

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

UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF  
UFAS (ALGERIE)

## **MEMOIRE**

Présenté à la Faculté des Technologies  
Département de Génie des procédés  
Pour l'Obtention du Diplôme de

## **MAGISTER**

**Option : Electrochimie**

**Par**

**Melle: GOUICHICH YAMINA**

## **THEME**

***Elimination d'un colorant acide textile par  
des argiles échangées aux métaux***

**Soutenu le: 05/12/2010. Devant un Jury composé de:**

BOUTAHALA M.	Professeur	U.F.A.S. Sétif	Président
BOUKEROUI A.	Maitre de conférences	Université de Bejaia	Rapporteur
OURARI A.	Professeur	U.F.A.S. Sétif	Examineur
KERAGHEL S.	Maitre de conférences	U.F.A.S. Sétif	Examineur

## **REMERCIEMENTS**

*Ce travail a été réalisé dans laboratoire d'Electrochimie, d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Redox (LEIMCR), Université Ferhat Abbas de Sétif, dirigé par le docteur A. BOUKEROUI et le professeur Monsieur A. OURARI.*

*Je remercie profondément le professeur A. OURARI, Professeur de l'Université de Ferhat Abbas et le docteur A. BOUKEROUI pour l'intérêt constant qu'il ont porté à ce travail en acceptant de diriger cette étude, pour sont disponibilités, leur orientations et leur remarques fructueuses. Qu'ils trouvent ici ma profonde gratitude.*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur B. DJELLOULI, Directeur du Laboratoire de Génie des Procédés Chimiques (LGPC), pour les moyens mis à ma disposition tout au long de mon travail.*

*Je n'oublie pas dans mes remerciements tout le personnel du Laboratoire du Génie des Procédés Chimiques (LGPC) (Enseignants, Chercheurs, Techniciens) et les techniciens du laboratoire de génie des polymères et ceux du laboratoire de chimie physique.*

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur le Professeur M. BOUTAHALA pour avoir accepté à examinateur et de présider le jury de ce travail.*

*Je remercie également les membres de jury : Pr. A.OURARI. Professeur à l'université Ferhat ABBAS. Dr. S.KERAGHEL, Maître de conférences à l'université Ferhat ABBAS de Sétif pour avoir accepté de juger ce travail et de participer au jury.*

*En fin, je tiens à remercier mes amies et collègues de promotion, pour leur collaboration et pour les bons moments partagés tout au long de notre formation.*

*Je ne peux oublier mes parents qui ont tout fait pour moi pour que ce travail soit achevé avec succès .Qu'ils soient gracieusement et sincèrement remerciés pour leur dévouements.*

*A tous je leur dis merci.*

## **SOMMAIRE**

*Abréviations*

*Liste des figures*

*Liste des tableaux*

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b><u>CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES ARGILES</u></b>	
<b>I-1-INTRODUCTION.....</b>	<b>4</b>
<b>I-2. STRUCTURE ET CLASSIFICATION.....</b>	<b>4</b>
<i>1-2.1. Famille des kaolinites.....</i>	<i>7</i>
<i>1-2.2. Famille des illites.....</i>	<i>7</i>
<i>1-2.3. Famille des smectites.....</i>	<i>7</i>
<b>I-3. LA MONTMORILLONITE.....</b>	<b>8</b>
<i>I-3.1. MICROSTRUCTURE.....</i>	<i>10</i>
<i>I-3.2. LE FEUILLET.....</i>	<i>10</i>
<i>I-3.3. LA PARTICULE PRIMAIRE.....</i>	<i>10</i>
<i>I-3.4. L'AGREGAT.....</i>	<i>11</i>
<b>I-4. PROPRIETES DES ARGILES.....</b>	<b>11</b>
<i>I-4.1. Colloïdalité.....</i>	<i>11</i>
<i>I-4.2. Dispersion.....</i>	<i>12</i>
<i>I-4.3. Gonflement et hydratation.....</i>	<i>12</i>
<i>I-4.4. Capacité d'échange.....</i>	<i>12</i>
<i>I-4.5. Surface spécifique.....</i>	<i>13</i>
<b>I-5. L'ADSORPTION.....</b>	<b>14</b>
<i>I-5.1. Définition de l'adsorption.....</i>	<i>14</i>
<i>I-5.2. Types d'adsorption.....</i>	<i>14</i>
<i>a). Adsorption physique.....</i>	<i>14</i>
<i>b). Adsorption chimique.....</i>	<i>15</i>
<i>I-5.3. Nature du mode d'adsorption.....</i>	<i>15</i>
<i>I-5.4. Principaux facteurs influençant l'adsorption.....</i>	<i>15</i>
<i>I-5.5. Théorie d'adsorption en phase liquide.....</i>	<i>16</i>
<b>I-6. LES COLORANTS TEXTILES.....</b>	<b>16</b>
<i>Classification des colorants textile.....</i>	<i>17</i>
<i>Les colorants acides ou anioniques.....</i>	<i>17</i>
<b>Les techniques de dépollution.....</b>	<b>17</b>
<b>Méthodes physiques.....</b>	<b>17</b>
<b>Méthode physico-chimique.....</b>	<b>17</b>
<b>Méthodes chimiques.....</b>	<b>18</b>
<b>Méthodes biologiques.....</b>	<b>18</b>
<b><u>CHAPITRE II : MATERIELS ET METODES</u></b>	
<b>II-1. INTRODUCTION.....</b>	<b>24</b>
<b>II-2. PURIFICATION DE L'ARGILE DE MAGHNA.....</b>	<b>24</b>
<i>a) Purification, homogénéisation et obtention de la montmorillonite sodique.....</i>	<i>24</i>
<i>b) Analyse granulométrique de la bentonite brute.....</i>	<i>24</i>
<i>c) Broyage et tamisage.....</i>	<i>25</i>
<i>d) Destruction de la matière indésirable.....</i>	<i>25</i>
<i>e) Sédimentation et récupération de l'argile.....</i>	<i>25</i>
<b>II-3. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE L'ARGILE DE MAGHNA.....</b>	<b>26</b>
<i>II-3.1. Diffraction des rayons X.....</i>	<i>26</i>
<i>II-3.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....</i>	<i>28</i>

<i>II-3.3. Mesure texturales</i> .....	28
• <i>Théorie BET (Brunauer, Emmet et Teller)</i> .....	28
<b>II-4. PREPARATION DES ARGILES ECHANGEES</b> .....	29
• <i>Echange de l'argile par les ions nickel, cobalt et manganèse</i> .....	29
<b>II-5. METHODE DE DOSAGE</b> .....	31
• <i>Spectrophotométrie ultraviolet/visible</i> .....	31
<b>II-6. ETALONNAGE DES SOLUTIONS</b> .....	31
<b>II-7. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX</b> .....	32
a). <i>Matériels</i> .....	32
b). <i>Réactifs</i> .....	32
<b>II-8. TESTS D'ADSORPTION</b> .....	33
a) <i>Cinétique d'adsorption</i> .....	33
b) <i>Isothermes d'adsorption</i> .....	33
c) <i>Influence du pH</i> .....	33
d) <i>Calcul des quantités adsorbées</i> .....	34
<b>II-9. MODELISATION DE L'ADSORPTION</b> .....	34
a) <i>Modèle de Freundlich</i> .....	34
b) <i>Modèle de Langmuir</i> .....	35
c) <i>Le modèle linéaire</i> .....	36
d) <i>Bilan</i> .....	36
<b><u>CHAPITRE III : CARACTERISATION DES MATERIAUX</u></b>	
<b>III-1. INTRODUCTION</b> .....	38
<b>III-2. COLLOIDALITE</b> .....	38
<b>III-3. MESURE DE LA CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE (CEC)</b> .....	38
• <i>Méthode par titrage conductimétrique</i> .....	38
<b>III-4. EXPLOITATION DES RESULTATS D'ADSORPTION DESORPTION D'AZOTE</b> .....	39
a) <i>Isotherme d'adsorption-désorption d'azote</i> .....	39
B) <i>Mesure de la surface spécifique</i> .....	40
<b>III-5. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE</b> .....	41
<b>III-6. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)</b> .....	44
<b>Conclusion</b> .....	48
<b><u>CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS</u></b>	
<b>IV-1. INTRODUCTION</b> .....	49
<b>IV-2. ADSORPTION DU BLEU AZUCRYL SUR LES MATERIAUX Mnt-Na, Mnt-Ni, Mnt-Mn, Mnt-Co</b> .....	49
<i>IV-2.1. Protocole expérimental d'adsorption du bleu azucryl</i> .....	49
<i>IV-2.2 : Influence du temps de contact sur l'adsorption de colorant</i> .....	49
1). <i>Modèle cinétique de premier ordre</i> .....	51
2). <i>Modèle du second ordre</i> .....	51
3. <i>Isothermes d'adsorption</i> .....	55
3.1: <i>Isotherme de Langmuir</i> .....	56
3.2: <i>Isotherme de Freundlich</i> .....	57
<i>IV-2.2: L'effet de la variation de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du colorant</i>	59
<i>IV-2.4: Influence du pH</i> .....	60
<i>IV-2.5: Influence de la température</i> .....	61
<b>IV-3 : Etude thermodynamique</b> .....	63
<b>CONCLUSION</b> .....	66
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	67
<b>ANNEXES</b>	



## Abréviations

$\lambda$  : est la longueur d'onde du faisceau de rayon X.

$\theta$  : est l'angle entre le faisceau incident et le réseau de plan.

$d$  : est l'espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin.

$S_s$  : Surface spécifique.

$S$  : étant la surface totale d'un échantillon de poids  $P$ .

$S_{BET}$  : la surface spécifique ( $m^2/g$ ).

$N_A$  : Constante (nombre d'Avogadro),

$a_m$  : la surface occupée par  $N_2$  ( $0.1627 \text{ nm}^2/\text{molécule d'azote}$ ),

$m$  : la masse de l'échantillon (g) et  $V_m$  : le volume molaire de  $N_2$  à TPN ( $22414 \text{ cm}^3/\text{mole}$ ).

$V$  ( $\text{cm}^2/g$ ) : représente le volume adsorbé à la pression relative  $P/P_0$ .

$C$  : la constante *BET*.

$A$  : densité optique, nombre sans dimension ;

$\mu$  : coefficient d'extinction molaire ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) ;

$l$  : longueur de la cuve, dans notre cas  $l = 1 \text{ cm}$  ;

$c$  : concentration de l'espèce à doser.

$Q$  : Quantité de polluant par unité de masse d'argile (en  $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  ou  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

$C_0$  : Concentration initiale ( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  ou  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

$C_r$  : Concentrations résiduelles à l'équilibre ( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  ou  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

$V$  : Volume de l'adsorbat (L)

$m$  : Masse de l'adsorbant (g)

$C$  : colloïdalité en %

$V$  : volume du surnageant en ml

100 : volume d'eau versé en ml

$n_f$  : le nombre de feuillet.

$d$  : La distance inter réticulaire entre les plans diffractants.

$\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement en  $\text{Å}$  ( $\lambda = 1.5406$ )

$L_{hkl}$  : Taille moyenne des cristaux dans la direction hkl en  $\text{Å}$

$\omega$  : Largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction en radian.

$\theta$  : Angle de Bragg.

$q_e$  : Quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g),

$t$  : Le temps de contact (min),

$k_v$  : Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

$K$  : Constantes de vitesse d'adsorption du second ordre (g.min/mg).

$k$  : Constantes de vitesse d'adsorption du second ordre ( $\text{min}^{-1} \cdot \text{g} / \text{mg}$ ).

