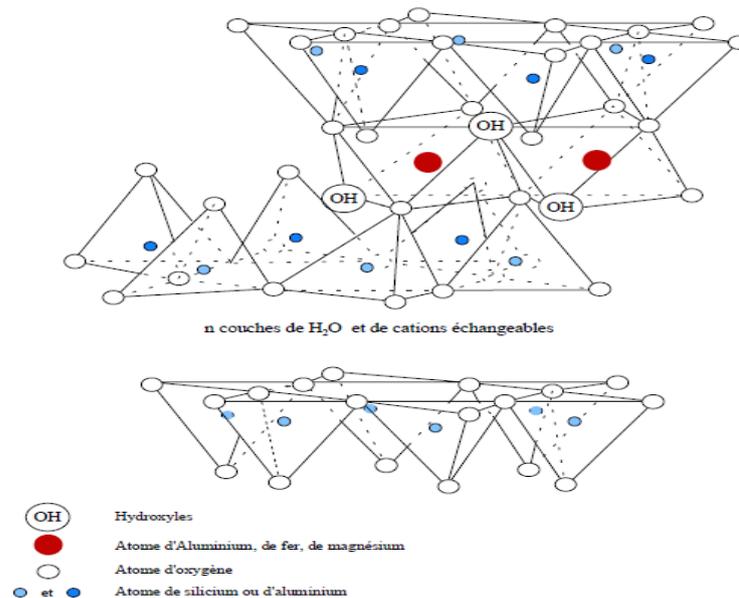


Fig. 3. Structure de la montmorillonite

❖ la classification par les couleurs :

On ne peut pas classer les argiles suivant la couleur parce qu'une couleur peut être attribué a plusieurs types des argiles par exemple la couleur verte est rencontrée chez les chlorites, la montmorillonite et l'illite. la concentration en oxyde de fer est responsable de la variété des couleurs existantes [2].

- L'argile verte : Comme la montmorillonite, et l'illite elles Possèdent une faible teneur en fer.

- Argile blanche : Cette argile ne possède aucune substance colorée comme les kaolinites et les smectites.

- Argile rouge : L'argile rouge est riche en oxyde de fer utilisée pour les peaux irritées.

- Argile rose : Cette argile n'est pas naturelle, c'est un mélange entre l'argile rouge et l'argile blanche.

- Argile jaune : C'est le cas des illites qui sont riches en oxyde de magnésium et de fer, elles sont appliquées dans le domaine de la cosmétique.

5. Les propriétés des argiles :

- L'adsorption et l'absorption :

C'est un phénomène de surface, dont la surface argileuse susceptible d'insérer des ions cationiques organique ou inorganique (cette propriété est détaillée dans le chapitre C d'adsorption) [8].

- La colloïdalite :

Une argile est dite colloïdale quand elle est mise en suspension, les particules sont assez divisées au point où on ne peut pas les observer.

- la capacité d'échange :

Les argiles ont une propriété très importante qui est l'échange, dont les atomes de valence peuvent être substitués par des atomes de valence inférieure qui va créer un déficit des charges positives ce problème va se régler par des cations qui existent dans le milieu (K^+ , Na^+ , Ca^+) [9].

- L'hydratation et le gonflement :

Cette propriété est due à la présence des molécules d'eau et des charges cationiques dans l'espace interlamillaire.

Chapitre B : Les colorants

1. Introduction :

Le rejet de l'industrie textile présente un vrai problème sur la pollution des eaux, dont l'aspect se diffère selon les niveaux de développement de chaque pays, cette industrie engendre des effluents textiles concentrés en colorants. L'impact de ces eaux à pH variable, et a une demande chimique en oxygène forte (DCO), est sévèrement ressenti par la faune et la flore, ou sont évacués ces rejets.

Un colorant peut être défini comme étant une substance colorée naturelle ou synthétique formée d'un colorant organique pur plus des aditifs et agent de coupage qui vont faciliter son utilisation, elle colore les supports sur lequel elle est appliquée, cette substance est utilisée pour la coloration des textiles, la peinture, les produits alimentaires, les vernis, etc. Les colorants ont une propriété d'adsorber une partie des rayonnements lumineux dans le visible (380 nm à 750nm) [10].

La couleur est donnée par la fraction de lumière non absorbée par le colorant.

2. Historiques :

Depuis l'existence d'humanité, les colorants employés dans pratiquement tous les domaines (la teinture, la peinture, le textile, et les vêtements). Les colorants sont des composés aromatiques découlent essentiellement des plantes tel que l'indigo. En 1856 l'industrie des colorants synthétiques était née quand le chimiste W.H.Perkin dans un essai de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique appelée mauve, après cette tentative d'autres colorants ont apparu sur le marché. Au 20^{ème} siècle selon Mansour et al. La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800.000 tonnes/an [11].

3. Classification des colorants :

3.1 classification chimique :

Le classement des colorants selon la classification chimique repose sur la structure de groupe chromophore :

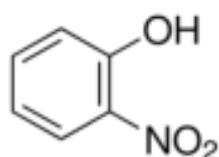
a) les colorants triphénylméthanes :

Ils se découlent du méthane, dont les atomes d'hydrogènes sont substitués par des groupements phényles portant au moins un atome d'azote ou d'oxygène en para avec le carbone méthanique, ces colorants constituent les hydrocarbures fondamentaux, exemple le vert de malachite.

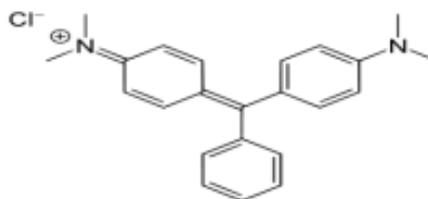
b) les colorants nitrés :

Ces colorants sont très en ceins et limités en nombre, à prix modéré, caractérisés dans leur structure par la présence du groupe nitro (-NO₂) en position ortho à un groupe électro-donneur (groupe

aminé ou hydroxyle), ces colorants ont un faible intérêt industriel, sont en général des complexes dérivés de nitrosophénole [12].



2-Nitrophénol



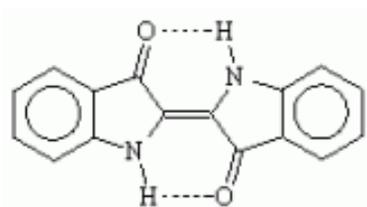
Vert de malachite

c) colorants phtalocyanines :

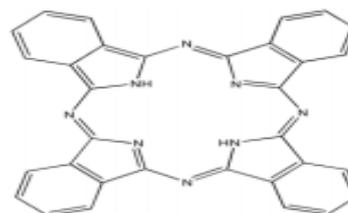
Ils sont constitués d'un atome de métal et de quatre groupes phtalimides, elles sont de couleur verte turquoise [12].

d) les colorants indigoides :

Ils sont appelés aussi colorants de pigment de cuve, utilisés en produits pharmaceutique, dans le textile et dans la diagnostique médecine [13].



Indigo



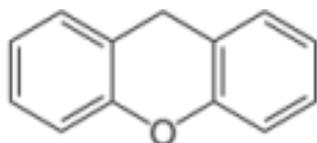
Phtalocyanine

e) les colorants xanthines :

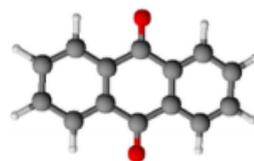
Ils sont caractérisés par une intense fluorescence, peu utilisée en teinture, appliquées en textile, produits pharmaceutiques, colorants alimentaires [14,15].

f) colorants anthraquinoniques :

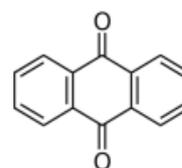
Ce sont les colorants les plus utilisées après les azoïques, représentent environ 25% du marché des colorants textiles, caractérisés par le groupement hydroxyle [16].



Xanthène



Groupement chromophore C=O



Anthraquinone

3-2. Classification tinctoriale

Le teinturier est renseigné sur l'affinité pour les diverses fibres, solubilité du colorant dans le bain de teinture, et sa nature de fixation. Selon la liaison colorant/substrat (ionique, hydrogène, Van der Waals ou covalent) on distingue plusieurs catégories définies cette fois par les auxochromes [16].

a. Les colorants acides ou anioniques

Ce type est soluble dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates,

La fonction acide est la fonction responsable de la solubilité, elle facilite l'ionisation de la molécule de colorant au sien du solvant.

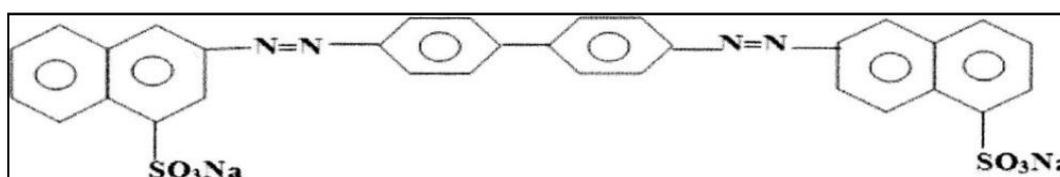


Fig. 4. Formule développée du rouge Congo

b. Les colorants basiques ou cationiques

Ils ont une bonne affinité dans l'eau car ils sont des sels d'amines organiques. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres [17].

c. Les colorants développés ou azoïques insolubles

Le support textile est imprégné d'une solution de naphthol. Les précurseurs de la molécule qui sont suffisamment petits afin de diffuser dans les pores et les fibres sont par la suite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de diazotation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque [17].

d. Les colorants de cuve

Ce sont des colorants insolubles dans l'eau, ils donnent son produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau (leuco-dérivé) qui représente une affinité pour quelques fibres textiles (le coton, le lin, la laine). Par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre.

Les colorants de cuve appartiennent aux anthraquinones et à celle des indigoïdes [18]. Certains colorants de cuve appartiennent aux pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière [19].

e. Les colorants réactifs

Ils contiennent des groupes chromophores issus des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. Leurs appellation issue à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triaziniques ou vinylsulfones assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres [20].

f. Les colorants directs

Ils ont des caractères anioniques ($R-SO_3Na$) ; solubles dans l'eau et appliqués en solution aqueuse. Parmi ces colorants ceux qui sont les moins stables à la lumière sont appliqués à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [20].

g. Les colorants à mordant

Les colorants à mordants ont généralement un ligand fonctionnel susceptible de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, ou de fer afin de donner différents complexes colorés avec le textile.