$K_c$  : Constante d'équilibre

$\Delta G$  : l'enthalpie libre (Joule/mole)

$\Delta H$  : L'enthalpie (Joule/mole)

$\Delta S$  : L'entropie (Joule/mole K)

$T$  : Température absolue (K)

$C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbat

$C_e$  : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat

$R$  : constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mole K)

## LISTE DES FIGURES

<i>Figure I.1 a et b: Représentation d'un tétraèdre de silicium (a) et (b) agencement de tétraèdres en couche tétraédrique.....</i>	4
<i>Figure I.2 : Représentation d'un octaèdre de silicium (a) et (b) agencement d'octaèdres en couche octaédrique.....</i>	5
<i>Figure I.3: Agencement des couches octaédriques et tétraédriques dans les phyllosilicates. Feuillet de type 1:1 (a), feuillet de type 2:1 (b).....</i>	5
<i>Figure I.4: Structure cristalline de la montmorillonite .....</i>	9
<i>Figure I.5: Structure multi-échelle de la montmorillonite.....</i>	10
<i>Figure I.6: Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés.....</i>	12
<i>Figure II.1: Classification d'Atterberg.....</i>	25
<i>Figure II.2: Schéma de purification de l'argile de Maghnia.....</i>	27
<i>Figure II.3: Schéma de l'échange cationique de la montmorillonite sodique.....</i>	30
<i>Figure II.4: courbe d'étalonnage : variation de l'absorbance en fonction de la concentration en bleu asucryl.....</i>	32
<i>Figure II.5: Types d'isothermes d'adsorption les plus communes (avec <math>q_e</math>, la concentration à l'équilibre du composé adsorbé et C la concentration du composé en solution).....</i>	36
<i>Figure III.1: Isotherme d'adsorption désorption de la montmorillonite sodique.....</i>	39
<i>Figure III.2: Transformée de BET des bentonites naturelle (BN) et sodée (BNa) .....</i>	40
<i>Figure III.4: Spectre IR de la montmorillonite-Mn.....</i>	43
<i>Figure III.5: Spectre IR de la montmorillonite-Ni.....</i>	43
<i>Figure III.6: Spectre IR de la montmorillonite-Co.....</i>	44
<i>Figure III.7: Diffractogrammes des rayons X de l'argile brute.....</i>	45
<i>Figure III.8: Diffractogrammes des rayons X de la Mnt-Na.....</i>	46
<i>Figure III.9: Diffractogrammes des rayons X de la Mnt-Ni.....</i>	46
<i>Figure III.10: Diffractogrammes des rayons X de la Mnt-Co.....</i>	47
<i>Figure IV-1 : Influence de la durée de contact.....</i>	50
<i>Figure IV.2a. Courbe de second ordre de l'adsorption du colorant par Mnt-Na.....</i>	52
<i>Figure IV.2b. Courbe de second ordre de l'adsorption du colorant par Mnt-Ni.....</i>	52
<i>Figure IV.2c. Courbe de second ordre de l'adsorption du colorant par Mnt-Mn.....</i>	53
<i>Figure IV.2d. Courbe de second ordre de l'adsorption du colorant par Mnt-Co.....</i>	53
<i>Figure IV.3 : isotherme d'adsorption du colorant sur les matériaux.....</i>	55
<i>Figure IV.4: Isothermes d'adsorption du colorant par la Mnt-Na selon le modèle de Langmuir. ....</i>	56
<i>Figure IV.5: Isothermes d'adsorption du colorant par la Mnt-Na selon le modèle de Freundlich.....</i>	57
<i>Figure IV.6a: Isothermes d'adsorption du colorant selon le de modèle de Freundlich par la Mnt-Ni.....</i>	57
<i>Figure IV.6b: Isothermes d'adsorption du colorant selon le de modèle de Freundlich, par la Mnt-Mn.....</i>	58
<i>Figure IV.6c: Isothermes d'adsorption du colorant selon le de modèl de Freundlich, par la Mnt-Co.....</i>	58
<i>Figure IV.7: L'influence de la masse des quatre adsorbants sur l'adsorption du colorant</i>	60
<i>Figure IV.8: Influence du pH sur l'adsorption du bleu asucryl sur la Mnt-Na.....</i>	61
<i>Figure IV.9: Evolution de la température sur l'équilibre d'adsorption du colorant sur les adsorbants.....</i>	62



**LISTE DES TABLEAUX**

<i>Tableau I.1: Classification des phyllosilicates .....</i>	6
<i>Tableau I.2: Classification des smectites.....</i>	8
<i>Tableau II-1: La composition chimique de l'argile brut de Maghnia (% en poids).....</i>	24
<i>Tableau III-1: Données expérimentales des études texturales.....</i>	41
<i>Tableau IV-1: Constantes de vitesse du premier ordre. ....</i>	54
<i>Tableau IV-2: Constantes de vitesse du second ordre.....</i>	54
<i>Tableau IV-3: Les valeurs des paramètres de Freundlich calculé pour les différents matériaux.....</i>	63
<i>Tableau VI-4 : Paramètres thermodynamique de l'adsorption du colorant sur la Mnt-Na, la Mnt-Ni, la Mnt-Mn et la Mnt-Co à différentes températures.....</i>	65

### ***INTRODUCTION GENERALE***

Le secteur de l'eau demeure caractérisé par l'acuité de certains problèmes notamment la dégradation qualitative et quantitative des ressources en eau, auxquels s'ajoutent ceux causés par les conditions climatiques et la prolifération des foyers de pollution. L'eau devient ainsi un vecteur de pollution <sup>[1]</sup>.

Les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine,...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination des éléments polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes ou à l'origine de troubles graves pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme <sup>[2]</sup>.

Les éléments polluants qui sont introduits de manière importante dans l'environnement sont de nature organique, tels que, les détergents et colorants <sup>[3-7]</sup> ou de natures métallique <sup>[8-12]</sup>, qui ne peuvent entraîner que des effets néfastes <sup>[13]</sup>. Les rejets de l'industrie du textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine, en particulier, les différents colorants qui sont utilisés en excès pour améliorer la teinture <sup>[14-18]</sup>. De ce fait les eaux de rejets se trouvent fortement concentrés en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement <sup>[19-22]</sup>.

L'utilisation du charbon dans le processus d'adsorption est également très sollicitée. Le charbon actif présente une forte capacité d'adsorption due essentiellement à sa grande surface spécifique mais ce procédé reste très coûteux <sup>[23]</sup>.

L'attention a été focalisée par la suite sur l'utilisation de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels abondants. C'est le cas des argiles <sup>[24,28]</sup>.

En tant que matière première brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent <sup>[29,30]</sup>, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires <sup>[31]</sup>. Ces derniers, appelés aussi cations mobiles ou compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du

gonflement, de la plasticité et de la thixotropie <sup>[32]</sup>, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles <sup>[2]</sup>.

L'évolution scientifique et technique et les progrès technologiques et sociaux qui en découlent ont engendré un essor économique qui nécessite une utilisation de grandes quantités d'argile. Ceci a suscité de nombreux travaux afin de développer l'efficacité des matières premières argileuses et étudier leurs éventuelles applications industrielles. Actuellement l'argile est utilisée soit telle quelle (à l'état brut ou naturel), soit après avoir subi un traitement. Les divers traitements sont entre autres, le pontage <sup>[33,34]</sup> et l'activation <sup>[35,36]</sup>.

C'est ainsi que l'argile trouva son utilisation dans divers domaines d'activités:

Dans le traitement des eaux polluées par des composés organiques toxiques <sup>[37-39]</sup>; dans la rétention des éléments radioactifs <sup>[40]</sup>, dans la fixation de métaux lourds <sup>[41]</sup>, de colorants de textiles <sup>[42]</sup>, de pesticides et autres herbicides <sup>[43-45]</sup> qui sont présents en solutions aqueuses<sup>[46]</sup>. Elle est utilisée dans la fonderie, dans l'industrie des détergents et du papier, dans le forage des puits pétroliers où elle est appelée boue de forage après avoir subi une activation au carbonate de sodium <sup>[47]</sup>. Comme terre décolorante elle a une multitude utilisations dans l'industrie des corps gras <sup>[48-50]</sup> et de purification des produits chimiques <sup>[51,52]</sup>, dans le traitement du sirop <sup>[53,54]</sup> et dans la régénération des huiles usagées de moteurs automobiles <sup>[55,56]</sup>. Certains auteurs ont mis au point des électrodes ioniques à base d'argile <sup>[57]</sup>. Sa structure en feuillet fait de l'argile un tapis d'étanchéité imperméable pour conserver des substances très toxiques <sup>[58]</sup>. Modifiée par pontage, elle devient un agent catalytique de beaucoup de réactions chimiques <sup>[59,60]</sup>. La bentonite gonfle et retient des grandes quantités d'eau, à cet effet on l'utilise dans l'agriculture pour retenir l'humidité et réduire les infiltrations d'eau <sup>[61]</sup>. Mélangée à certaines substances cosmétiques, on en fabrique de nombreux produits de beauté, d'ailleurs les dermatologues la recommandent comme masque d'argile pour nettoyer la peau <sup>[62]</sup>. D'autres applications médicales peuvent être citées <sup>[63]</sup>. L'argile guérit aussi les douleurs abdominales et les ballonnements et a des effets antidiarrhéiques prouvés. Le dictionnaire Vidal lui réserve pas moins de quarante spécialités sous la rubrique protectrice intestinale. On conclut que les argiles ont un domaine d'utilisation largement diversifié dans l'industrie et leurs propriétés thérapeutiques sont considérables.

L'Algérie possède plusieurs gisements d'argile. Les plus importants sont situés à l'Ouest du pays d'où est extraite une argile connue sous le nom commercial de bentonite.

La disponibilité du matériau argileux associé à son faible coût, nous a amené à développer des études de valorisation de cette ressource minérale locale <sup>[64]</sup>.

Cette présente étude est subdivisée en quatre chapitres :

✓ Le premier chapitre est consacré à un aperçu sur la structure et les propriétés générales des argiles.

✓ Le deuxième chapitre est une description de la purification de notre argile pour la débarrasser du sable, du limon et autres impuretés qu'elle contenait à l'état brut. Il présente les techniques analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés.

✓ Le troisième chapitre est une caractérisation par les méthodes de diffraction de Rayon X et de spectroscopie Infrarouge des bentonites brute et purifiée y est présentée suivi par l'étude de l'échange cationique par les métaux de transition (Mn, Co et Ni).

✓ Le quatrième chapitre est une étude comparative de la capacité adsorptive entre la montmorillonite sodique et la montmorillonite échangée vis à vis d'une substance organique, colorant de textile, appelé le Bleu Asucryl (GRL) (BA).

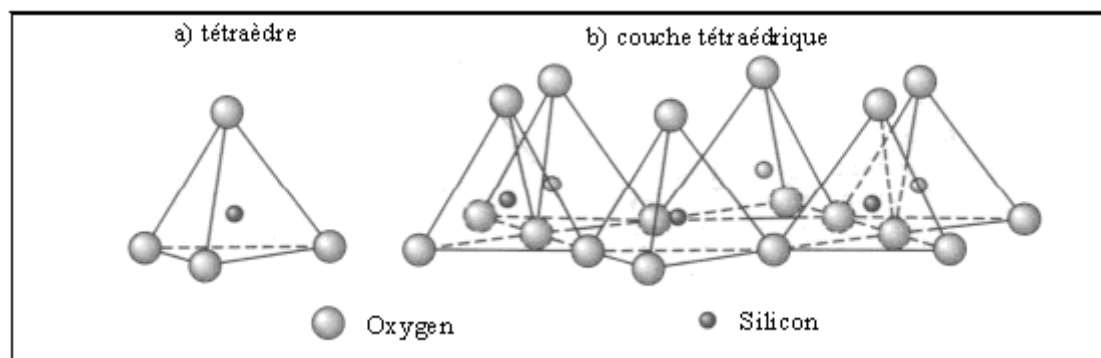
## I-1. INTRODUCTION

Les matériaux argileux (ou plus simplement "argiles") sont ubiquistes à la surface de la terre. Du fait de leur mode de formation. Ce sont en général des matériaux polyphasiques, composés à la fois de phases minérales et organiques. Les phases minérales pures, dites "minéraux argileux", représentent alors des proportions variables du matériau global <sup>[1]</sup>. Ils sont principalement des phyllosilicates, c'est-à-dire qu'ils sont constitués par un empilement de feuillets. On distingue quatre niveaux d'organisation:

- ✓ les plans sont constitués par les atomes;
- ✓ les feuillets, tétraédriques ou octaédriques, sont formés par une combinaison de plans;
- ✓ les couches correspondent à des combinaisons de feuillets;
- ✓ le cristal résulte de l'empilement de plusieurs couches.

## I-2. STRUCTURE ET CLASSIFICATION

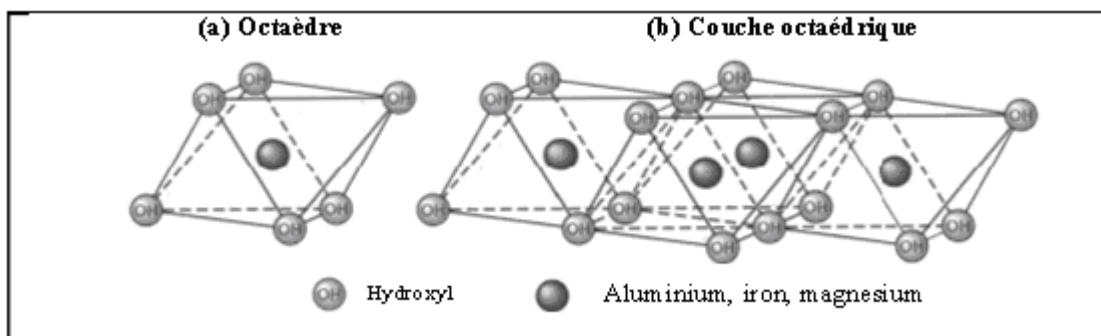
Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de  $\text{SiO}_4^{4-}$  forment des feuillets infinis bi-dimensionnels dans lesquels un atome de silicium est entouré de 4 atomes d'oxygène (**Figure I.1a**). L'arrangement pseudo hexagonal de six tétraèdres ayant chacun trois sommets en commun avec les tétraèdres voisins conduit à la formation d'une couche tétraédrique (T) (**Figure I.1b**).