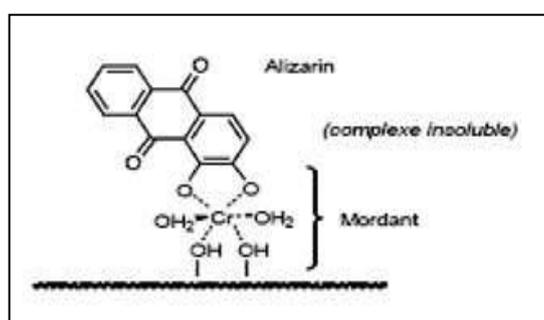


Fig. 5. Comportement du colorant direct en présence des fibres

h. Les colorants dispersés

Les colorant dispersés sont utilisés sous forme d'une fine dispersée ans le bain e teinture, ils sont très peu solubles dans l'eau. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [17].

4. Elimination des colorants textiles par les Argiles

Les secteurs industriels déchargés dans la nature de très grandes quantités d'effluents aqueux colorés (textile, papier, lessive, plastique et peintures, etc) [21]. Des dégâts sévères sur la vie humaine et aquatique ont été causés par Le versement de ces eaux colorées non traitée directement dans la nature car ces colorants sont dans leurs majorités toxiques et ils libèrent des amines aromatiques cancérigènes. Pour cela, plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques ont été utilisées. Cependant, ces méthodes présentent quelques inconvénients par exemple le coût élevé du procédé. Donc, plusieurs recherches sont alors dirigées vers des méthodes de faible coût utilisant les matériaux et des déchets agricoles comme adsorbants qui vont offrir des avantages considérables par rapport aux méthodes traditionnelles du point de vue de l'environnement [22-25].

Chapitre C : L'adsorption

Introduction :

L'adsorption est une méthode de traitement utilisé pour éliminer des composés toxiques de notre environnement, elle est utilisée surtout dans le traitement des eaux et l'air, elle consiste à accumuler des substances à l'interface entre deux phases, dont l'adsorbat (liquide ou gaz) se fixe dans la surface de l'adsorbant (solide), ce procédé dépend de la taille et la géométrie des pores, aussi du nombre et de la nature des sites actifs à la surface des adsorbants, donc ça structure microporeuse leur confère une grande surface active par unité de masse. Les solides utilisés dans ce phénomène sont soit de nature organique (végétale ou animale) soit de nature minérale (leur but est d'augmenter la porosité), Les adsorbants les plus utilisés dans l'industrie sont : l'argile ; le charbon ; le gel de silice le tamis moléculaire [26].

1. L'isotherme d'adsorption

Les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même façon. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. À une température constante, les courbes de ces isothermes d'adsorption expriment la relation à l'équilibre entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné.

1.1. Classification des isothermes d'adsorption

On distingue quatre classes principales des isothermes d'adsorption [27] :

- **S** (Sigmoide) **L** (Langmuir) **H** (Haute affinité) **C** (partition Constante).

La figure 6 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

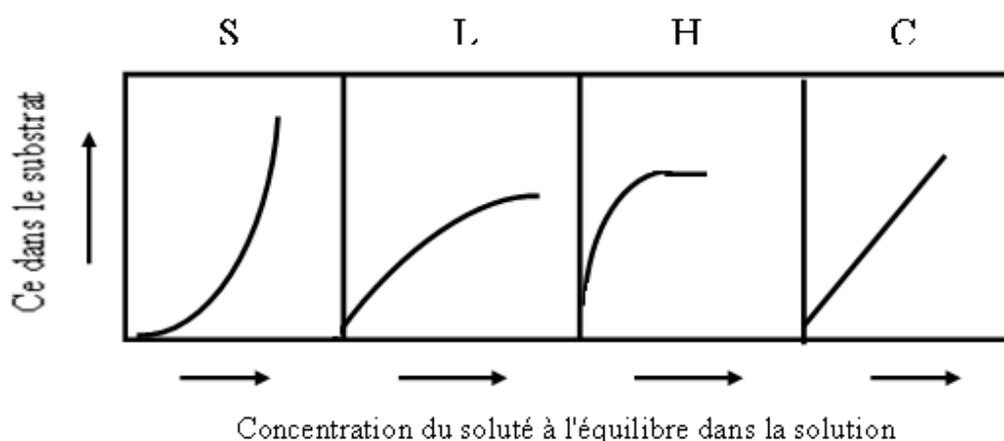


Fig. 6. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. [28].

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [28]:

- L'existence d'une compétition d'adsorption entre le soluté et le solvant, implique que Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté.
- Quand la quantité adsorbée augmente, le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide, diminue.
- Pour l'orientation des molécules à la surface, elles sont adsorbées horizontalement ou verticalement sur la surface.
- Les interactions répulsives ou attractives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une manière remarquable dans le phénomène d'adsorption.

➤ **Classe L**

Les isothermes de cette classe présentent au fur et à mesure de la progression de l'adsorption, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui implique une diminution des sites libres. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle peut apparaître quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle est aussi observée quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour négliger les interactions latérales.

➤ **Classe S**

A faible concentration, les isothermes de la classe S présentent, une concavité dirigée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en filots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant et d'autre part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel [29].

➤ **Classe H**

La première partie de l'isotherme est partiellement verticale, à concentration quasiment nulle, la quantité adsorbée apparaît importante du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit quand les interactions entre la surface et les molécules adsorbées du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est apparaitre lors de l'adsorption de micelles ou de polymères composées à partir des molécules de soluté [29].

➤ Classe C

Ces isothermes sont caractérisées par une partition constante entre le substrat et la solution jusqu'à un palier. La linéarité montre qu'au cours de l'adsorption, le nombre de sites libres reste constant. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [29].

La modélisation simplifiée de l'adsorption avec une isotherme linéaire n'est pas adaptée pour décrire l'adsorption d'un grand nombre de polluants. Une relation curvilinéaire s'avère plus adaptée. On a recourt dès lors aux isothermes de Freundlich ou de Langmuir.

1.2 Cinétique d'adsorption :

La cinétique d'adsorption dépend des conditions du système et des interactions adsorbant-adsorbat, aussi elle s'intéresse à deux éléments le temps de rétention et le mécanisme pour déterminer le temps de séjour exigé pour accomplir la réaction d'adsorption.

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption on détermine d'abord (q_t) la quantité adsorbée exprimée en (μ moles, μ g ou mg) de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante [30]:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \dots\dots\dots (1)$$

Avec, q : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

m : masse de l'adsorbant (g)

V : volume de l'adsorbant (L)

C_0 : concentration initiale ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_e : concentrations à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

Après un certain temps de contact adsorbant-adsorbat l'équilibre de fixation va être établi. La détermination de la constante de vitesse est à partir des modèles mathématiques [31].

La constante de vitesse d'adsorption K_v est exprimée par la relation suivante :

- *Pseudo premier ordre*

$$\log(q_e - q_t)/q_e = -K_v \cdot t/2,3 \dots\dots\dots (2)$$

- *Pseudo second ordre*

$$\boxed{\frac{t}{q_t} = \frac{K' \cdot q_e^2}{2} + \frac{t}{q_e}} \dots\dots\dots (3)$$

Avec, q_e : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

q_t : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g)

K' : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre ($\text{g}^3 \cdot \text{min} / \text{mg}^3$)

K_V : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1})

t : temps de contact (min^{-1})

2. Thermodynamique d'adsorption

Le procédé d'adsorption est accompagné toujours par un processus thermique [31], (Exothermique ou endothermique). Le critère qui permet de faire la différence entre la chimisorption et la physisorption est la chaleur d'adsorption (ΔH) exprimée par la relation de Van T'hoff:

$$\log K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \dots\dots\dots (4)$$

Avec : $K_c = C_e / (C_0 - C_e)$

K_c : Constante d'équilibre, ΔH : Enthalpie (cal/mole), ΔS : variation de l'Entropie (cal/mole K^{-1})

C_0 : concentration initiale de l'adsorbât, C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbât et

T : température absolue (K).

3. Modélisation des isothermes d'adsorption :

- *Model de Langmuir*

C'est un model fondé sur les hypothèses suivantes :

- l'espèce adsorbée est localisée sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée).
- chaque site susceptible de fixer une seule espèce adsorbée [32].
- l'énergie d'adsorption est la même de tous les sites aussi elle ne dépend pas de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins.

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée. L'isotherme est représentée par l'équation suivante [Dipa *et coll.* , 2002 ; Avom *et coll.*, 2001]:

$$q_e = q_m \times \left[\frac{K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \right] \dots\dots\dots (5)$$

Le terme $(K \cdot C_e)$ peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé pour une faible quantité de soluté adsorbé. L'équation de Langmuir se réduit à une relation entre la concentration et la capacité d'adsorption à l'équilibre de l'adsorbat en phase liquide :

$$q_e = q_m \cdot K \cdot C_e \dots\dots\dots (6)$$

Pour une forte quantité de soluté adsorbée, le $(K \cdot C_e)$ devient supérieur à 1. Ce qui implique que q_e tend vers q_m , la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne une équation définie une droite de pente $1/q_m \cdot K$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m$, ce qui permet de déduire deux paramètres d'équilibre de la relation : q_m et K .

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K} \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m} \dots\dots\dots (7)$$

- *Model de Freundlich*

L'équation de Freundlich est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface d'un adsorbant [32]. Elle s'exprime de la forme suivante :

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \dots\dots\dots (8)$$

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante qu'est une équation d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Log}(K_F)$.

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \dots\dots\dots (9)$$

Pour $C = C_0$, avec $C_0 = \text{Constante}$, (concentration initiale en soluté), l'extrapolation de cette équation donne la capacité ultime d'adsorption $q_{m(F)}$ dans le domaine de concentration étudié.

Partie expérimentale

Ce présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées. Ainsi que les matériels et les produits utilisés.

1. Préparation des adsorbants

1.1. Composition de la bentonite

L'argile utilisée est une montmorillonite naturelle extraite de gisement de Roussel provenant de Maghnia (Algérie). La composition chimique est donnée dans le tableau suivant:

Tableau 1: Composition chimique de la bentonite naturelle de Maghnia (% en poids)

Composés	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	As	PAF
% massique	62.4	17.33	1.2	3.56	0.8	0.81	0.2	0.33	0.05	13

PAF: perte au feu à 900 °C.

De point de vue minéralogique, l'analyse semi-quantitative par diffraction des rayons X de la bentonite naturelle a montré la présence montmorillonite en grande proportion (85%).

La composition inclut aussi le quartz (10%), la cristoballite (4 %) et le beidellite (1%).