**Figure I.1:** Représentation d'un tétraèdre de silicium (a) et (b) agencement de tétraèdres en couche tétraédrique

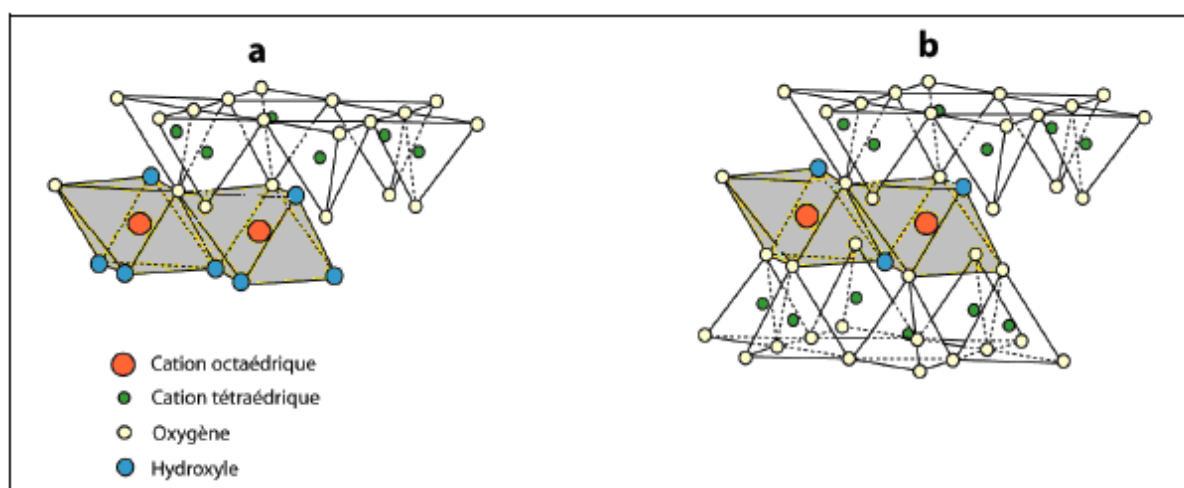
La couche octaédrique <sup>[1,65]</sup> des feuillets est composée majoritairement de cations  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$ , dont les octaèdres de coordination (**Figure I.2a**) partagent uniquement des arêtes

entre eux. Chaque tétraèdre des couches T partage un coin avec la couche octaédrique. Les oxygènes de la couche octaédrique qui ne partagent pas une liaison avec les tétraèdres sont protonés (*Figure I.2b*).



*Figure I.2 : Représentation d'un octaèdre de silicium (a) et (b) agencement d'octaèdres en couche octaédrique*

Selon le nombre de couches empilées, on distingue notamment les phyllosilicates 1:1 ou TO, dont les feuillets sont constitués d'une couche T suivie d'une couche O (par exemple la kaolinite), et les phyllosilicates 2:1 ou TOT, dont les feuillets sont constitués d'une couche O entourée de deux couches T (cas des smectites).<sup>[65]</sup>



*Figure I.3: Agencement des couches octaédriques et tétraédriques dans les phyllosilicates. Feuillet de type 1:1 (a), feuillet de type 2:1 (b)*<sup>[65]</sup>

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles 1966-1972) et plus tard, ceux de Pedro (1994)<sup>[66]</sup>, ont permis d'aboutir à une classification des argiles qui repose sur l'utilisation des critères suivants:

- ✓ Type de feuillets 2:1 ou 1:1;
- ✓ Charge globale du feuillet;
- ✓ Nature des cations interfoliaires.
- ✓ L'épaisseur et la structure du feuillet.

On distingue ainsi 4 groupes <sup>[36]</sup>.

**Minéraux à 7 Å:** (kaolinite, Halloysite, Dombasite, ....)

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

**Minéraux à 10 Å:** (Pyrophyllite, Illite, Montmorillonite, Saponite,...)

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

**Minéraux à 14 Å:** (Chlorites)

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires.

**Minéraux interstratifiés:** L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

Les phyllosilicates sont classés par groupes ou familles en fonction de la nature du feuillet (**Tableau I-1**). Les phyllosilicates 2:1, sont également classés en sous-groupes en fonction de l'occupation des couches tétraédrique et octaédrique et de la charge du feuillet.

**Tableau I-1 : Classification des phyllosilicates de type 1 :1 et 2 :1 <sup>[67]</sup>**

Nature du feuillet	Groupe	Espèces minérales				
		Eléments majeurs de la structure				
		Si, Al	Si, Al, Fe, Mg	Si, Al, Mg	Si, Mg	Si, Fe
1:1	Kaolinite	Kaolinite Halloysite	Berthierine	Amésite	Serpentine (Antigorite) Chrysotile	Cronstedtite
2:1	Talc Smectite Vermiculite Mica	Pyrophyllite Beidellite Illite Vermiculite Muscovite	Minnesotaïte Montmorillonite Mellite Vermiculite	Saponite Vermiculite Phlogopite	Talc Stevensite Hectorite	Nontronite Glauconite

Parmi l'ensemble des argiles citées dans le *Tableau I-1*, les trois familles les plus importantes sont les kaolinites, les illites et les smectites :

### ***I-2.1. Famille des kaolinites***

Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux, de composition  $(\text{Si}_2)(\text{Al}_2)\text{O}_5(\text{OH})_4$  par demi-maille. Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets.<sup>[32]</sup>

### ***I-2.2. Famille des illites***

Comme les smectites, cette famille est aussi un phyllosilicate 2:1. Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables: l'illite a une capacité d'échange cationique faible. Il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires.<sup>[32]</sup>

### ***I-2.3. Famille des smectites***

De même que pour les illites, il existe de très nombreuses variétés de smectites du fait de substitutions tétra- et octaédriques (*Tableau I.1*). La structure de la couche octaédrique des smectites, ainsi que la localisation des substitutions, ont conduit à une classification de ces minéraux. Ainsi, il existe deux grandes catégories de smectites. Les premières sont dites dioctaédriques du fait de l'occupation de seulement deux sites octaédriques sur trois. Parmi elles, certaines présentent majoritairement des substitutions dans la couche octaédrique (montmorillonite), alors que d'autres sont principalement substituées dans les couches tétraédriques (beidellite). Typiquement, l'ion en site octaédrique est alors l'aluminium, qui est remplacé par du magnésium ou du fer, alors que le silicium tétraédrique est remplacé par de l'aluminium. Il existe un troisième type de smectite dioctaédrique, possédant essentiellement du fer au degré d'oxydation III dans sa couche octaédrique, remplacé par de l'aluminium ou du magnésium (nontronite). Les autres smectites sont trioctaédriques, car, dans ce cas, tous les sites octaédriques sont occupés. L'ion en site octaédrique est en général le magnésium. Parmi elles, certaines sont caractérisées par des substitutions du magnésium par le lithium dans la couche octaédrique (hectorite), alors que pour d'autres, les substitutions ont principalement lieu dans la couche tétraédrique, où le silicium est remplacé par de l'aluminium (saponite). La localisation des substitutions est un facteur déterminant dans les propriétés d'adsorption des smectites, d'où l'importance de la classification décrite ici. Cependant, la montmorillonite et l'hectorite, dans lesquelles les substitutions ont principalement lieu dans la couche



octaédrique, sont les plus répandues dans la nature, et donc les plus souvent étudiées. [32]

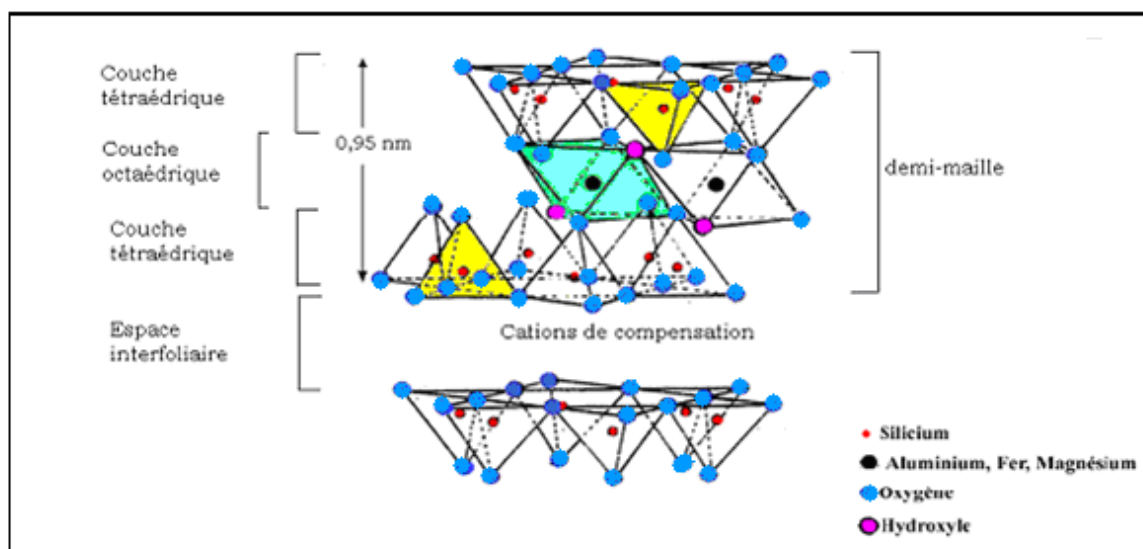
Tableau I.2. Classification des smectites [68].  $M^{2+}$ : cation divalent

Rapport charge Te / charge Oc	Smectites dioctaédriques		Smectites trioctaédriques	
	Cation octaédrique majoritaire	Type de smectite	Cation octaédrique majoritaire	Type de smectite
$X_t / X_0 < 1$	$Al^{3+} (M^{2+})$	Montmorillonite	$Mg^{2+}$	Stevensite
$X_t / X_0 > 1$	$Al^{3+}$	Beidellite	$Mg^{2+} (Li^+)$	Hectorite
	$Fe^{3+}$	Nontronite	$Mg^{2+}$	Saponite

### I-3. LA MONTMORILLONITE

La montmorillonite possède une structure cristalline basée sur celle de la pyrophyllite dont la formule est  $[Si_4Al_2O_{10}(OH)_2]_2$ . Elle se distingue des autres smectites par une substitution isomorphe dans la couche octaédrique d'ions aluminium par des ions magnésium ou de Fer, lui conférant ainsi une formule du type  $[Si_4 O_{10} Al^{3+(2-X)} Mg^{2+X} (OH)_2]^{X-}$ . Ces substitutions entraînent alors un déficit de charge au sein du feuillet qui est contrebalancé par la présence de cations, dits *cations compensateurs*, entre les feuillets ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ , ...)

La structure cristalline proprement parlée peut être décrite en considérant une demi maille (le motif répété périodiquement dans la direction (001) nécessitant la prise en compte de 2 feuillets). Cette demi-maille se décompose en une couche d'octaèdres comprise entre deux couches de tétraèdres, qui sont finalement une couche médiane d'oxyde métallique et deux couches de silice. Leur organisation cristallographique est représentée sur la **Figure I-4** ci-dessous :



**Figure I.4 :** Structure cristalline de la montmorillonite <sup>[69]</sup>

C'est la répétition de cette demi-maille dans les directions x et y qui forme le feuillet.

La juxtaposition de ces deux couches tétraédriques de part et d'autre d'une couche octaédrique conduit à un feuillet d'une épaisseur de l'ordre 0,95 nm alors que les dimensions latérales peuvent varier de plusieurs dizaines de nanomètre à plusieurs microns. La structure finale d'un phyllosilicate et, plus précisément, de la montmorillonite résulte de l'empilement régulier de ces feuillets. L'espace compris entre deux feuillets est appelé *espace interfoliaire*. La distance réticulaire périodique  $d_{001}$  mesurée par diffraction des rayons X représente l'épaisseur d'une unité associant un feuillet à un espace interfoliaire.

La montmorillonite se caractérise alors par un facteur de forme (rapport L/e) variant de 100 à 1000 et une surface spécifique élevée (de l'ordre de 800 m<sup>2</sup>/g à l'état naturel). Elle a également la propriété de présenter plusieurs types d'organisation selon l'échelle d'observation <sup>[69]</sup>

### **I-3.1. Microstructure**

Nous présentons dans cette partie les différentes formes de cette organisation multi-échelle. Les différentes unités structurales ont été représentées schématiquement sur la **Figure I-5:**

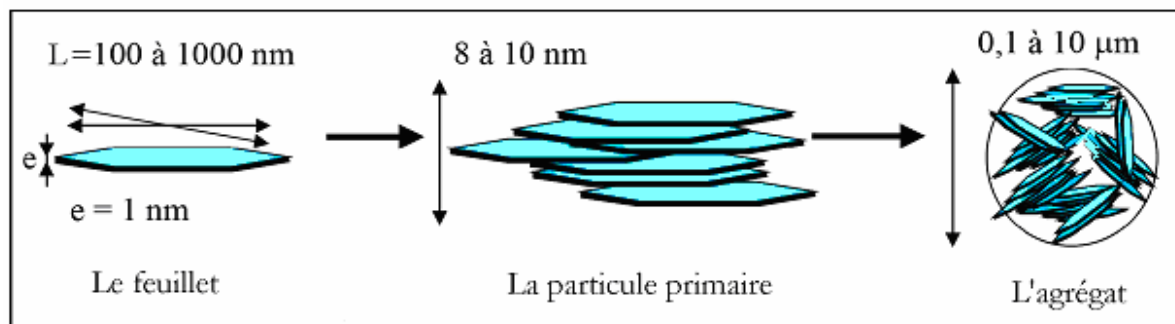


Figure I.5 : Structure multi-échelle de la montmorillonite <sup>[70]</sup>.

### I-3.2. Le feuillet

Chaque feuillet, résultant de l'enchaînement d'une demi-maille dans les directions x et y, peut être assimilé à une lamelle ayant des dimensions de l'ordre du nanomètre d'épaisseur et du micron de dimensions latérales et se révélant relativement souples et déformables. Dans la famille des smectites, la charge varie de 0,2 à 0,6 électrons par maille, selon le type et la localisation de la substitution et le taux d'occupation de la couche octaédrique. Dans son cas, la montmorillonite possède 0,3 à 0,4 électrons par maille issus de substitutions isomorphes dans la couche octaédrique.

### I-3.3. La particule primaire <sup>[32,69]</sup>

Elle est constituée d'un empilement de 5 à 10 feuillets retenus par des interactions électrostatiques attractives entre les feuillets et les cations compensateurs. Elle fait de l'ordre de 8 à 10 nm d'épaisseur. Les substitutions dans une montmorillonite étant de type dioctaédrique, ce type de localisation de charge empêche les cavités hexagonales (formées par l'enchaînement des tétraèdres) de deux feuillets adjacents de se superposer. L'arrangement global au sein d'une particule primaire de montmorillonite présente donc des feuillets tournés dans leur plan par rapport à leurs voisins. Ce désordre se confine néanmoins au plan (x, y), et les feuillets restent tous perpendiculaires à la direction verticale z.

### I-3.4. L'agrégat <sup>[69]</sup>

C'est un ensemble de particules primaires organisées de manière aléatoire ayant une taille variant de 0,1 à 100 microns. Cette structure multi-échelle développe différents niveaux de porosité expliquant l'aptitude des MMT au gonflement, l'absorption d'eau se fait à plusieurs niveaux :

- ❖ Par hydratations des cations compensateurs (la faible charge, sa localisation dans la couche médiane et l'arrangement désordonné des feuillets rendent les interactions moindres et facilitent leur écartement)
- ❖ Par capillarité au sein des galeries et des porosités inter-particulaires et inter-agrégats.

#### **I-4. PROPRIETES DES ARGILES :**

Les minéraux argileux se caractérisent par plusieurs propriétés principales:

- ✓ leurs surfaces spécifiques;
- ✓ leurs capacités d'adsorption d'eau ;
- ✓ la charge de leurs surfaces ;
- ✓ leurs multiples possibilités d'échanges ioniques ;
- ✓ leurs gonflements dans des milieux organiques ;

Une particule argileuse en suspension dans l'eau est colloïdale, se disperse et pouvant atteindre plusieurs couches <sup>[71,72]</sup>.

##### ***I-4.1. Colloïdalité***

Le terme colloïdal désigne des substances assez divisées pour que les particules ne soient visibles qu'au microscope électronique <sup>[71]</sup>. Donc la colloïdalité est liée à l'extrême finesse des particules. On sait qu'à ce stade de division, les particules forment des suspensions stables et donnent lieu à des phénomènes de prise, grâce à leur grande surface d'interaction <sup>[43]</sup>. La colloïdalité vient du fait que des charges négatives sont présentes à la surface des particules. Pour respecter l'électroneutralité des grains d'argile, celles-ci vont s'entourer d'une double couche. L'une fixe et l'autre diffuse.

##### ***I-4.2. Dispersion***

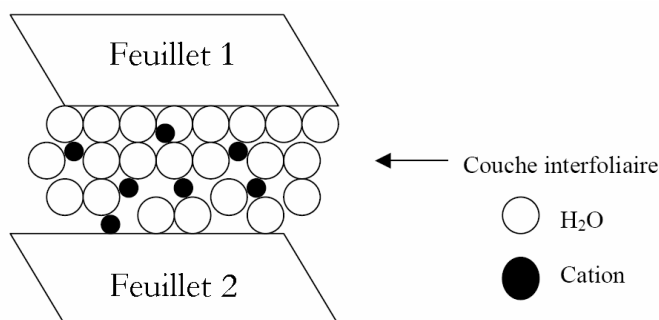
Les argiles se dispersent dans l'eau et forment des suspensions plus ou moins stables <sup>[43]</sup>. La dispersion de l'argile est due à :

- ✓ la propriété colloïdale
- ✓ la capacité d'échange
- ✓ l'appartenance au groupe des silicates

L'édifice silicaté est un stabilisateur des propriétés relatives aux colloïdes échangeurs de cations <sup>[71]</sup>.

### I-4.3. Gonflement et hydratation

L'eau interfeuillet est responsable du phénomène de gonflement (**Figure I-6**). Chez les smectites, les cations échangeables jouent le même rôle lors de l'hydratation intracristalline. Ainsi, dans une smectite les cations interfoliaire  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{H}^+$  et  $\text{Ag}^+$  échangés, provoquent un gonflement illimité de chaque feuillet. Au contraire, lorsqu'on opère avec les cations divalents, l'hydratation est très forte aux faibles humidités et limitée à trois couches d'eau aux humidités fortes <sup>[71,73,74]</sup>.



**Figure I.6 :** Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés <sup>[32]</sup>

Lorsqu'on passe d'une smectite échangée aux cations cités plus haut, à une smectite échangée aux cations potassiums, on observe des difficultés de gonflement (généralement limité à une couche). Il en est de même pour tous les cations plus gros que  $\text{K}^+$  <sup>[73,74]</sup>.

### I-4.4. Capacité d'échange

Les atomes de valence  $n$  substitués dans les couches octaédriques ou tétraédriques par d'autres atomes de valence inférieure, créent dans le feuillet une charge globale négative. La compensation de cette charge est assurée par des cations échangeables, localisés dans l'espace interfoliaire. Ce sont généralement des cations  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ , etc. Le nombre et la nature du cation échangeable caractérisent l'argile.

Par ailleurs certains auteurs <sup>[67]</sup> citent une capacité d'échange supplémentaire liée aux phénomènes de bordure. C'est à dire que chaque fois qu'un cristal est brisé, les valences situées dans le plan de rupture ne sont pas saturées, les éléments de charge opposée viennent généralement neutraliser ces charges.

L'ensemble de ces charges mobiles peut être estimé et son calcul donne ce qu'on appelle la Capacité d'Echange Cationique ou CEC.

La mesure de la CEC se fait par remplacement de ces cations internes par des cations venus de l'extérieur. Elle est exprimée en milliéquivalents grammes/100 g d'argile.

Pour évaluer la CEC de la bentonite, il existe plusieurs méthodes d'analyse : la méthode au bleu de méthylène <sup>[75, 76]</sup>, la méthode au cobalt <sup>[77]</sup> et la méthode conductimétrique <sup>[51]</sup>. D'autres méthodes sont aussi précises et rapides <sup>[78]</sup>.

#### ***I-4.5. Surface spécifique***

La fine taille des argiles leur confère une surface importante par rapport au volume des particules <sup>[44]</sup>. C'est la surface des feuillets et de celle de leurs bordures, exprimée en m<sup>2</sup> ou cm<sup>2</sup> par gramme d'argile. La mesure de la surface spécifique présente plusieurs difficultés :

✓ La disposition ou la superposition des feuillets n'est pas uniforme et ordonnée pour estimer théoriquement la surface spécifique <sup>[67]</sup>.

✓ L'eau adsorbée par l'argile n'est jamais désorbée en totalité. ESCARD J., lors de ses expériences d'adsorption d'azote sur les minéraux argileux <sup>[71]</sup>, mesure une surface spécifique apparente inférieure à la surface réelle. Cette surface apparente croît à mesure qu'on désorbe l'eau contenue dans l'argile, mais les dernières traces d'eau rendent inaccessible une partie de la surface spécifique. C'est à dire qu'au début, les voies de passage du gaz sont obstruées par les molécules d'eau fixées par les cations et lorsqu'on élimine les dernières traces d'eau la surface spécifique diminue.

Pour CAILLERE S. et coll. <sup>[67]</sup> il y a deux types de surfaces qu'on mesure par deux techniques différentes (azote et glycérol). L'azote présente une faible affinité pour les espaces interfoliaires et mesure par conséquent la surface externe. Le glycérol provoquant une solvation des cations échangeables, met alors en évidence toutes les surfaces susceptibles d'entrer en contact avec le liquide. C'est la surface totale. La surface interne est calculée par soustraction de la surface externe à la surface totale.

Les smectites ont les surfaces totales maximales:

Surface Smectites > Surface Vermiculites >>> Surface Illites > Surface Kaolinites = Surface Chlorites.

#### ***I-5. L'adsorption***

Les phyllosilicates ont la propriété de former facilement des complexes lamellaires par l'insertion de molécules d'eau ou organiques dans l'espace interfoliaire. Ce phénomène, appelé

gonflement, s'accompagne d'une augmentation du paramètre  $c$  de la maille et dépend de la charge du feuillet, de la localisation de celle-ci et de la nature des cations de compensation [67].

Les cations divalents comme  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , ..., facilitent l'adsorption d'eau dans l'espace interfoliaire en formant des macro-cations. Le paramètre  $c$  augmente jusqu'à une valeur de l'ordre de 16 Å. L'adsorption de molécules organiques peut apporter un caractère hydrophobe au phyllosilicate et entraîner une importante augmentation du paramètre  $c$ , jusqu'à 19 Å. Les phyllosilicates possédants de telles propriétés de gonflement sont classées dans la famille des smectites.

### ***I-5.1. Définition de l'adsorption:***

La sorption est définie comme étant la rétention de substances à la surface des solides : mécanisme d'échange d'ions, complexation de surface et précipitation de surface.

L'adsorption est définie comme étant la fixation des molécules de solutés (contenue dans une phase liquide ou gazeuse) à la surface d'un solide par l'intermédiaire de liaisons de type de Van Der Waals ou chimique. Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre auquel correspond une concentration bien déterminée du soluté.

### ***I-5.2. Types d'adsorption***

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique.

#### ***a). Adsorption physique*** <sup>[1]</sup>.

Appelée également physisorption, elle est caractérisée par une faible énergie de liaison inférieure à 10 Kcal/mol et elle correspond aux liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals. Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbante peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé.

#### ***b). Adsorption chimique*** <sup>[1]</sup>.

Appelée également chimisorption, elle met en jeu une énergie élevée (supérieure à 10 Kcal/mol) et correspond aux liaisons covalentes plus permanentes entre l'adsorbant et la molécule adsorbée. Les mécanismes les plus fréquents dans ce cas sont la protonation et l'échange d'ions. Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la

première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption.

### ***I-5.3. Nature du mode d'adsorption <sup>[1]</sup>.***

L'adsorption d'une substance est gouvernée par de multiples types d'interaction. Selon la nature des constituants de l'adsorbant et des molécules adsorbées, différents types de liaisons peuvent exister simultanément. Les liaisons les plus importantes sont:

- ✓ Liaison de Van Der Waals ;
- ✓ Liaison ionique ;
- ✓ Liaison hydrogène ;
- ✓ Liaison covalente ;
- ✓ Liaison par transfert de charge ;

### ***I-5.4. Principaux facteurs influençant l'adsorption <sup>[1]</sup>.***

Un grand nombre de paramètres et de propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support, desquels nous citons:

- ✓ La polarité et la polarisabilité des molécules adsorbées ;
- ✓ La taille de ces molécules ;
- ✓ La nature de leurs groupements fonctionnels ;
- ✓ Leur  $pK_a$  ;
- ✓ Leur solubilité ;
- ✓ La composition du milieu adsorbant (teneur en argile, en matière organique, en eau, température, ...);
- ✓ Le pH du milieu.

### ***I-5.5. Théorie d'adsorption en phase liquide <sup>[1]</sup>.***

La modélisation de l'adsorption, d'un soluté en phase liquide sur un matériau solide, emprunte certaines relations utilisées pour l'étude de l'adsorption de gaz sur un oxyde métallique dans des conditions réversibles. La représentation la plus utilisée est l'isotherme



d'adsorption qui exprime, à température constante, la relation entre les concentrations de soluté et d'adsorbat.

L'utilisation d'isotherme d'équilibre permettra d'atteindre les valeurs thermodynamiques induites par le phénomène mais sans aucune spéculation quant au chemin, souvent très complexe, suivi par la réaction d'adsorption ou de désorption.

Plusieurs isothermes établies de façon théorique ou empirique sont utilisées au cours de ce travail :

- L'équation de Langmuir basée sur la fixation d'une couche mono-moléculaire d'adsorbat.
- La relation de Freundlich, quant à elle, permet souvent une représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre un micropolluant et la surface d'un support solide.

Les différentes modélisations utilisées dans cette étude sont parmi les plus couramment utilisées <sup>[1]</sup>.

#### ***I-6. Les colorants textiles :***

Les colorants textiles sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels <sup>[79]</sup> tels que le domaine automobile, chimique, papeterie et plus particulièrement le secteur textile, où toutes les gammes de nuance et de familles chimiques sont représentées. Les affinités entre le textile et les colorants varient selon la structure chimique des colorants et le type de fibres sur lesquelles ils sont appliqués. Il n'est pas rare de constater qu'au cours des processus de teinture 15 à 20 % des colorants, et parfois jusqu'à 40% pour les colorants soufrés et réactifs, est évacué avec les effluents liquides qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable.

Ces rejets colorés posent un problème esthétique, mais également sanitaire car un grand nombre de ces colorants est toxique. Comme tous les composés organiques dangereux pour l'homme, les colorants réclament des traitements spécifiques cependant les procédés classiques utilisés par les usines de traitements des eaux usées sont mal et parfois même pas adaptés à la dépollution de ces polluants biocides. Une technique de traitement adaptée aux rejets de l'industrie de textile doit avant tout atteindre des performances équivalentes lorsqu'on doit traiter un effluent mélangé <sup>[80-88]</sup>.

#### **Classification des colorants textiles**

- *Les colorants acides ou anioniques ;*
- *Les colorants basiques ou cationiques ;*

- *Les colorants de cuve ;*
- *Les colorants directs ;*
- *Les colorants à mordants ;*
- *Les colorants réactifs ;*
- *Les colorants développés ou azoïques ;*
- *Les colorants dispersés.*

**Les colorants acides ou anioniques :** Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates. Ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles.