1.2. Préparation de la bentonite

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle par homo ionisation sodique consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ...), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques, dont le procédé de purification a consisté un broyage des particules de la bentonite à un diamètre 10 µm, ensuite une dispersion d'une masse donnée de l'échantillon de bentonite brute naturelle dans un certain volume d'une solution tampon au citrate de sodium afin de dissoudre le fer (oxyde) qui forme des agrégats avec les particules de bentonite, dont Les sulfures de fer, hydroxydes et oxydes d'aluminium déposés sont éliminés par lavage à HCl ; à la fin une oxydation par H₂O₂ permettant une réduction de la matière organique ; La bentonite ainsi obtenue est mise sous forme sodique par échange d'ions, par contact répétés avec une solution NaCl (0.5 M).Ainsi, La fraction granulométrique de cette bentonite dont la taille des particules est inférieure à 2 µm est séparée par sédimentation, correspondant à la montmorillonite homo-ionique, sodique.

1.3. Activation acide des bentonites

Le procédé d'activation consiste à soumettre la bentonite dans l'acide chlorhydrique dans un milieu aqueux à une température entre 90 - 120°C durant un certain temps.

Après décantation et lavage, trois à quatre fois généralement pour éliminer l'acide résiduaire, le produit est filtré, séché et broyé.

Les principaux paramètres qui influent le procédé d'activation :

- La quantité de l'acide utilisée: Cette quantité est exprimée en pourcentage d'acide par rapport au poids du produit activé.
- Le temps d'activation : des temps prolongés permettent un meilleur échange d'ion.
- La température: elle influe sur la capacité d'échange cationique, elle ne doit pas dépasser la température d'ébullition de la solution d'acide.

Méthode:

Tous les essais ont été réalisés en utilisant une boue de concentration de 200 g/l, cette boue est obtenue après délitage de la bentonite (20g de bentonite purifiée dans 100 ml d'eau distillée).

L'opération est conduite selon les étapes suivantes:

- Mise en pulpe de la bentonite selon un rapport liquide – solide déterminé (200 g/l),
- Dessablage de la boue obtenue par tamisage (tamis de 0,2 mm),
- Ajout de l'acide (chlorhydrique ou bien sulfurique) dans selon un pourcentage massique,
- Fixer la température et laisser sous agitation pour un certain temps (24h).

La quantité d'acide ajoutée a été calculée par la relation suivante:

$$M_1 = \frac{5 * 200}{100} = 10.0g \quad \text{Ou bien} \quad M_2 = \frac{10 * 200}{100} = 20.0g$$

Après activation, la suspension est filtrée, lavée 3 fois, séchée, broyée et tamisée par un tamis de 200 microns.

1.4. Caractérisation des bentonites :

- Diffraction des rayons X (DRX)

Pour la détermination de la composition chimique et minéralogique, les analyses par fluorescence des rayons X ont été effectuées grâce à un diffractomètre de marque PHILIPS PW 3710. Les diffractogrammes des bentonites précurseurs (bentonite naturelle et bentonite-Na) sont présentés sur la figure suivante :

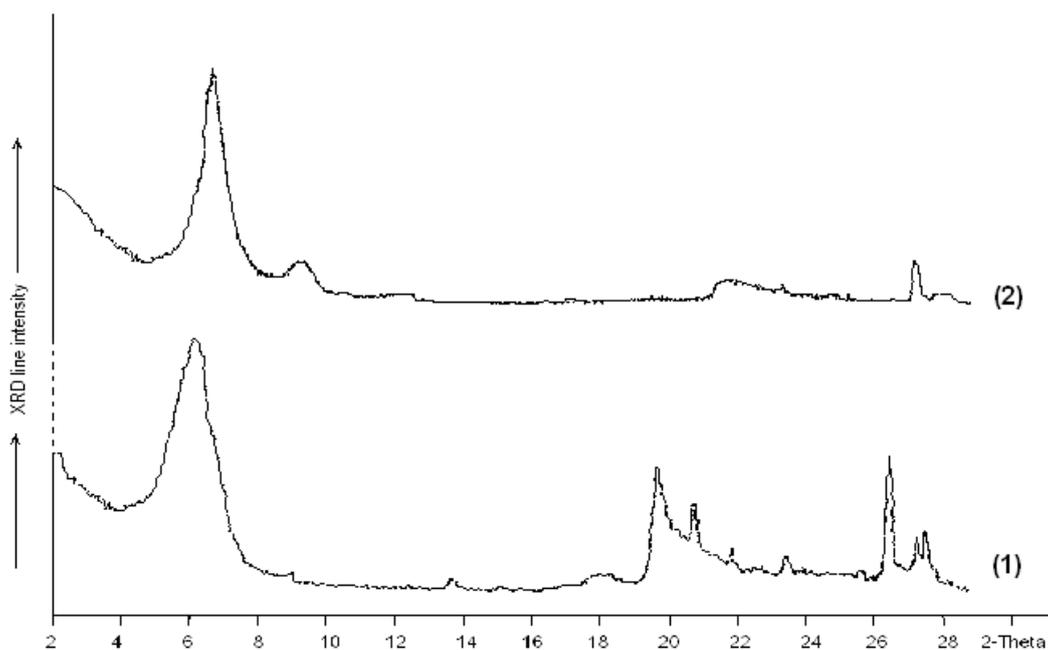


Fig. 7. Diffractogramme de la bentonite avant et après purification
(1) bentonite naturelle, (2) bentonite sodique

Les diffractogrammes des bentonites confirment réellement une bonne purification de la bentonite avec:

- une disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés, particulièrement celle du quartz située à $2\theta = 26,8^\circ$
- une intensification de certaines raies localisées à $2\theta = 5,7$ et 29°
- apparition de nouvelles raies masquées initialement par le quartz surtout vers $2\theta = 15^\circ$ et 17° .

Nous remarquons aussi que la distance réticulaire a subi une baisse (elle passe de $14,5 \text{ \AA}$ dans la bentonite naturelle à $12,8 \text{ \AA}$ dans la bentonite purifiée). Cette baisse est due au départ des cations Ca^{+2} , Mg^{+2} et K^+ , remplacés par Na^+ de rayon atomique plus petit.

- Infra-rouge (IR) :

Le spectre d'absorption infrarouge de la bentonite a été enregistré sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer Spectrum one équipé d'un accessoire ATR. On remarque la présence des bandes d'absorption de la phase argileuse et des impuretés cristallines.

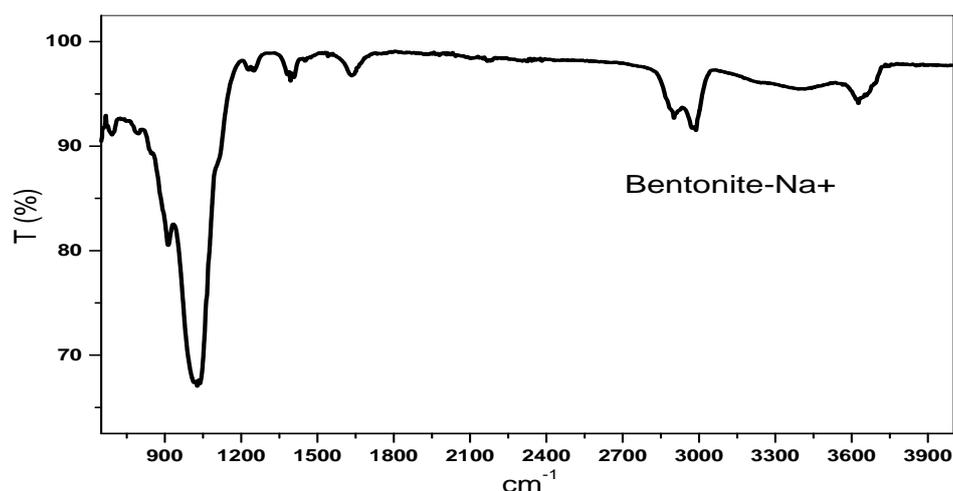


Fig. 8. Spectre IRTF de la bentonite sodique

L'examen de ce spectre fait apparaître des bandes d'absorption présentées dans le tableau 2.

Tableau 2: Les fréquences de vibrations IR des liaisons de la bentonite.

	ν (cm^{-1}): OH	ν (cm^{-1}): Si-O	ν (cm^{-1}): Si-O-Al ^{VI}	ν (cm^{-1}): Al ^{VI} -OH
Bentonite-Na ⁺	3626, 1634	1027	692	913

a) Bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse :

Ces bandes correspondent aux liaisons Si-O, Si-O-M, M-O-H où (M= Al, Fe et Mg) existantes entre les anions et les cations situés en sites octaédriques ou tétraédriques, ainsi qu'un grand nombre de groupements OH.

- Liaisons O-H

La bande moyenne qui s'étale entre 1600-1700 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence (allongement) de la liaison O-H de l'eau de constitution et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets. La bande située dans l'intervalle 3200-3800 cm^{-1} , avec des pics intenses à 3620-3640 cm^{-1} , est très caractéristique des montmorillonites.

- Liaisons Si-O

Le spectre enregistré de la bentonite brute présente une bande d'absorption intense entre 900-1200 cm^{-1} . Cette bande est centrée vers 1027,42 cm^{-1} , elle caractérise les vibrations d'allongement de la liaison Si-O. Habituellement, dans les montmorillonites, cette bande apparaît à 1100 cm^{-1} . Ce léger déplacement vers les basses fréquences serait dû à la présence

en sites tétraédriques d'ions trivalents (Al^{3+}) substitués au silicium et aux ions ferriques en sites octaédriques.

- Liaisons Si–O– M^{VI}

La notation M^{VI} désigne les métaux Al, Mg, et Fe situés en position octaédrique. Les bandes de vibration de ces liaisons apparaissent dans l'intervalle $400\text{-}550\text{ cm}^{-1}$.

- Liaisons $\text{M}^{\text{VI}}\text{-OH}$ ($\text{M}^{\text{VI}} = \text{Al, Mg, et Fe}$)

Dans les montmorillonites, les vibrations $\text{Al}^{\text{VI}}\text{-OH}$ se manifestent à 920 cm^{-1} . Le partage du groupement OH entre le fer et l'aluminium, en position octaédrique, peut déplacer ce pic jusqu'aux environs de $815\text{-}915\text{ cm}^{-1}$, c'est le cas de l'échantillon analysé de la bentonite brute qui présente un pic à 913 cm^{-1} .

b) Bandes d'absorption caractéristiques des impuretés cristallines

Les bandes caractéristiques d'impuretés apparaissent à $1034, 915, 798$ et 694 cm^{-1} . Elles se manifestent par des épaulements que nous attribuons à la présence du quartz. La bande caractéristique de la silice libre cristallisée (quartz) se situe à 1010 cm^{-1} , cette bande est difficilement mise en évidence, puisqu'elle est masquée par la bande des liaisons Si–O (vers 1027 cm^{-1}), beaucoup plus étendue pour les silicates en feuillets que pour la silice libre. Dans le spectre infrarouge, on remarque la présence d'un faible pic de vibration à 1394 cm^{-1} caractérisant la calcite (CaCO_3).