**Les techniques de dépollution :** intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types : physique, chimique et biologique.

**Méthodes physiques :**

- **Filtration sur membrane :**

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques.

- **Adsorption sur charbon actif :**

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide.

Le charbon activé est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération.

**Méthode physico-chimique :**

**coagulation – floculation :**

Sous le terme de coagulation-floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floccs). Les floccs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. La coagulation-floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau.

**Méthodes chimiques :**

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour le traitement des organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement

avant des procédés biologiques, le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique.

**Méthodes biologiques :**

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène.

Le procédé d'adsorption (multi adsorption) sur charbon actif, est le procédé le plus utilisé et recommandé pour le traitement des eaux résiduaires dans les industries textiles, mais malgré son efficacité il reste un matériau onéreux et pour la plupart du temps importé, la recherche de nouveaux produits qui proviennent d'une source bon marché et disponible. Dans cette partie, nous allons présenter quelques références bibliographiques les plus récentes.

**HO et MCKAY, en 1998** <sup>[80]</sup>.

Ils ont étudié l'adsorption de deux colorants, basique nommé le bleu 69 et acide nommé l'acide 25 par le bois. La modélisation des résultats montre que le modèle de pseudo second ordre est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption, et les isothermes d'adsorption des deux colorants sont décrites par le modèle de Langmuir.

**A. Safa, et al; en 2004** <sup>[89]</sup>.

Ont étudié l'adsorption des deux acides nommés, l'acide Red 57 (AR57) et l'acide Bleu 294 (AB294) sur l'argile activée en fonction du temps de contact, du pH et de la température. Ils ont trouvés que :

- L'adsorption est favorable aux pH acide.
- La modélisation des résultats montre que le modèle du pseudo second ordre est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption.

**W.T. Tsai et al. En 2005** <sup>[90]</sup>.

L'argile blanche activée (ABE) a été également employée comme adsorbant pour l'adsorption du colorant basique (l'éthyle violet ou basique violet 4) à diverses concentrations initiales. Les résultats expérimentaux ont prouvés que le processus d'adsorption peut être bien décrit avec le modèle de pseudo second ordre, les deux modèles de Langmuir et de Freundlich ont semblé adapter bien les données d'isotherme.

**Z. Dali-Youcef et en 2006** <sup>[37]</sup>.

Des sédiments de barrage (vase) ont subi une activation acide au chlorure d'ammonium ; le matériau est utilisé comme adsorbant d'un colorant rouge utilisé dans l'industrie du textile. Une étude similaire a été réalisée en utilisant également une argile locale, la bentonite acidifiée par l'acide sulfurique à titre de comparaison. Les isothermes d'adsorption du colorant rouge sur ces matériaux ont montré de grandes affinités adsorbant-adsorbat. La vase activée s'avère un meilleur adsorbant pour le colorant rouge par rapport à la bentonite acidifiée. Les isothermes d'adsorption du colorant rouge correspondent au modèle de Langmuir, avec une capacité d'adsorption maximale égale à 384,61 mg/g.

**A.E. Ofomaja en 2007** <sup>[91]</sup>.

Ils ont étudié l'effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène sur la fibre de grain de pomme. Les études cinétiques et les isothermes ont été réalisées aux températures s'étendant de 299 à 339 K. Le modèle de pseudo second ordre a décrit mieux le processus d'adsorption. Les données d'isotherme ont été analysées par les isothermes de Langmuir et de Freundlich. La quantité adsorbée par le modèle de Langmuir est  $233.41 \text{ mg.g}^{-1}$  à 299 K.

**M. Mana et al .en 2007** <sup>[92]</sup>.

L'argile blanche traitée par une solution d'hydroxyde de sodium suivie d'un traitement thermique (100°C). Le matériel obtenu (TSBE) a été lavé, séché et étudié pour l'adsorption du bleu de safranine et de bleu du méthylène. Les résultats cinétiques ont adapté au modèle de pseudo second ordre et le modèle de diffusion de l'intra particule de Weber et de Morris, le pH n'a eu aucun effet sur l'efficacité de l'adsorption. Les isothermes ont suivi le modèle de Langmuir pour différentes concentrations en adsorbant.

**E. Eren, en 2008** <sup>[93]</sup>.

Le comportement d'adsorption du cristal violet (CV) par la bentonite brute (RB) et la bentonite activée (AAB) a été étudié en fonction de diverses paramètres tels que : la concentration de (CV), le temps de contact et la température. Pour décrire les isothermes d'équilibre, les modèles de Langmuir et de Freundlich ont été appliqués. Pour décrire les données cinétiques, les modèles de pseudo premier ordre, et du pseudo second ordre ont été employés. Les résultats adaptent mieux au modèle du pseudo second ordre.

**C.A.P. Almeida et al. En 2008** <sup>[94]</sup>.

Dans cette étude, ils ont utilisé la montmorillonite comme adsorbant pour l'élimination d'un colorant cationique qui est le bleu de méthylène (MB) dans différentes conditions de concentration initiale en colorant, de concentration en adsorbant, du temps de contact, du pH de la solution, et de la température. Les résultats expérimentaux ont démontré que les données d'équilibre sont adaptées à l'isotherme de Langmuir. Les données cinétiques sont décrites par le modèle de pseudo second ordre. Les résultats indiquent que la montmorillonite adsorbe le (MB) efficacement et pourraient être utilisés comme matériaux peu coûteux dans le traitement des eaux résiduaires pour l'élimination des colorants cationiques.

**D.J. Ju et al. En 2008** <sup>[95]</sup>.

Des granules préparés à partir des boues activées sèches (DAS) ont été utilisés comme un adsorbant du colorant la Rhodamine-B (Rhésus-B). Les effets de divers paramètres expérimentaux (concentration en colorant, concentrations en cambouis, gonflement, prétraitement et d'autres facteurs) ont été étudiés et des conditions expérimentales optimales ont été assurés. Presque 15 minutes ont été exigées pour l'adsorption d'équilibre, et le colorant Rhésus-B pourrait être enlevé efficacement. L'élimination de Rhésus-B augmente avec l'augmentation des concentrations, l'isotherme de Langmuir décrire mieux l'adsorption du colorant sur les boues activées. Le modèle cinétique adapté est le modèle de second ordre.

**P. Janoš et al. 2008** <sup>[96]</sup>.

Des copeaux en bois ont été employés pour l'adsorption de deux colorants basique et acide. Les propriétés d'adsorption ont été modifiées avec HCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Les capacités maxima d'adsorption estimées à partir des isothermes de Langmuir-Freundlich sont étendues de 0.060 à 0.165 mmol g<sup>-1</sup> pour le bleu de méthylène, et de 0.045 à 0.513 mmol g<sup>-1</sup> pour l'orange d'Egacid.

-L'adsorption du colorant basique a diminué à basses valeurs du pH.

-L'adsorption du colorant acide, d'autre part, a diminué avec l'augmentation du pH.

**X.-F. Sun et al. En 2008** <sup>[97]</sup>.

Pour étudier les caractéristiques de biosorption d'un colorant cationique qui est le vert de malachite (MG) par les granules aérobies. Les résultats ont prouvé que le pH alcalin était favorable pour le biosorption du (MG), et la sorption chimique a semblé jouer un rôle important dans le processus de biosorption. Les études cinétiques indiquent que le biosorption

de (MG), sur les granules aérobies suit le pseudo second ordre. Le temps d'équilibre était de 60 minutes pour 50 et 60 mg/l et 120 minutes pour des concentrations en (MG) de 70 et 80 mg/l respectivement. La meilleure corrélation théorique des données expérimentales pour le biosorption du (MG) est assurée par l'isotherme de Langmuir.

**A.A. Atia et al. En 2009** <sup>[98]</sup>.

Deux échantillons de silice ont été préparés par la précipitation de silice en la présence et de l'absence des particules de magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Les produits ont été immobilisés avec 3-aminopropyltriéthoxysilane. Le comportement d'adsorption des deux silices vers l'orange acide 10 a été étudié dans différentes conditions expérimentales comprenant le temps de contact, le pH et les concentrations initiales. La silice magnétique modifiée par monoamine (MAMMS) a montré une adsorption plus élevée et plus rapide que la magnétite (MAMPS). Les capacités maximales d'adsorption du colorant sur MAMPS et MAMMS sont 48.98 et 61.33mgg<sup>-1</sup>, respectivement. L'adsorption du colorant sur MAMMS et MAMPS s'est adaptée à l'isotherme de Langmuir et a suivi le modèle de pseudo second ordre.

**A. Tabak et al. En 2009** <sup>[99]</sup>.

L'adsorption du colorant réactif bleu 15 (RB15) sur la sépiolite Turc a été effectuée. Les effets de la température, du pH et de la concentration. La quantité adsorbée a augmenté avec l'augmentation de la température, mais celle pour des valeurs du pH élevées diminué pour l'adsorption du colorant réactif.

**B. Benguella, A. Yacouta-Nour, en 2009** <sup>[100]</sup>.

Ils ont étudié l'adsorption de trois colorants acides utilisés dans l'industrie textile qui sont le Jaune Bezany, le Rouge Bezanyl et le Vert Nylomine par la bentonite et le kaolin en solutions aqueuses. Les données cinétiques montrent que la bentonite fixe mieux le Jaune Bezanyl, le Rouge Bezanyl et le Vert Nylomine que le kaolin. Les résultats cinétiques sont mieux décrits par l'expression du modèle de pseudo second ordre. Les isothermes d'adsorption des colorants acides par la bentonite et le kaolin sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir.

**E. Demirbas, M.Z. Nas en 2009** <sup>[101]</sup>.

L'adsorption du colorant réactif bleu 21 (RB21) sur la sépiolite a été étudiée. Des expériences d'adsorption ont été effectuées pour évaluer les influences des paramètres expérimentaux tels que la concentration initiale (100-750 mg/l), le pH (2-8), le dosage

d'adsorbant (1-4 g/l) et la température (298-323 K). Les résultats des études cinétiques ont prouvé que le colorant RB21 sur la sépiolite décrit par le modèle de pseudo-second-ordre, l'isotherme de Langmuir a fourni la meilleure corrélation pour l'adsorption du RB21 par la sépiolite. La capacité maximale d'adsorption RB21-sépiolite d'isotherme de Langmuir à 323 K était 66.67 mg/g.

***E. Eren, en 2009*** <sup>[102]</sup>.

Le comportement d'adsorption du cristal violet (CV) par la bentonite brute (RB) et par la bentonite modifiée par l'oxyde de manganèse (MMB) a été étudié en fonction de diverses paramètres tels que : la concentration de (CV), le temps de contact et la température. Des modèles de l'adsorption de Langmuir, de Freundlich et de Dubinin-Radushkevich (DR) ont été appliqués pour décrire les isothermes d'équilibre. La vitesse d'adsorption était rapide et plus que la moitié de l'adsorbat CV a été enlevé en les 55 premières minutes pour le RB et 5 minutes pour le MMB à la température ambiante. Le pseudo-premier-ordre, le pseudo-second-ordre et les modèles de diffusion d'intraparticule ont été employés pour décrire les données cinétiques.

***M.A. Rauf et al. En 2009*** <sup>[103]</sup>.

Le gypse a été étudié comme adsorbant peu coûteux et efficace pour enlever le bleu de toluidine. Les études d'adsorption ont été effectuées à la température ambiante pour étudier les effets du pH et de la concentration initiale du bleu de toluidine. Les données d'adsorption ont été analysées les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Tempkin. Les meilleurs résultats concernent l'équation de Langmuir. La capacité maximale d'adsorption s'est avérée 28mg du colorant par gramme de gypse. Le comportement cinétique obéir au pseudo second ordre.

***P. Monvisade, P. Siriphannon, en 2009***<sup>[104]</sup>.

Ils ont étudié l'adsorption de trois colorants basiques sur la montmorillonite intercalée par chitosan (Chi-MMT), qui a été préparée en dispersant la montmorillonite sodique dans la solution chitosan à 60 C pour 24 h. La capacité d'adsorption de (Chi-MMT) a été étudiée en comparaison du Na-MMT commençant en utilisant trois colorants cationiques différents, le bleu 9 (BB9), le bleu 66 (BB66) et le jaune 1 (BY1). Le (Chi-MMT) a montré la capacité d'adsorption la plus élevée dans la gamme de 46-49 mg/g, quand la concentration initiale en colorant était 500 mg/l, étant équivalents à 92-99 % poids de l'élimination du colorant. Les capacités d'adsorption de (Chi-MMT) pour tous les colorants basiques ont augmenté avec une

augmentation de concentration initiale en colorant.

**Z. Boubarka et al en 2009<sup>[105]</sup>.**

Le but de ce travail est d'étudier l'adsorption du colorant acide Supranol Yellow 4GL (S. Y. 4 GL) par une argile inorgano-organo bentonite. En échangeant ses cations interlamellaires avec du bromure de cétyltriméthylammonium (ctab) et hydroxyaluminic ou des poly cations de chrome, les propriétés de la bentonite normal peuvent être considérablement améliorées. Groupe des essais d'adsorption du (S. Y. 4 GL) ont été effectués au 20°C et au pH constant 6.5. Les résultats prouvent que l'adsorption suit le modèle du second ordre. Les coefficients de corrélation obtenus pour le modèle de second ordre sont plus grands que 0.998. Les données expérimentales sont analysées par les isothermes de Langmuir, Freundlich et l'isotherme d'Elovich. La capacité d'adsorption d'équilibre de colorant anionique est déterminée à partir de l'équation de Langmuir.

Le but de notre travail est l'utilisation des argiles comme matériaux adsorbants des colorants et la diminution de la pollution des eaux des rejets de l'industrie du textile.



## II-1. INTRODUCTION

Le but de ce chapitre est de présenter les techniques analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés.

Nous présentons en premier lieu, la purification de l'argile de Maghnia, Ainsi nous évoquons les techniques de caractérisation des solides : la diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge et de la mesure de la surface spécifique par la méthode de BET.

En deuxième lieu, nous décrivons la technique de dosage du bleu asucryl, la spectrophotométrie ultraviolet et visible et les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de l'adsorption du bleu asucryl sur la Mnt-Na, la Mnt-Ni, la Mnt-Mn et la Mnt-Co.

## II-2. PURIFICATION DE L'ARGILE DE MAGHНИЯ

### a) Purification, homogénéisation et obtention de la montmorillonite sodique :

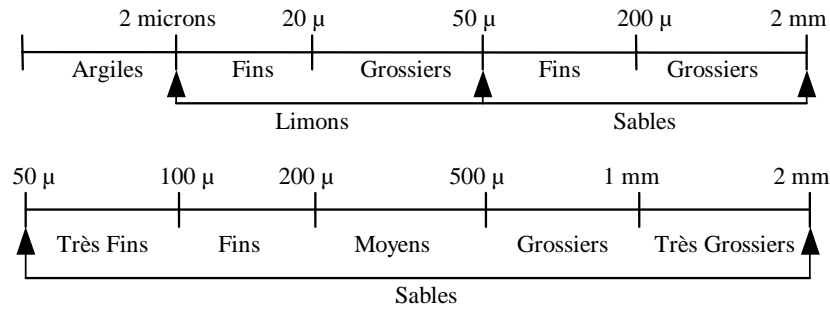
L'argile que nous avons utilisée provient du gisement de Maghnia (Algérie). Elle présente une CEC de 90 meq/100g environ <sup>[106]</sup>. Les principales caractéristiques de cette bentonite sont regroupées dans le Tableau (II-1).

**Tableau II-1** : La composition chimique de l'argile brut de Maghnia (% en poids) <sup>[2]</sup>.

Composé	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$MgO$	$CaO$	$Na_2O$	$K_2O$	$TiO_2$	As
%	69,4	14,7	1,2	1,1	0,3	0,5	0,8	0,2	0,05

### b) Analyse granulométrique de la bentonite brute

L'analyse granulométrique nous permettra de connaître les proportions des composants minéraux de notre bentonite en sable, limon et argile. La classification granulométrique des particules minérales selon ATTERBERG <sup>[64]</sup> peut être schématisée comme dans la *figure II-1* suivante :



**Figure II-1 : Classification d'Atterberg** <sup>[64]</sup>

La bentonite fournie par l'ENOF est broyée puis tamisée à travers un tamis de maille 2 mm de diamètre pour éliminer les cailloux et autres solides qui s'y trouvent.

Plusieurs méthodes d'analyse granulométrique existent :

- La densimétrie (méthode de Mériaux)
- La méthode de séparation des fractions (par utilisation de la pipette de Robinson)

#### ***c) Broyage et tamisage***

Après le séchage de l'argile naturelle à 80°C pendant une à deux nuits, on broie l'argile et on la fait passer sur un tamis de 2 mm. Le tamisât est ensuite rebroyé, puis retamisé à 200  $\mu$ . Le refus est rebroyé encore puis retamisé à 200  $\mu$  autant de fois que nécessaire. Le dernier refus de tamis est considéré comme du sable grossier.

#### ***d) Destruction de la matière indésirable***

Les carbonates sont éliminés par des acides relativement dilués (HCl N/10). Les constituants carbonatés sont en général de la calcite et de la dolomie <sup>[64]</sup>. Acidifier jusqu'à pH compris entre 3 et 3.5, une suspension de 30g d'argile brute dans un litre d'eau distillée et maintenir sous agitation continue pendant douze heures environ <sup>[64]</sup>. Laisser décanter puis ramener le pH à 7 environ par des lavages successifs à l'eau distillée.

Concernant les matières organiques (si elles existent): Ajouter de l'eau oxygénée à 5 volumes. Pratiqué à froid; pendant une nuit elle les détruit.

#### ***e) Sédimentation et récupération de l'argile*** <sup>[64]</sup>

Après l'opération de destruction de la matière indésirable, on disperse l'argile dans une solution molaire de NaCl. Après 24h la suspension récupérée est centrifugée entre 4000 et

5000 tr/min. L'opération de sodation est répétée trois fois pour échanger tous les sites avec le sodium.

On effectue des lavages successifs à l'eau distillée pour éliminer les chlorures jusqu'à test négatif au nitrate d'argent. Ensuite elle est placée dans des éprouvettes hautes de 1 litre. Laisser les suspensions dans les éprouvettes au repos, pendant 24h.

Effectuer des prélèvements dans des éprouvettes à sédimentation, à des profondeurs et à des moments déterminés.

La suspension récupérée est placée dans un cristalliseur et séchée à 60°C pendant 48 heures. On termine par un broyage et séchage entre 80 et 100 °C. Un deuxième broyage fin est souhaitable pour homogénéiser l'argile. La poudre est prête pour le reste des analyses.

La procédure de purification de l'argile brute est schématisée dans la *figure II-2*.

### II-3. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE L'ARGILE DE MAGHNIA

Ci-dessous la description des techniques de caractérisation utilisées dans notre étude.

#### II-3.1. Diffraction des rayons X

C'est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X par la matière <sup>[35]</sup>, cette méthode est la plus répandue pour l'identification des matériaux argileux, elle permet d'avoir la structure cristalline, la pureté et la distance interlamellaire qui est déterminée par la mesure des angles de diffraction dans le plan cristallin selon la loi de **Bragg**.

$$\lambda = 2.d.\sin\theta \dots\dots\dots (II-1)$$

Où

$\lambda$  : est la longueur d'onde du faisceau de rayon X.

$\theta$  : est l'angle entre le faisceau incident et le réseau de plan.

$d$  : est l'espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin.

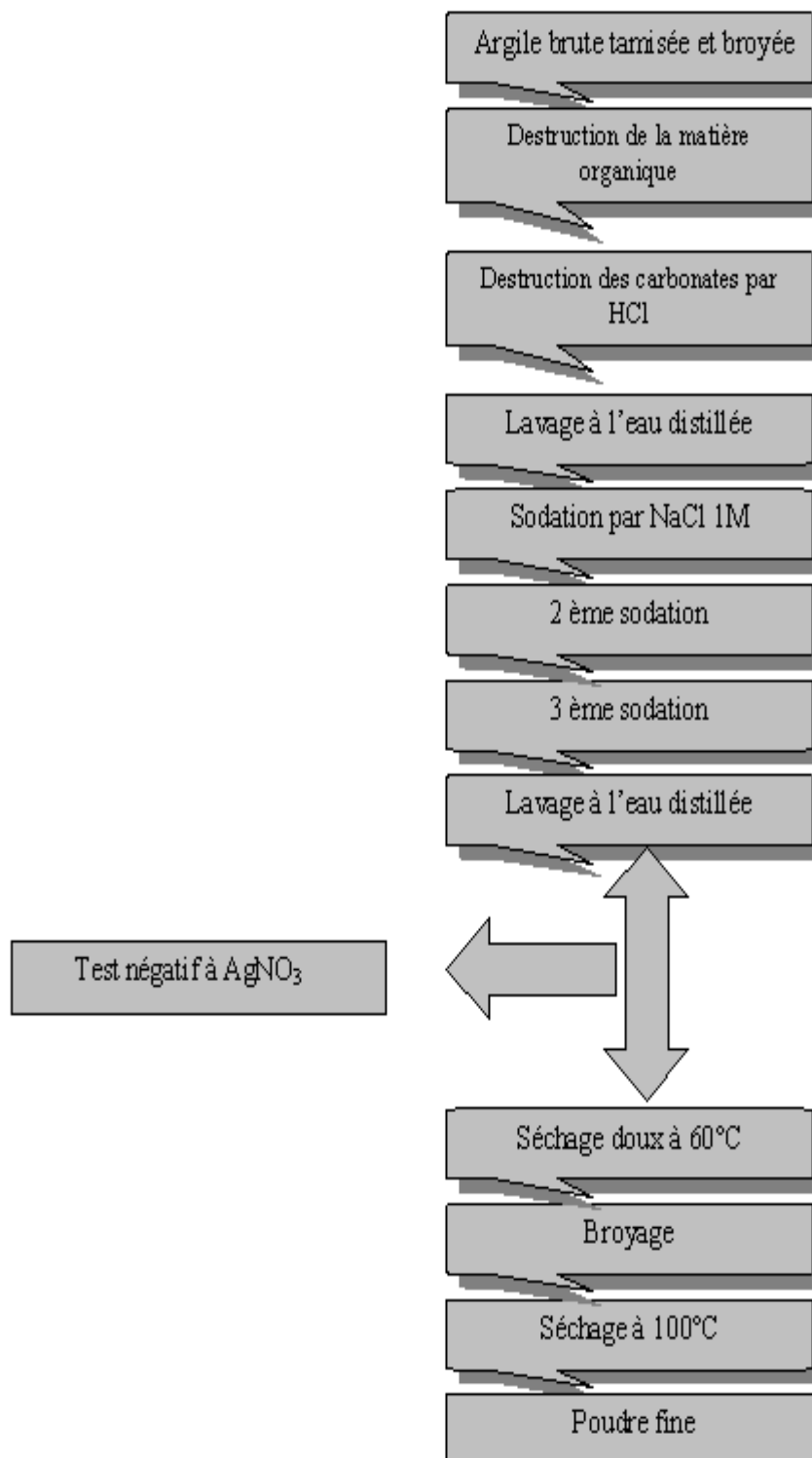


Figure II.2: Schéma de purification de l'argile de Maghnia

**II-3.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)**

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de divers groupes fonctionnels, la spectroscopie IR se fonde sur les interactions des radiations électromagnétiques avec les molécules ou les atomes. Elle mesure tout simplement l'absorption des fréquences IR qui s'étalent dans l'intervalle de nombre d'onde 4000 – 400 cm<sup>-1</sup>. Cette technique permet de mettre en évidence la présence de ions compensateurs dans l'espace interfoliaire ainsi que les interactions qui peuvent exister<sup>[36]</sup> Dans cette étude, les spectres infrarouges ont été obtenus dans le domaine 4000-400 cm<sup>-1</sup> sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) de marque FTIR 8400S SHIMADZU piloté par un micro-ordinateur. Tous les spectres ont été réalisés en transmission sur des pastilles de l'échantillon broyé et le KBr dont la proportion du mélange est de 1 /100.

**II-3.3. Mesure texturales**

❖ **Théorie BET (Brunauer, Emmet et Teller)**

La connaissance de l'aire massique d'un échantillon, appelée couramment surface spécifique, présente une grande importance en physico-chimie, notamment dans les domaines de la catalyse, de l'adsorption et de la séparation des phases gazeuses ou liquides.

L'aire spécifique est une donnée essentielle dans la caractérisation des solides finement divisés et des matériaux poreux<sup>[37]</sup>. Elle est exprimée en aire par unité de poids (m<sup>2</sup>/g).

$$S_s = \frac{S}{m} \dots\dots\dots (II-2)$$

S<sub>s</sub> : Surface spécifique.

S : étant la surface totale d'un échantillon de poids P .

La surface spécifique est calculée à partir de la capacité de recouvrement moléculaire (Vm) qui est la quantité de gaz dans les conditions de S.P.T nécessaire pour couvrir la surface avec une couche monomoléculaire.

$$S_{BET} = \frac{V_m \times N_A \times a_m}{m \times V_m} \dots\dots\dots (II-3)$$

S<sub>BET</sub> : la surface spécifique (m<sup>2</sup>/g).

N<sub>A</sub> : Constante (nombre d'Avogadro),

$a_m$ : la surface occupée par  $N_2$  ( $0.1627 \text{ nm}^2/\text{molécule d'azote}$ ),

$m$ : la masse de l'échantillon (g) et  $V_m$ : le volume molaire de  $N_2$  à TPN ( $22414 \text{ cm}^3/\text{mole}$ ).

La valeur de  $V_m$  est déterminée à l'aide de l'équation de **BET** suivante :

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \times \frac{p}{p_0} \dots\dots\dots (II-4)$$

Avec:

$V (\text{cm}^2/\text{g})$  : représente le volume adsorbé à la pression relative  $\frac{P}{P_0}$ .

$C$ : la constante **BET** qui dépend de la température et de la différence entre l'énergie d'adsorption de la première couche et l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat, donnée (approximativement) par l'équation suivante.

$$C \approx \exp \frac{(E_1 - E_L)}{R \times T} \dots\dots\dots (II-5)$$

Si le premier terme (équation **BET**) est porté sur un graphique en fonction de  $p/p_0$ , on obtient une droite.  $V_m$  et  $C$  peuvent être calculés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette droite. Le domaine pour lequel la variation de  $\frac{P}{P_0}$  est linéaire, la représentation de l'équation de **BET** est souvent restreint et inférieure à 0.35.

La surface spécifique des matériaux argileux a été déterminée selon la méthode **BET** basée essentiellement sur la détermination de l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition ( $-195^\circ\text{C}$ ), l'appareil utilisée pour cela est de type quantachrom nova. Les échantillons ont été dégazés sous vide secondaire pendant 60 minutes à  $250^\circ\text{C}$  [38].