- BET (surface spécifique) :

L'analyse BET a montré que la surface spécifique passe de $52\text{ m}^2/\text{g}$ dans la bentonite sodique à plus de $100\text{ m}^2/\text{g}$ dans les bentonites activées : Bt-5% HCl ($102\text{ m}^2/\text{g}$), Bt-10% HCl ($108\text{ m}^2/\text{g}$), Bt-5% H_2SO_4 ($110\text{ m}^2/\text{g}$), Bt-10% H_2SO_4 ($124\text{ m}^2/\text{g}$).

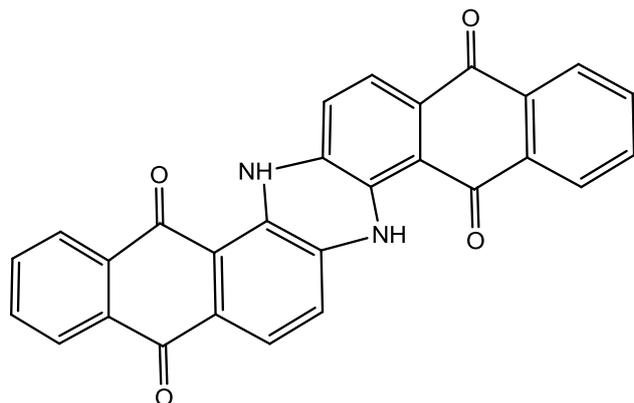
Pour le Tonsil EX096, la surface spécifique est supérieure à $200\text{ m}^2/\text{g}$ [33].

2. Les colorants :

Les colorants textiles utilisés dans ce travail ont été fournis par le complexe de Textile (SOITEX) de Tlemcen.

- Le bleu de Bezathren

Dinaphthol [2,3-*a*:2',3'-*h*] phenazine-5, 9, 14,18(6*H*, 15*H*)-tetraone.



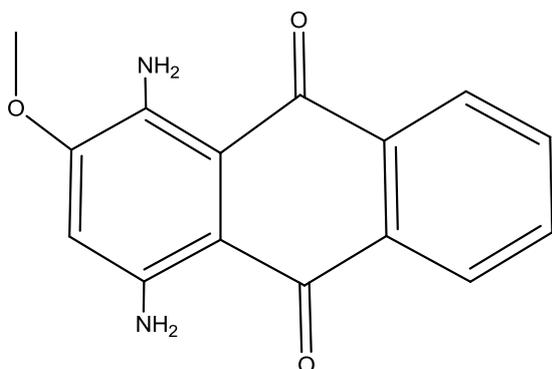
Formule brute : $C_{28}H_{14}N_2O_4$

Masse molaire : 442.10 g/mol

Etat physique : poudre bleu

- Le rouge de Bezathren

1,4-diamino-2-methoxyanthracene-9,10-dione



Formule brute : $C_{15}H_{12}N_2O_3$

Masse molaire : 268.27 g/mol

Etat physique : poudre rouge

2.2. Réalisation des adsorptions

Pour réaliser les différentes expériences d'adsorption de colorant sur les bentonites, nous avons préparé une solution mère de concentration de 1000 (ppm) mg/l.

a- principe :

Les colorants sont des composés anioniques (chargés négativement), très solubles dans l'eau et qui possèdent des groupements réactifs capables de former des liaisons covalentes avec les fibres textiles. Dû au fait que les colorants anioniques sont chargés négativement, la surface des argiles naturelles doit être modifiée par un surfactant cationique pour avoir une bonne adsorption de ces colorants.

Par un simple échange d'ion, les cations inorganiques dans l'espace interfeuille de la bentonite pourraient être échangés par le cation du surfactant organique.

L'introduction du cation organique change la surface de l'argile et lui donne un caractère hydrophobe et organophile. En conséquence, la capacité d'adsorption de l'argile modifiée augmente considérablement, ce qui permet son utilisation dans l'adsorption des colorants réactifs [34].

b- La cinétique d'adsorption :

Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de colorant sur la bentonite-Na en fonction du temps de contact entre l'argile et les solutions contenant l'adsorbat choisi et de déterminer le temps d'équilibre.

3. Dosage des solutions

La solution mère en colorant bleu (1000 ppm) a été préparée par dissolution de 0.1g dans 100 ml d'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Les expériences sont réalisées dans des erlenmeyer de 50 ml à température ambiante. Une masse de 0.05g de la bentonite est ajoutée à la solution contenant le colorant (100mg/L) et de volume 10 ml. Les mélanges obtenus, sont agitée avec une vitesse de 700 tour/min.

Ces expériences sont réalisées avec des intervalles de temps allant de 15min jusqu'à 3 heures, à la fin de chaque intervalle les phases liquide et solide sont séparées par centrifugation pendant 15 min à 3000 tour/min. Les solutions obtenues sont analysées par spectrométrie UV-Visible.

La spectrophotométrie d'adsorption dans le visible ou l'ultraviolet est une technique d'analyse très utilisée pour les substances minérales et organiques. Le spectrophotomètre mesure l'absorbance (reliée à la quantité de lumière adsorbée) d'une solution à réagi avec un réactif colorant, la diminution de la transparence de la solution est proportionnelle à la concentration du constituant analysé. Sous l'effet des radiations ultra-violet (200-400 nm) ou le visible (400-800 nm), les électrons périphérique des atomes et des molécules sont portés de leur état le plus stable (état fondamental) vers un état énergétique plus élevé (état excité).le passage de l'électron entre ces deux états se fait en absorbant de l'énergie électromagnétique.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre UV- visible modèle analytikjena (SPECOR 210), mono faisceau à lecture digital avec une cellule en quartz de 1cm de trajet optique.

Résultats et discussions

I. Adsorption du Bleu Bezathren par les bentonites

Dans cette partie, nous sommes intéressés à l'adsorption du colorant Bleu de Bezathren par les bentonites suivantes :

- bentonite sodique
- bentonites modifiées par les acides : HCl (5% et 10%) et H₂SO₄ a (5% et 10%).

Avant de commencer l'étude des cinétiques et des équilibres d'adsorption du colorant, on va d'abord déterminer (λ_{\max}) pour laquelle l'absorbance est maximale et on a vérifié la validité de la loi de Beer-Lambert pour le domaine de concentration étudié.

1. Détermination de λ_{\max}

Les mesures ont été faites sur des solutions préparées par dilution à partir des solutions mères de colorants à 1000 mg/L. Nous avons choisi la concentration de 5 mg/L pour le colorant.

Les mesures de l'absorbance en fonction des longueurs d'onde de (220–800 nm) nous a permis de déduire λ_{\max} du colorant.

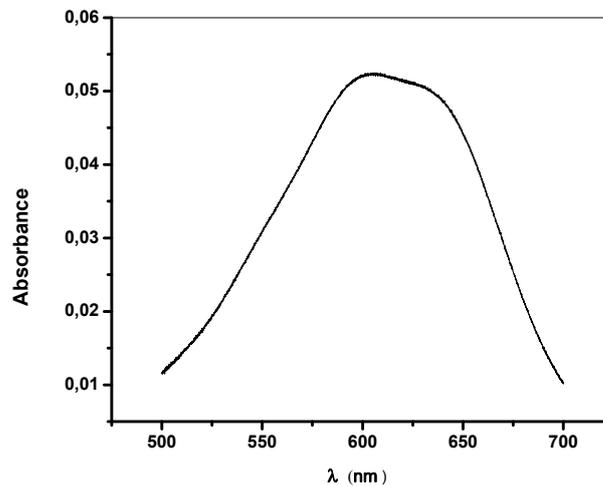


Fig. 9. Détermination de λ_{\max}

L'analyse spectrophotométrique montre une valeur de λ_{\max} égale à 600,0 nm. Sur la base de ce résultat, on va établir la courbe d'étalonnage pour le colorant utilisé dans le but de déterminer le domaine des concentrations pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite).

2. Vérification de la loi de Beer-Lambert

Pour faire l'étalonnage nous avons préparé des solutions de concentration croissante à partir de la dilution d'une solution mère de concentration 1000 mg/l.

Tableau 3: Etalonnage du Bleu de Bezathren

C (mg/L)	50	100	200	300	400	500
Absorbance	0,6204	1,121	2,1891	3,0856	4,1927	4,5055

Le traçage de la courbe d'étalonnage permet de déterminer les valeurs suivantes :

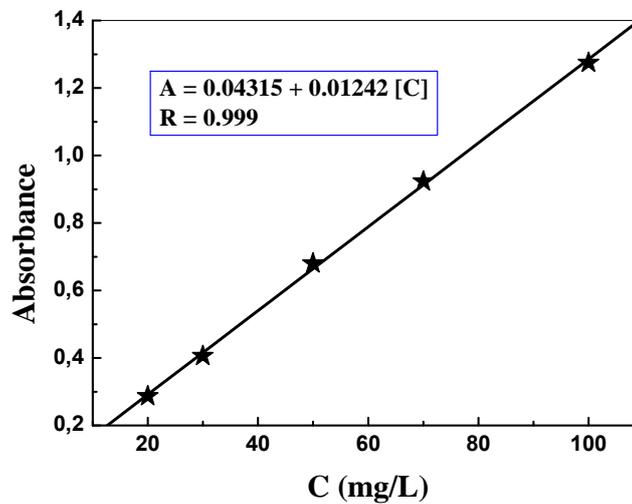


Fig. 10. Courbe d'étalonnage du Bleu-Bezathren

3. Adsorption du colorant par la bentonite sodique

- **Cinétiques d'adsorption de colorant :**

Le temps de contact est nécessaire pour établir l'adsorption entre le colorant et la bentonite sodique. Pour cela, nous avons suivi la cinétique d'adsorption du colorant Bleu de Bezathren de concentration initiale de 50 mg/l en contact avec une masse de 0.05 g de bentonite sodique.

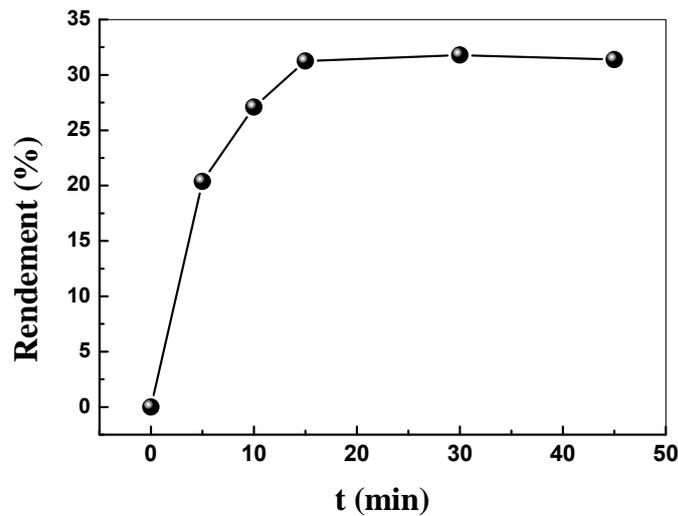


Fig. 11. Cinétique d'adsorption de colorant sur la bentonite-Na⁺

La cinétique d'adsorption du colorant sur la bentonite sodique présente une allure caractérisée par une forte adsorption de colorant dès les premières minutes de contact, suivie d'une lente augmentation jusqu'à atteindre l'équilibre. Ici le temps d'équilibre du colorant bleu est de 15 min avec un rendement de 31,24%. Les rendements d'adsorption obtenus sont ne pas importants avec l'utilisation de la bentonite sodique, ils ne dépassent pas les 32% dans les meilleurs cas. Cela revient à la taille de la molécule de colorant Bezathren-bleu qui est très grande et à la nature des charges sur la surface de la bentonite sodique.

3.1. Modélisation des isothermes d'adsorption pour la bentonite sodique :

- *Modèle du pseudo premier ordre :*

On suppose dans ce modèle, que la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbé à l'équilibre (q_e) et la quantité (q_t) adsorbée à cet instant et que l'adsorption peut être réversible. La loi de vitesse s'écrit comme suit :

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad \dots\dots\dots (10)$$

Après intégration de la formule précédente on obtient la formule suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad \dots\dots\dots (11)$$

K_1 : constante de vitesse (min^{-1})

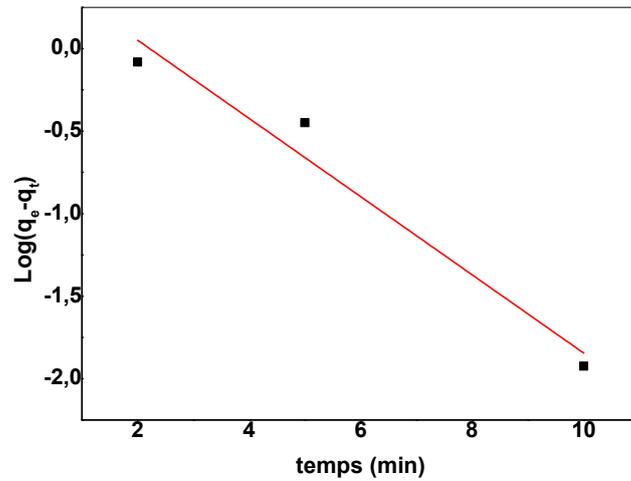


Fig. 12. Constante de vitesse pour le 1^{er} ordre (Bt-Na⁺)

- *Modèle de pseudo 2^{eme} ordre :*

Dans ce modèle existe une chimisorption, un échange d'électrons entre une molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide l'équation de ce modèle est traduit comme suit :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{(qe^2 K2)} + \frac{t}{qe} \dots\dots\dots (12)$$

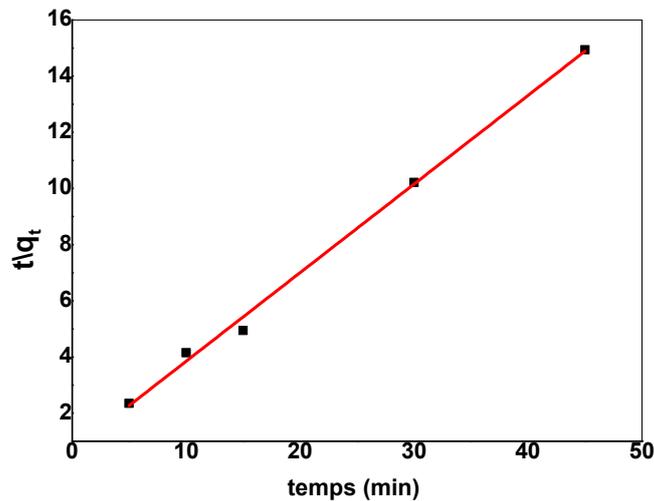


Fig. 13. Constante de vitesse pseudo 2^{eme} ordre (Bt-Na⁺)

Les résultats sont regroupés dans le tableau 4 :

Tableau 4: Modélisation des isothermes d'adsorption pour la bentonite sodique

	Pseudo premier ordre	Pseudo seconde ordre
	$R^2 = 0,92832$ $q_e(\text{calc}) = 1,690 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_1 = 0,236 \text{ min}^{-1}$	$R^2 = 0,9957$ $K_2 = 0,143$ $Q_e = 3,17$

D'après les résultats trouvés, on remarque que les courbes sont presque des droites l'une à droite descendante (pseudo premier ordre), et l'autre droite est croissante (pseudo deuxième ordre). Le coefficient de corrélation du second ordre est supérieure a celle du 1^{er} ordre, ce qui indique que le modèle du pseudo second ordre est plus adéquat pour décrire la cinétique d'adsorption du bleu de Bezathren par la Bt-Na⁺. Aussi, la capacité d'adsorption (q_e) déduite de ce modèle est plus proche à celles trouvées expérimentalement.

4. Adsorption du colorant par les bentonites activées

Dans cette partie, on va réaliser l'étude de l'adsorption du bleu Bezathren par les bentonites activées soit par l'acide HCl ou bien H₂SO₄. Quelques effets comme la concentration et le pH seront étudiés et une comparaison entre les différents résultats sera réalisée.

4.1. Adsorption du colorant par la bentonite activée avec l'acide HCl

4.1.1. Cinétiques d'adsorption

Pour pouvoir faire une comparaison entre les rendements d'adsorption avec les différentes bentonites (sodiques et activées à l'acide HCl), nous avons tracé la courbe suivante qui montre les cinétiques d'adsorption du colorant Bleu de Bezathren par les bentonites.

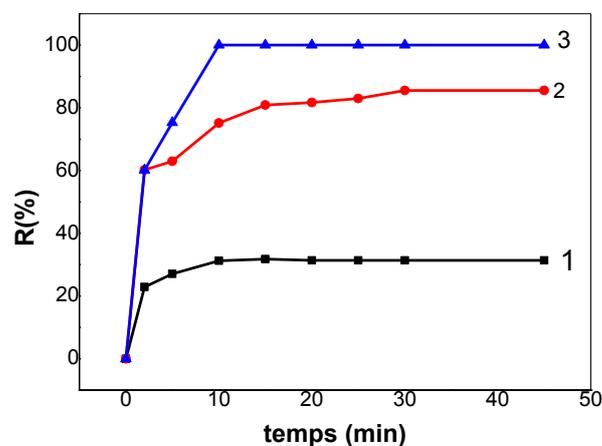


Fig. 14. Cinétiques d'adsorption du Bleu-Bezathren par les bentonites

1: Bt-Na⁺ ; 2: Bt-HCl (5%) ; 3: Bt-HCl (10%)

Une amélioration importante dans les rendements d'adsorption est remarquée avec l'utilisation des bentonites activées à l'acide par rapport à l'utilisation de la bentonite sodique. On obtient un rendement de 100% en utilisant comme adsorbant la bentonite activée avec 10% d'acide HCl et un rendement de 80% avec celle activée avec 5% d'acide HCl.

4.1.2. Etude de l'effet de la concentration

Plusieurs expériences ont été menées pour étudier l'effet de la variation de la concentration initiale en colorant sur les capacités d'adsorption par les bentonites (sodique et activées à l'acide).

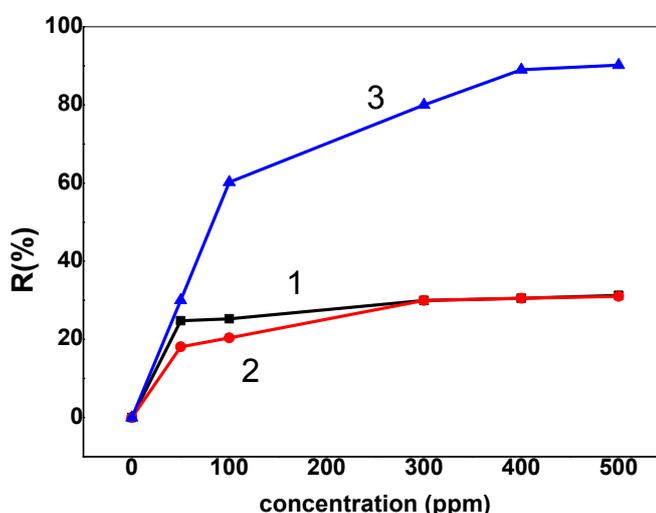


Fig. 15. Adsorption du Bleu-Bezathren par les bentonites

1: Bt-Na⁺ ; 2: Bt-HCl (5%) ; 3: Bt-HCl (10%)

La courbe sur la figure 15 indique que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. Les courbes d'adsorption obtenues présentent une augmentation assez rapide de la capacité de rétention dans la zone des faibles concentrations. La capacité de fixation continue à augmenter avec l'élévation de la concentration initiale indiquant une forte interaction entre la bentonite et les molécules du colorant. Cette augmentation est due à l'augmentation du nombre de moles de colorant ce qui pousse l'équilibre d'adsorption vers la formation de plus de complexes dans la phase solide (principe de Le Chatelier). Ensuite, on constate un plateau de saturation, traduisant la saturation des sites actifs impliqués dans le processus d'adsorption.

4.1.3. Etude de l'effet de pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, il permet le contrôle de ce processus et il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbât. Il est bien connu que la charge de surface d'adsorbant peut être modifiée par le changement du pH de la solution et l'espèce chimique. C'est la raison pour laquelle, dans toute étude relative à l'adsorption l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction du pH est indisponible. Le rendement d'adsorption du colorant sur les bentonites à différents pH est montré sur la figure 16.

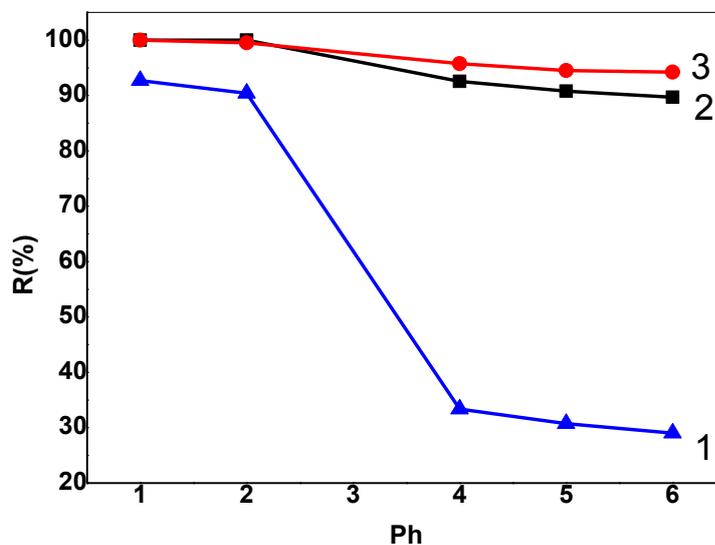


Fig. 16. Adsorption du Bleu-Bezathren par les bentonites

1: Bt-Na⁺ ; 2: Bt-HCl (5%) ; 3: Bt-HCl (10%)

Les résultats obtenus montrent que le pH de la solution initiale influe directement sur le rendement d'adsorption du colorant par les bentonites. Le rendement d'adsorption diminue avec l'augmentation de pH_i.

A pH fortement acide (pH > 2), le rendement d'adsorption atteint une valeur maximale de 100% avec les bentonites activées à l'acide et 90% avec la bentonite sodique. Cela est due à des conditions favorables à la formation d'un complexe de colorant avec la bentonite, ainsi, au grand nombre de sites actifs d'adsorption sont libérés, donc une efficacité maximale d'adsorption des molécules dans ces valeurs de pH.

4.2. Adsorption du colorant par la bentonite activée avec l'acide H_2SO_4

4.2.1. Cinétiques d'adsorption

Nous avons tracé la courbe qui montre les cinétiques d'adsorption du colorant Bleu-Bezathren par les différentes bentonites (sodiques et activées à l'acide H_2SO_4).

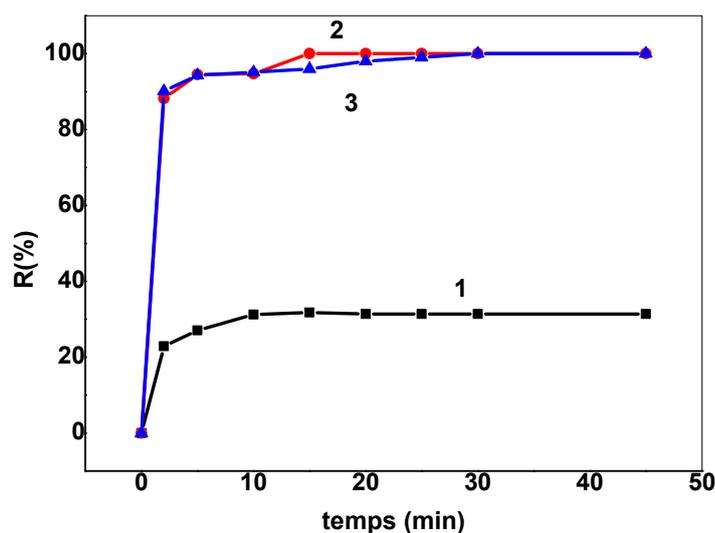


Fig. 17. Cinétiques d'adsorption du Bleu-Bezathren par les bentonites
1: Bt-Na⁺ ; 2: Bt-H₂SO₄ (5%) ; 3: Bt-H₂SO₄ (10%)

Une amélioration importante dans les rendements d'adsorption est remarquée avec l'utilisation des bentonites activées à l'acide H_2SO_4 par rapport à l'utilisation de la bentonite sodique. On obtient un rendement presque égal à 100% en utilisant comme adsorbant les bentonites activée soit par 5% ou bien 10% d'acide H_2SO_4 .

4.2.2. Etude de l'effet de la concentration

Plusieurs expériences ont été menées pour étudier l'effet de la variation de la concentration initiale en colorant sur les capacités d'adsorption par les bentonites (sodique et activées à l'acide H_2SO_4).

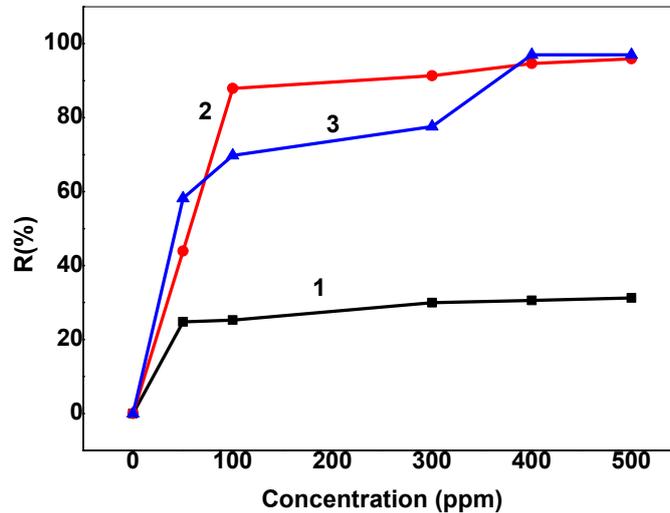


Fig. 18. Adsorption du Bleu-Bezathren par les bentonites

1: Bt-Na⁺ ; 2: Bt-H₂SO₄ (5%) ; 3: Bt-H₂SO₄ (10%)

On remarque que les rendements d'adsorption augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale. La capacité de fixation augmente avec l'élévation de la concentration initiale indiquant une forte interaction entre la bentonite et les molécules du colorant. Cette augmentation est due à l'augmentation du nombre de moles de colorant ce qui pousse l'équilibre d'adsorption vers la formation de plus de complexes dans la phase solide (principe de Le Chatelier). Ensuite, on constate un plateau de saturation, traduisant la saturation des sites actifs impliqués dans le processus d'adsorption.

4.2.3. Etude de l'effet de pH

Les rendements d'adsorption du colorant (bleu Bezathren) sur la bentonite sodique ainsi que sur les bentonites activées à l'acide sulfurique à différents pH sont montrés sur la figure 19.

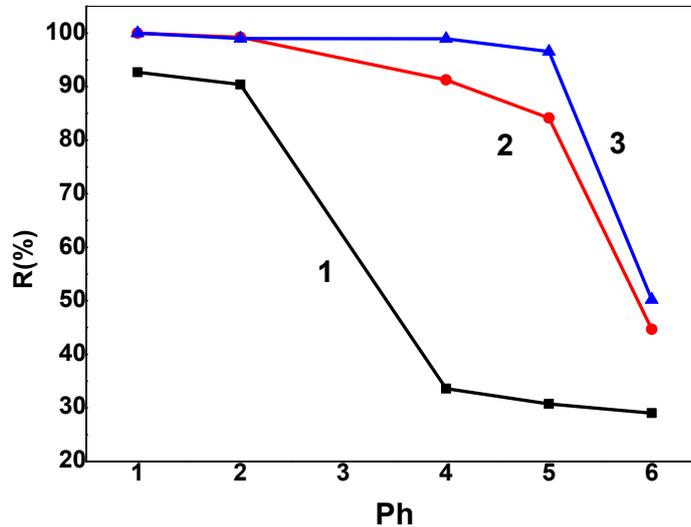


Fig. 19. Adsorption du Bleu-Bezathren par les bentonites, effet de pH

1: Bt-Na⁺ ; 2: Bt-H₂SO₄ (5%) ; 3: Bt-H₂SO₄ (10%)

Les résultats obtenus montrent que le pH de la solution initiale influence directement sur le rendement d'adsorption du colorant par les bentonites. Le rendement d'adsorption diminue avec l'augmentation de pH. A pH fortement acide (pH > 2), le rendement d'adsorption atteint une valeur maximale de 100% avec les bentonites activées à l'acide et 90% avec la bentonite sodique. Cela est dû à des conditions favorables à la formation d'un complexe de colorant avec la bentonite, ainsi, au grand nombre de sites actifs d'adsorption sont libérés, donc une efficacité maximale d'adsorption des molécules dans ces valeurs de pH.

5. Modélisation des isothermes d'adsorption pour la Bt-HCl (10%)

- *model du pseudo premier ordre :*

La loi de la vitesse s'écrit comme suit : $Ln(q_e - qt) = ln(q_e) - K_1 t$

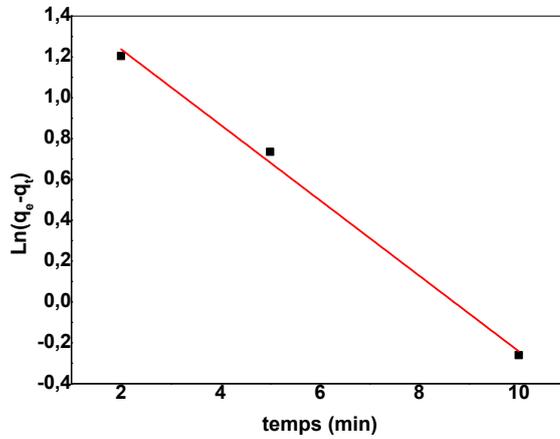


Fig. 20. Constante de vitesse pseudo 1^{er} ordre (Bt-HCl 10%)

- *Model du pseudo second ordre :*

L'équation du pseudo deuxième ordre est la suivante : $\frac{t}{qt} = \frac{1}{(qe^2 K_2)} + \frac{t}{qe}$

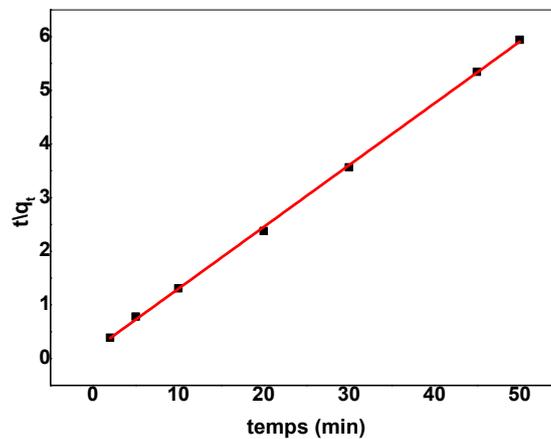


Fig. 21. Constante de vitesse pseudo 2^{ème} ordre (Bt-HCl 10%)

Les résultats obtenus des deux modèles sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 5: Paramètres cinétiques d'adsorption par la Bt-HCl 10%

	Pseudo premier ordre	Pseudo seconde ordre
	$R^2 = 0,9924$ q_e (calc) = 4,98 mg.g ⁻¹ $K_1 = 0,184 \text{ min}^{-1}$	$R^2 = 0,99951$ $q_e = 8,68$ $K_2 = 0,087$

D'après les graphes, on remarque que les courbes sont presque des droites l'un a une pente négative (pseudo premier ordre), et l'autre a une pente positive (pseudo deuxième ordre).

Le coefficient de corrélation du second ordre est élevé par rapport au 1^{er} ordre, ce qui indique que le modèle du pseudo second ordre est plus convenable pour décrire la cinétique d'adsorption du bleu de Bezathren par la Bt-HCl (10%). Aussi, la capacité d'adsorption (q_e) déduite de ce modèle est plus proche à celles trouvées expérimentalement.

5.1. Les isothermes d'adsorption

Pour modéliser les isothermes d'adsorption, nous avons choisi deux modèles, Langmuir et Freundlich, dont les constantes des équations de Langmuir et de Freundlich sont déterminées graphiquement.

- Modèle de Freundlich :

L'équation de ce modèle est la suivante : $\text{Log}(q_e) = \text{Log}(K_F) + \frac{1}{n} \text{Log}(C_e)$

Les résultats obtenus sont représentés dans le graphique et le tableau suivant :

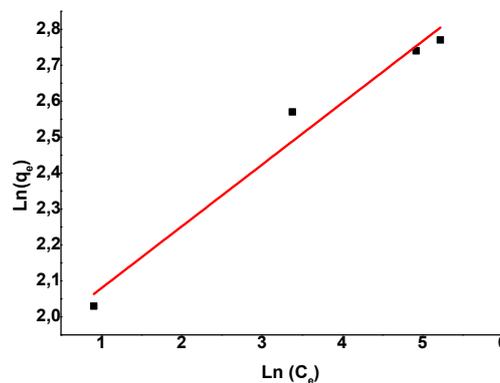


Fig. 21. Adsorption du bleu de Bezathren par la Bt-HCl (10%)

Tableau 6: Paramètres calculés de Freundlich

Colorant	Bt-(HCl 10%)		
	K_F	N	R^2
Bleu de Bezathren	6,73	5,82	0,96103

- Modèle de Langmuir :

La modélisation des isothermes d'adsorption du bleu de Bezathren sur la bentonite modifiée par le HCl (10%) par le modèle de Langmuir a été réalisée suivant la forme linéaire $C_e/q_e = f(C_e)$.

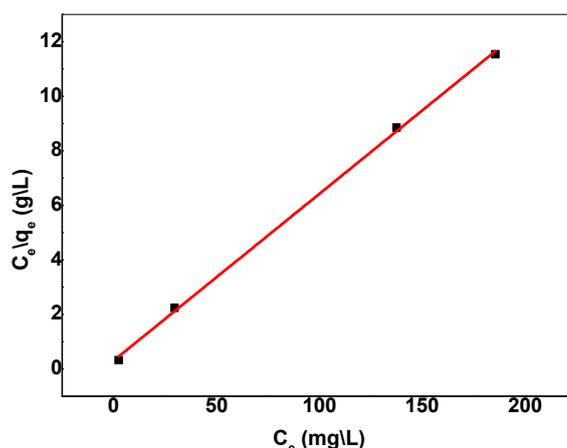


Fig. 22. Adsorption du bleu de Bezathren par la Bt-(HCl %10)

La constante de Langmuir est le coefficient de corrélation sont représentés dans le tableau 7:

Tableau 7: Paramètres calculés de Langmuir

Colorant	Bt-(HCl 10%)		
	Qm (mg/g)	b (L/g)	R ²
Bleu de Bezathren	16,34	0,3059	0,99883

D'après les valeurs de coefficients de corrélation, nous déduisons que le model de Langmuir est le modèle adéquat pour une bonne description de l'isotherme d'adsorption.

La comparaison entre les coefficients de corrélations (isotherme de Freundlich ($R^2 \leq 0,96103$) et isotherme de Langmuir ($R^2 \geq 0,99883$) montre que pour les mêmes concentrations choisis, c'est le modèle de Langmuir qui décrit mieux la sorption du bleu de Bezathren sur la Bt-(HCl 10%), aussi on peut dire que le modèle de Freundlich prédit des capacités de sorption très élevés par rapport à ce que nous avons trouvé expérimentalement. Ces résultats confirment qu'il existe des interactions entre les molécules adsorbées.

II. Adsorption du Rouge Bezathren par les bentonites

Dans cette partie, l'adsorption du rouge de Bezathren sera réalisée avec deux bentonites différentes, une bentonite commerciale (Ex 096) et notre bentonite activée (Bt- 5% H₂SO₄).

1. Détermination de λ_{\max}

Les mesures ont été faites sur des solutions préparées par dilution à partir des solutions mères de colorants à 1000 mg/L. nous avons choisi la concentration de 50 mg/L. Les mesures de l'absorbance en fonction des longueurs d'onde de (220–800 nm) nous a permis de déduire λ_{\max} de colorant.

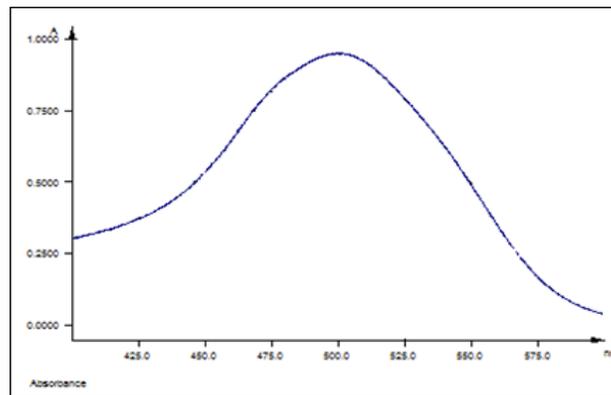


Fig. 23. Détermination de λ_{\max}

On obtient une valeur de longueur d'onde maximale ($\lambda_{\max} = 510\text{nm}$). À base de ce résultat, on va établir la courbe d'étalonnage pour le rouge de Bezathren afin de déterminer le domaine des concentrations dont la loi de Beer-Lambert est respectée.

2. Vérification de la loi de Beer-Lambert

Pour faire l'étalonnage nous avons préparé des solutions de concentration croissante à partir de la dilution d'une solution mère de concentration 1000 mg/l.

Tableau 8 : Etalonnage du rouge de Bezathren.

C (mg/L)	50	100	200	300	400
Absorbance	0,1238	0,3164	0,5151	0,6364	1,2288

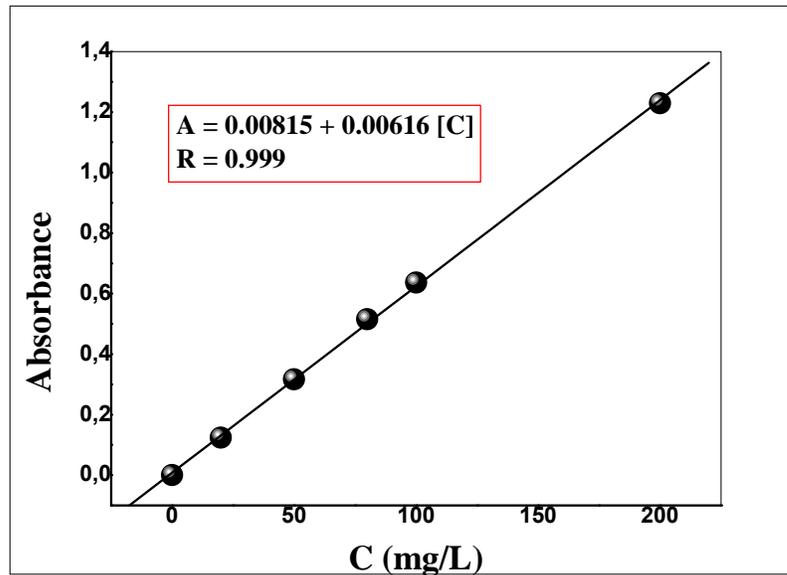


Fig.24. Courbe d'étalonnage du rouge de Bezathren

3. Comparaison entre l'adsorption du rouge par le Ex096 et Bt-H₂SO₄ (5%L)

- Cinétiques d'adsorption de colorant sur les deux bentonites :

Pour déterminer le temps de contact nécessaire pour établir l'équilibre entre le colorant et les bentonites, nous avons suivi la cinétique d'adsorption du colorant dans les conditions suivantes :

C_i = 50 mg/l, volume de la solution (18 mL), masse de la bentonite (0.015 g).

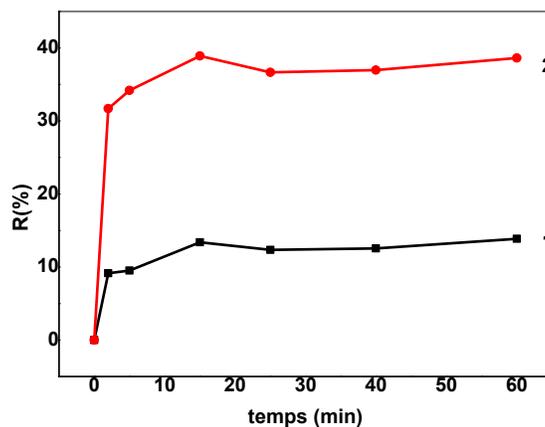


Fig. 25. Cinétique d'adsorption du rouge-Bezathren

1 : Bt-Ex096

2 : Bt-H₂SO₄ (5%)

La cinétique d'adsorption du rouge Bezathren sur les deux bentonites présente à peu près la même allure, elle est caractérisée par une forte adsorption de colorant dès les premières minutes de contact, suivie d'une lente augmentation jusqu'à atteindre l'équilibre.

On remarque bien que notre bentonite activée adsorbe mieux le rouge-Bezathren par rapport à la terre décolorante commerciale EX096. Le rendement obtenu après équilibre est de 13% avec le EX096 alors qu'il est de 38% avec notre bentonite activée.

- **Effet de concentration**

Les résultats obtenus sont résumés dans la figure suivante.

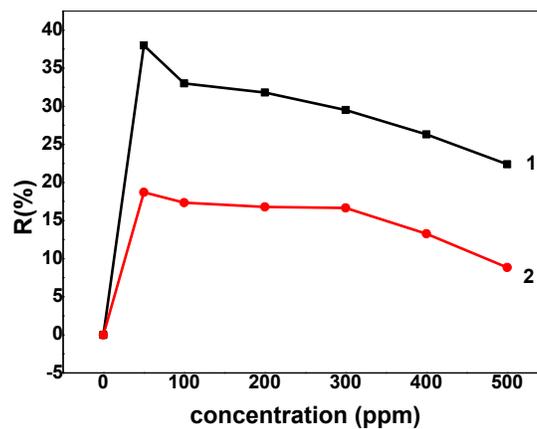


Fig. 26. Effet de la concentration sur l'adsorption du rouge-Bezathren

1 : Bt-H₂SO₄ (5%) 2 : Bt-Ex096

La figure 19 montre que les deux bentonites suivent la même allure, et que le rendement augmente rapidement avec l'augmentation de la concentration. On remarque aussi que la Bt-H₂SO₄ (5%) donne un meilleur rendement par rapport à la terre décolorante Ex096.

- **Effet de pH**

L'étude de l'effet de pH initial sur l'adsorption de colorant est faite par la variation du pH initial de la phase aqueuse entre l'intervalle 1 et 6 en gardant tous les autres paramètres constants. Les résultats obtenus sont résumés dans la figure suivante :

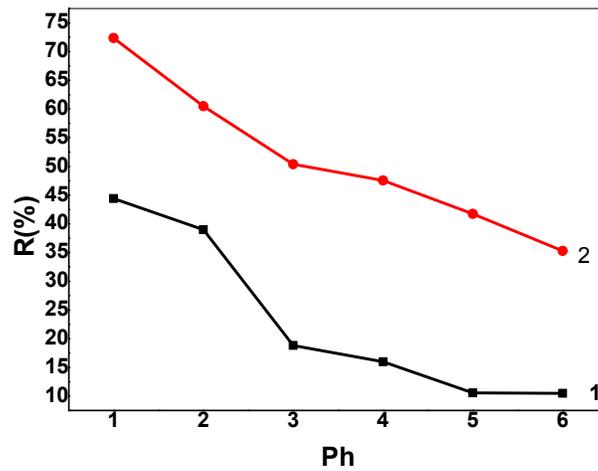


Fig. 27. Effet du pH sur l'adsorption du rouge-Bezathren
1 : Ex096 2 : Bt-H₂SO₄ (5%)

On remarque que les rendements d'adsorption diminuent avec l'augmentation du pH. Les rendements les plus importants sont obtenus à pH très faible, à pH = 1, le rendement est de 45% avec la terre EX096 et il est de 73% avec notre bentonite activée.

Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés en vue de la dépollution des eaux contaminées par des colorants textiles tels que le bleu et le rouge de Bezathren dans l'eau. Nous avons montré qu'il était possible de préparer, à partir d'une bentonite sodique, des bentonites activées à l'acide. L'activation acide de la bentonite augmente sa surface spécifique et favorise alors son utilisation dans l'adsorption.

Dans cette étude, l'adsorption de deux colorants le bleu et le rouge de Bezathren a été menée par la bentonite sodique et par des bentonites activées soit à l'acide HCl ou bien H₂SO₄ (5% et 10%). Quelques paramètres ont été étudiés comme le pH initial de la solution aqueuse et la concentration initiale.

L'étude nous a permis de tirer un certain nombre de renseignements.

- Par rapport à la bentonite sodique, l'amélioration importante des capacités d'adsorption de colorants sur les bentonites activées est due à l'augmentation de la surface spécifique.
- Les rendements d'adsorption obtenus sont ne pas importants avec l'utilisation de la bentonite sodique, ils ne dépassent pas les 32% dans les meilleurs cas. Cela revient à la taille de la molécule de colorant Bezathren-bleu qui est très grande, la nature des charges sur la surface de la bentonite sodique et la surface spécifique très petite de cette bentonite.
- Une amélioration importante dans les rendements d'adsorption est remarquée avec l'utilisation des bentonites activées à l'acide par rapport à l'utilisation de la bentonite sodique. On obtient un rendement de 100% en utilisant comme adsorbant la bentonite activée avec 10% d'acide HCl et un rendement de 80% avec celle activée avec 5% d'acide HCl.
- Une amélioration importante dans les rendements d'adsorption est remarquée avec l'utilisation des bentonites activées à l'acide H₂SO₄ par rapport à l'utilisation de la bentonite sodique. On obtient un rendement presque égal à 100% en utilisant comme adsorbant les bentonites activée soit par 5% ou bien 10% d'acide H₂SO₄.
- Les bentonites activées avec un pourcentage important d'acide (10%) donnent les capacités d'adsorption plus élevées par rapport aux bentonites activées avec 5% d'acide. Le degré d'activation de la bentonite influe sur la capacité d'adsorption.

D'après les résultats obtenus, on peut dire que nos bentonites activées sont des matériaux prometteurs dans le domaine d'adsorption des colorants Bezathren. Par contre, la bentonite sodique abaisse l'efficacité d'adsorption des colorants Bezathren.

Références :

- [1] Le Pluart L., Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2002).
- [2] Caillère S., Hénin S., Rautureau M., Minéralogie des argiles. Edition Masson, Tomes 1 et 2, p. 184 (1982).
- [3] Jozja N., Etude de matériaux argileux Albanais : Caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité. Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans (2003).
- [4] Pédro G., Les minéraux argileux–Pédologie (2– Constituants et propriétés du sol). Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris 665, 47–64 (1994).
- [5] Viallis-Terrisse H., Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles. Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne (2000).
- [6] Caillère S., Hénin S., Rautureau M., Minéralogie des argiles. Edition Masson, Tomes 1 et 2, p. 189 (1982).
- [7] Pons C.H., Mise en évidence des relations entre la texture et la structure dans les systèmes eau–smectites par diffusion aux petits angles du rayonnement synchrotron. Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans (1980).
- [8] Le Pluart L., Duchet J., Sautereau H., Halley P., Gerard J.F., Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors. *Appl. Clay Sci.* 25, 207–219 (2004).
- [9] Mering J., Oberlin A., The smectites in The Electron-Optical Investigation of Clays. J. A. Gard Eds., Mineralogical Society, London p.195 (1971).
- [10] Marjorie C., Chimie organique moderne. Editions Inter, Paris, (1977).
- [11] Karl W., Chimie organique. Edition Eyrolles, (1981).
- [12] Colour Index. The Society of Dyers and Colourists. Revised third edition (1975).
- [13] Recueil des normes françaises Textiles. Tome 4 : Code de solidité des teintures et impressions. 4^e éd. AFNOR (1985).
- [14] Jean-Jacques DONZE, Technique de l'Ingénieur, Colorants textiles (K-350). ADSOL (Association pour la détermination de la solidité des teintures et impressions sur textiles) ITF (Institut textile de France).
- [15] Nestmann E.R., Douglas G.R., Matula T.I., Grant C.E., Kowbel D.J., *Cancer Res.* 39, 4412-4417(1979).

- [16] Weber W.J., Vanvliet B.M., In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.
- [17] Tragneg U.K., Suiclan M.T., *Water Res.* 23, 267-273 (1989).
- [18] Perrin R., Scharef J.P., *Chimie industrielle. Tome 2.* Edition Masson Paris (1995).
- [19] Wallace T.R., *Biological Treatment of a Synthetic Dye Water and an Industrial Textile Wastewater Containing Azo Dye Compounds. Thèse MASTER de génie des sciences de l'environnement, Faculté de Virginie, Institut Polytechnique Juin* (2001).
- [20] Lemonnier M.L et Viguiet M., *Les textiles et leurs entretiens.* Edition JaquesLanore (1978).
- [21] I. Belbachir, B. Makhoukhi. Adsorption of Bezathren dyes onto sodic bentonite from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 75, pp. 105–111 (2017).
- [22] B. Makhoukhi, Djab Mohamed, M. A. Didi. Adsorption of Telon dyes onto bis-imidazolium modified bentonite in aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3 (2), 1384–1392 (2015).
- [23] B. Makhoukhi, M. A. Didi, D. Villemin. Preparation, characterization and thermal stability of bentonite modified with bis-imidazolium salts. *Materials Chemistry and Physics* 133, 199–203 (2013).
- [24] B. Makhoukhi, M. A. Didi, H. Moulessehou, A. Azzouz. Telon dye removal from Cu(II)-containing aqueous media using p-diphosphonium organo-montmorillonite. *Mediterranean Journal of Chemistry* 1 (2), 44–55 (2011).
- [25] B. Makhoukhi, M. A. Didi, H. Moulessehou, A. Azzouz, D. Villemin. Diphosphonium ion-exchanged montmorillonite for Telon dye removal from aqueous media. *Applied Clay Science* 50, 354–361 (2010).
- [26] Dae Jung K., Namgoo K., Wang G.S., Seoung H.K., Isothermal adsorption equilibrium and dynamics of binary mixture gasoline constituents on honeycomb monoliths. *Chemical Eng. Journal* 137, 244–250 (2008).
- [27] Chitour C.E., *Physico-chimie des Surfaces: l'adsorption gaz-solide et liquide-solide. Tome 2, 2^{ème} édition* (2004), OPU, Alger.
- [28] Arfaoui S., Frini-Srasra N., Srasra E., Modelling of the adsorption of the chromium ion by modified clays. *Desalination* 22, 474-481 (2008).
- [29] Teresa L-V, Juan M.P., Roberto G., Adsorption studies on titanium dioxide by means of Raman spectroscopy. *C. R. Chimie* 9, 806-816 (2006).

- [30] Sharma Y.C., Weng C.H., Removal of chromium (VI) from water and wastewater by using riverbed sand: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials* 142, 449–454 (2007).
- [31] Mittal A., Kurup Krishnan L., Gupta V.K., Use of waste materials-bottom ash and de-oiled soya, as potential adsorbents for the removal of amaranth from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 117, 171-178 (2005).
- [32] Kayode O.A., Unuabonah E.I., Olu-Owolabi B.I., Kinetic and thermodynamic aspects of the adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} ions on tripolyphosphate modified kaolinite clay. *Chemical Eng. Journal* 136, 99–107 (2008).
- [33] M.A. Didi, B. Makhoukhi, A. Azzouz, D. Villemin. Colza oil bleaching through optimized acid activation of bentonite, a comparative study. *Applied Clay Science* 42, 336–344 (2009).
- [34] B. Makhoukhi, D. Villemin, M. A. Didi. Synthesis of Bisimidazolium-Ionic Liquids: Characterization, Thermal Stability and Application for Bentonite intercalation. *Journal of Taibah University for Science*, 10, pp. 168–180 (2016).