#### II-4. PREPARATION DES ARGILES ECHANGEES:

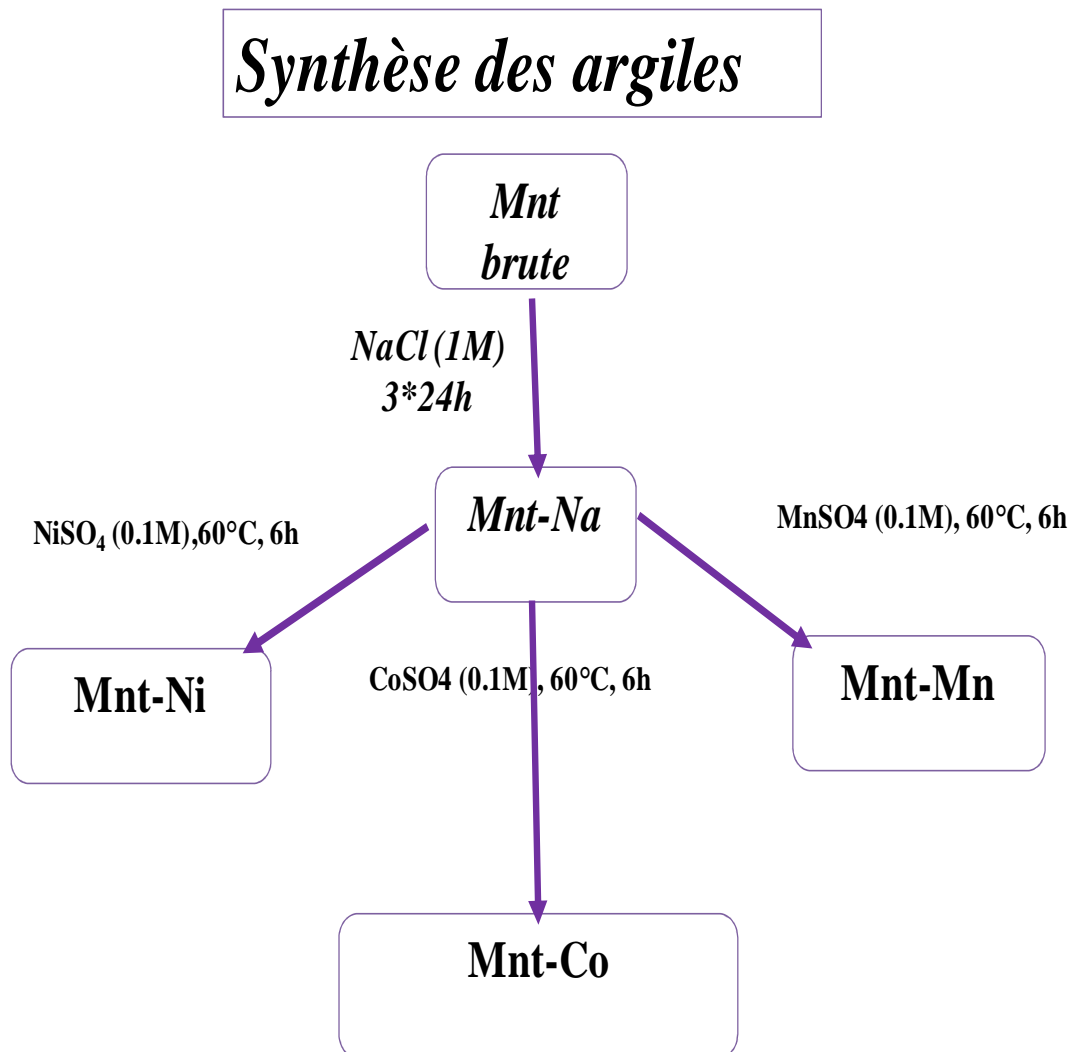
##### ❖ *Echange de l'argile par les ions nickel, cobalt et manganèse*

*Conditions d'expérimentation* : Dans cette partie de notre travail, nous avons utilisé trois solutions :

Préparer des suspensions d'argile en introduisant une masse  $m$  d'argile purifiée dans de l'eau distillée (5%) contenant des solutions de  $\text{NiSO}_4$  0.1 M, de  $\text{CoSO}_4$  0.1 M et de  $\text{MnSO}_4$  0.1 M.

Les suspensions argile- solutions sont maintenues sous agitation constante pendant 6h à 60°C. Pour s’assurer que le maximum des cations mobiles de l’argile a été échangé par Ni<sup>++</sup>, Co<sup>++</sup> et Mn<sup>++</sup>, répéter l’opération d’échange en centrifugeant les suspensions et redispersion de l’argile récupérée dans les solutions précédentes.

Puis lavée 3 à 5 fois avec l’eau distillée et centrifugée. Le solide récupéré de la centrifugation est séché à l’air libre pendant plusieurs jours.



## II-5. METHODE DE DOSAGE

### ❖ *Spectrophotométrie ultraviolet/visible*

Cette technique est une méthode de dosage directe. Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre piloté par un ordinateur. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm.

Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées. Des échantillons témoins sans adsorbants sont préparés afin de vérifier qu'il n'y a aucune interférence au cours du temps. Le principe repose sur un faisceau monochromatique d'une longueur d'onde donnée qui traverse l'échantillon, ainsi qu'un détecteur en sortie de cuve qui mesure l'absorption du rayon incident.

Dans le domaine de linéarité de la droite d'étalonnage (densité optique en fonction de la concentration), l'expression théorique de la loi de Beer-Lambert est donnée par la relation :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \dots \dots \dots (II-6)$$

Avec :

**A** : densité optique, nombre sans dimension;

**$\epsilon$**  : coefficient d'extinction molaire ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ );

**l** : longueur de la cuve, dans notre cas  $l = 1 \text{ cm}$ ;

**C** : concentration de l'espèce à doser.

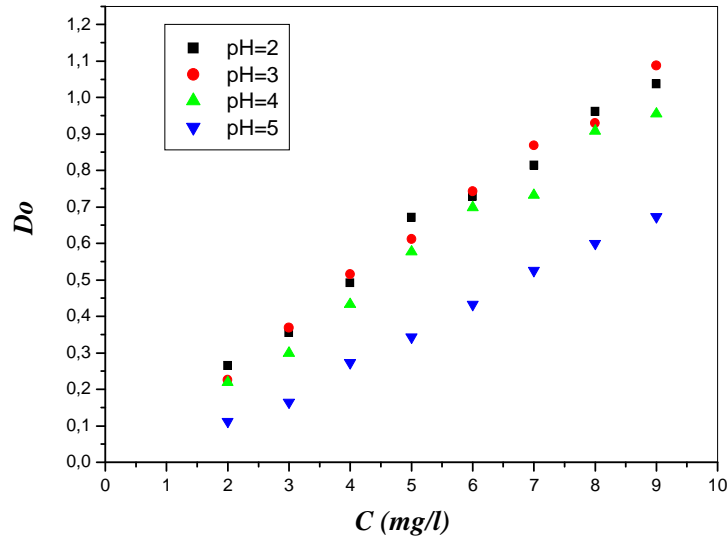
## II-6. ETALONNAGE DES SOLUTIONS

Nous avons utilisé une méthode qui consiste à préparer d'abord une solution-mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV/Visible.

Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant la densité optique DO, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C et qui obéit à la relation de Beer-Lambert <sup>[2]</sup>.



Le spectre UV-visible du bleu asucryl solubilisée dans l'eau est caractérisé par une bande d'adsorption de longueur d'onde égale à 608 nm. Par ailleurs, nous avons vérifié que l'absorbance à 608 nm varie linéairement avec la concentration du bleu asucryl (*figure II-4*)



*Figure II.4 : courbe d'étalonnage : variation de l'absorbance en fonction de la concentration en bleu asucryl.*

## II-7. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

### ❖ *Matériels*

Le pH-mètre utilisé est de type Metrohm, muni d'une électrode combinée en verre Orion pH Ross 8102. L'électrode est remplie avec une solution de KCl 3M. Le pH-mètre est étalonné avec des solutions tampon Orion de pH 4,01, 7,01 et 10,01.

L'agitation des réacteurs est effectuée à l'aide d'un agitateur mécanique Buhler KS10

### ❖ *Réactifs*

Les réactifs utilisés dans cette étude sont des réactifs pour analyse, le colorant (poudre) de bleu asucryl est fourni par la société Alfaditex (Bejaia), le NaOH et HCl sont utilisés pour ajuster la valeur du pH.

**II-8. TESTS D'ADSORPTION****a) Cinétique d'adsorption** <sup>[107]</sup>

L'équilibre thermodynamique est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un solide nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbat choisi (le bleu asucryl) depuis sa mise en contact jusqu'à 1 heure d'agitation. Les concentrations en colorant, les masses de l'adsorbant et les flacons sont tous identiques et un tube témoin sans adsorbat a servi de référence.

Les essais d'adsorption ont été réalisés, à pH = 5.

**b) Isothermes d'adsorption** <sup>[107]</sup>

L'adsorption du colorant étudiée est réalisée en réacteur discontinu dans une série de petits flacons en verre de 100 mL. Nous introduisons des masses (m) d'adsorbant, variant de 100 à 600 mg, auxquelles nous ajoutons un même volume (50 mL) de solution de colorant de concentration constante. Ces flacons sont placés sur un agitateur magnétique pendant un temps de contact moyen de 1h. Par la suite, le contenu du flacon est centrifugé puis analysé dans les mêmes conditions par UV-Visible à la longueur d'onde maximale.

Les isothermes d'adsorption sont réalisées à température ambiante ( $30 \pm 4$  °C) et la vitesse d'agitation est la même pour tous les flacons.

Pour chaque adsorbat, nous adopterons la même méthode qui consiste à présenter d'abord des isothermes d'adsorption correspondantes suivies par une interprétation des résultats. Une discussion générale est présentée à la fin du chapitre où nous essayerons également de mettre en relief le mécanisme des interactions adsorbants-adsorbats en s'appuyant sur les différents résultats obtenus dans la partie "Caractérisation".

**c) Influence du pH** <sup>[2]</sup>

Le pH joue un rôle primordial dans l'étude des phénomènes d'adsorption, en effet il agit aussi bien sur la charge de surface du matériau que sur la répartition et la nature des cations.

L'étude de l'adsorption du bleu asucryl (BA) sur la Mnt-Na, la Mnt-Ni, la Mnt-Mn et la Mnt-Co est effectuée, pour une valeur de pH égale à 5. Le pH intermédiaire est obtenu sans ajout de soude ou d'acide, il correspond au pH de la solution (eau distillée + composé organique).

**d) Calcul des quantités adsorbées.** [2,109]

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en µmoles, µg ou mg de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante:

$$Q = (C_0 - C_r) \cdot V / m \dots \dots \dots (II-7)$$

Où les paramètres suivants représentent:

Q : Quantité de polluant par unité de masse d'argile (en µmol.g<sup>-1</sup>, µg.g<sup>-1</sup> ou mg.g<sup>-1</sup>).

C<sub>0</sub> : Concentration initiale (µmol.L<sup>-1</sup>, µg.L<sup>-1</sup> ou mg.L<sup>-1</sup>)

C<sub>r</sub> : Concentrations résiduelles à l'équilibre (µmol.L<sup>-1</sup>, µg.L<sup>-1</sup> ou mg.L<sup>-1</sup>)

V : Volume de l'adsorbat (L)

m : Masse de l'adsorbant (g)

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe:

$$Q = f(C_r) \dots \dots \dots (II-8)$$

**II-9. MODELISATION DE L'ADSORPTION**

**a) Modèle de Freundlich** [2,111-116]

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface du solide d'argile. Elle se présente sous la forme :

$$Q = K_F \cdot C_r^{1/n} \dots \dots \dots (II-9)$$

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante :

$$\log Q = \log K_F + 1/n \log C_r \dots \dots \dots (II-10)$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente 1/n et d'ordonnée à l'origine log K<sub>F</sub>. L'extrapolation de cette équation pour C = C<sub>0</sub>, à condition que C<sub>0</sub> = Constante, (concentration

initiale en soluté), donne la capacité ultime d'adsorption ( $Q_m$ ) dans le domaine de concentration étudié.

**b) Modèle de Langmuir** <sup>[2,116,117]</sup>

C'est un modèle simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- ❖ l'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée),
- ❖ chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée,
- ❖ l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

Il est applicable à l'adsorption monomoléculaire du soluté (S) à la surface de l'adsorbant (A) à l'équilibre.

$$Q = Q_m \cdot [K \cdot C_r / (1 + K \cdot C_r)] \dots\dots\dots(II-11)$$

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme  $K \cdot C_r$  peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en phase liquide :

$$Q = Q_m \cdot K \cdot C_r \dots\dots\dots(II-12)$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbé, le terme  $K \cdot C_r$  devient largement supérieur à 1. Cela implique que  $Q$  tend vers  $Q_m$ .

Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$1/Q = [(1/Q_m \cdot K) \cdot (1/C_r) + (1/Q_m)] \dots\dots\dots(II-13)$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente  $1/Q_m \cdot K$  et d'ordonnée à l'origine  $1/Q_m$ ; ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation :

$$Q_m \text{ et } K \dots\dots\dots(II-14)$$

c). *Le modèle linéaire* <sup>[53]</sup>

Dans ce cas, l'adsorption peut être évaluée simplement par le coefficient de distribution (ou de partition) noté  $K_d$ . Ce coefficient est en fait un paramètre quantifiant l'équilibre global représenté par l'équation :

$$C \ll \dots \gg q_e$$

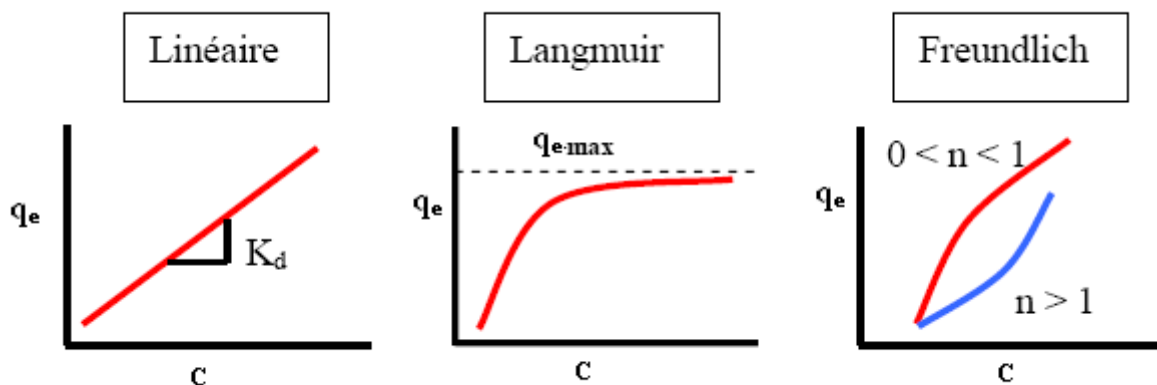
La quantité de soluté adsorbée,  $q_e$ , est directement proportionnelle à sa concentration en solution,  $C$ . Pour évaluer  $K_d$ , il est nécessaire de se placer en situation d'équilibre et donc de réversibilité. L'isotherme peut alors être décrite par :

$$q_e = K_d C \dots \dots \dots (II-15)$$

De par sa simplicité, ce modèle est souvent utilisé pour représenter les équilibres d'adsorption et peut donner des prévisions acceptables. Mais il ne faut pas perdre de vue que le domaine d'application de l'isotherme linéaire est en général limité aux conditions physico-chimiques du milieu. Dans le cas d'isothermes non linéaires, il est généralement admis que le  $K_d$  peut malgré tout être utilisé dans le cas d'une gamme de concentrations étroite.

d). *Bilan*

Les isothermes tentent donc de décrire l'adsorption par l'ajustement de points expérimentaux selon une courbe de tendance. La figure 1.2 présente les graphiques correspondant aux trois cas présentés.



*Figure II.5 : Types d'isothermes d'adsorption les plus communes (avec  $q_e$ , la concentration à l'équilibre du composé adsorbé et  $C$  la concentration du composé en solution).*

Bien qu'ils soient employés dans la plupart des études, ces modèles empiriques ne donnent pas d'information sur les mécanismes d'adsorption. On parlera donc plutôt d'ajustements permettant de décrire l'adsorption. De plus, un processus d'adsorption est toujours le résultat de différents mécanismes d'interaction aux interfaces liquide – solide qui n'est ni décrits, ni différenciés dans les isothermes. Ces isothermes permettent donc de comparer les résultats entre eux, d'évaluer le nombre de site de sorption à la surface du solide étudié et renseignent sur le type de site <sup>[117]</sup> .

**III-1. INTRODUCTION**

Les différents matériaux d'argile étudiés seront symbolisés dans la suite de notre travail par Mnt-Na pour la montmorillonite échangée au sodium et par Mnt-Ni, Mnt-Co et Mnt-Mn pour les montmorillonites échangées respectivement au nickel, au cobalt et au manganèse.

Dans ce chapitre, nous montrons les résultats de caractérisations obtenus sur les matériaux cités ci-dessus. Les méthodes d'analyses utilisées nous permettent d'avoir des informations sur la surface spécifique, la capacité d'échange cationique (CEC); les différentes phases composant les matériaux et leur structures cristallines.

**III-2. COLLOIDALITE**

La colloïdalité est déterminée par une mise en suspension de 4g d'argile brute dans 100 ml d'eau, auxquels on ajoute 0.2g de MgO pour permettre la défloculation. On agite la suspension pendant quelques minutes puis on la laisse au repos pendant 24 heures. La colloïdalité C de la bentonite est mesurée, en appliquant la formule suivante:

$$C = 100 - V \dots\dots\dots (III-1)$$

C : colloïdalité en %

V : volume du surnageant en ml

100 : volume d'eau versé en ml

On trouve :  $C = 100 - 70 = 30 \%$

Cette valeur nous a paru très en deçà de la moyenne observée pour les argiles. Toutefois la bentonite de Maghnia n'est pas une argile gonflante et sa colloïdalité est généralement située entre 10 et 20% d'après la littérature <sup>[118]</sup>, c'est la raison pour laquelle elle est recommandée pour une utilisation comme adsorbant <sup>[51,52]</sup>.

**III-3. MESURE DE LA CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE (CEC)****❖ Méthode par titrage conductimétrique <sup>[64]</sup>**

Une masse d'argile Mnt-Na supérieure à un gramme est dispersée dans 50 ml d'une solution de chlorure de baryum 1M et la suspension obtenue est agitée pendant une nuit puis centrifugée.

Le culot de centrifugation est lavé une à deux fois à l'eau distillée.

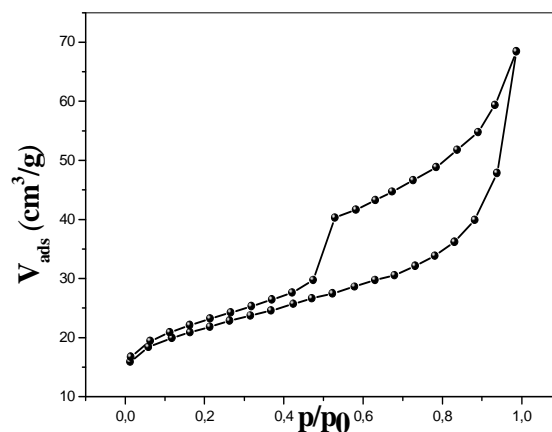
Répéter ces opérations (dispersion dans  $\text{BaCl}_2$  1M, centrifugation) une fois afin de s'assurer que l'échange au baryum est complet. Laver jusqu'à test négatif au nitrate d'argent. Sécher à  $80^\circ\text{C}$  pendant 24 heures et broyer finement l'argile obtenue.

Mettre en suspension 1 gramme d'argile échangée au baryum dans  $10\text{ cm}^3$  environ d'eau distillée et agiter la suspension obtenue pendant 48 heures pour avoir une dispersion totale puis compléter le volume de la suspension à  $40\text{ cm}^3$  avec de l'eau distillée. Procéder à un titrage conductimétrique classique au moyen d'une solution de sulfate de magnésium 0,02 M. Attendre une dizaine de minute entre chaque addition (1 ml) de la solution titrante pour que la valeur de la conductance se stabilise. On trace le graphe conductance en fonction du volume de la solution titrante Le calcul donne un volume au point équivalent égal à 23,4 ml de sulfate 0.02M ce qui correspond à une CEC d'environ 93 méq/100 g d'argile <sup>[67]</sup>.

#### III-4. EXPLOITATION DES RESULTATS D'ADSORPTION DESORPTION D'AZOTE

##### a) Isotherme d'adsorption-désorption d'azote

Les résultats d'adsorption-désorption d'azote à  $77\text{ °K}$  nous ont permis de tracer l'isotherme de la montmorillonite sodique Mnt-Na (*figure III-1*)



*Figure(III-1): Isotherme d'adsorption désorption de la montmorillonite sodique*

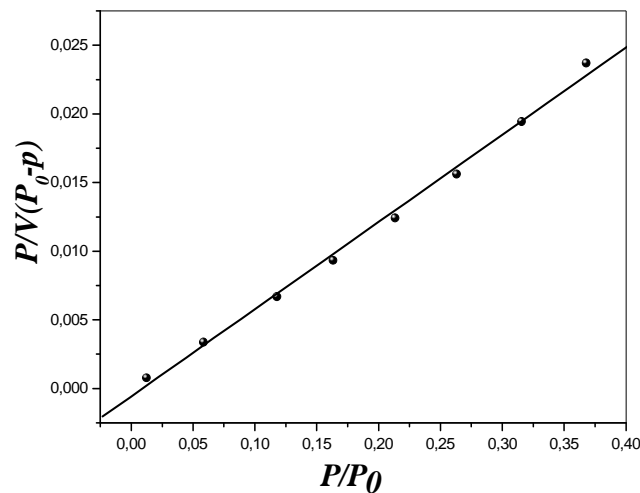
L'isotherme d'adsorption de gaz azote obtenus sur la bentonite Mnt-Na est du type IV dans la classification B.D.D.T. Les isothermes du type IV, apparentées aux types II, sont



relatives aux matériaux poreux <sup>[119]</sup>. Selon la littérature <sup>[119]</sup> le diamètre des pores du type IV est compris entre 25 et 500 Å. Donc la texture poreuse de la bentonite de Maghnia est constituée de mésopores.

***b) Mesure de la surface spécifique***

Les résultats d'adsorption-désorption de gaz azote sont exploités pour le calcul des surfaces spécifiques en appliquant la théorie de BET. La droite BET est définie dans un domaine des valeurs de pressions relatives comprises entre 0,04 et 0,201 (zone de saturation de la couche monomoléculaire). Les résultats obtenus sont tracés dans la **figure III-2**.



**Figure(III-2): Méthode BET pour la montmorillonite sodique**

L'exploitation de pente et d'ordonnée à l'origine de droite de la **figure III-2** nous permet de calculer la constante C (relatif à l'ordonnée à l'origine de la droite) et  $V_m$  (relatif à la pente de la droite) puis de calculer la surface spécifique. Les résultats obtenus sont regroupés dans le **Tableau III-1** ci-dessous.

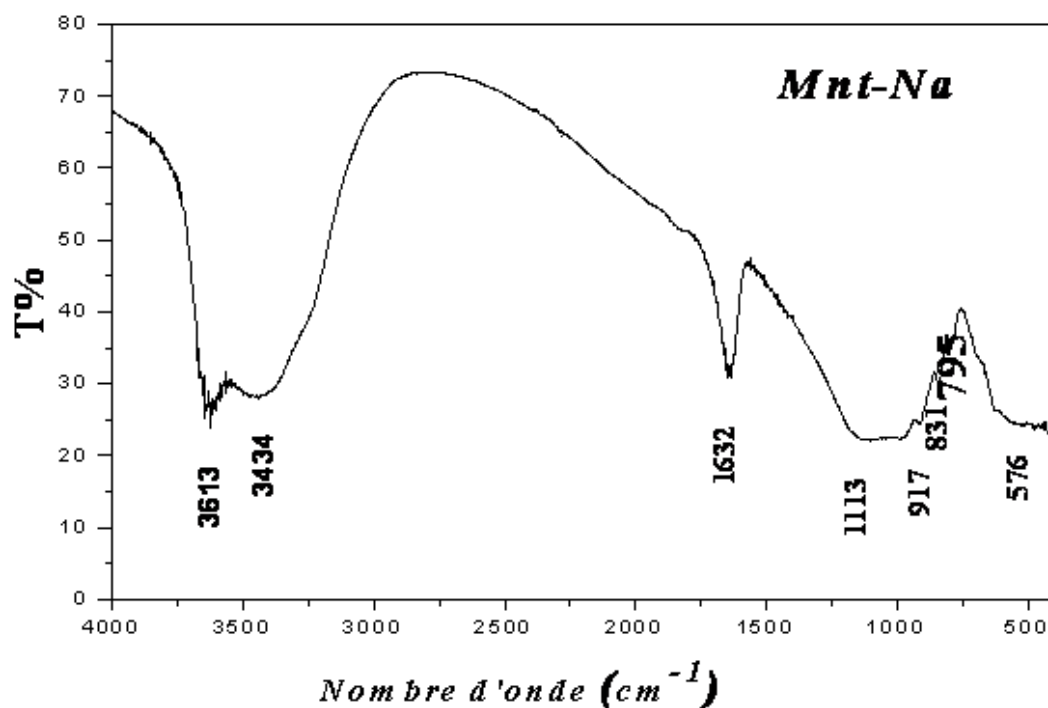
Tableau III-1: Données expérimentales des études texturales

Paramètre calculé	Mnt-Na
$V_m$ (cm <sup>3</sup> /g)	15.74
$C$	107.81
$E_1$ (KJ/mol)	8.64
$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	70
$S_{ext}(t\text{-plot})$ (m <sup>2</sup> /g)	41.36
$S_{\mu p}$ (m <sup>2</sup> /g)	28.64
$D_{fractal}$	2.29
$d_p$	-

### III-5. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Les atomes dans les cristaux sont en permanences soumis à des mouvements de vibrations entraînant des élongations et des déformations de leurs liaisons chimiques. Si la matière est soumise à une radiation infrarouge (IR), on observe une absorption d'énergie chaque fois qu'il y a résonance entre la fréquence de l'onde incidente et de l'un des mouvements de vibrations possibles des atomes de cette matière. Les argiles contiennent beaucoup d'impuretés, qui donnent naissance à des défauts et des mailles élémentaires complexes. Par conséquent on n'étudie chez les matériaux argileux naturels que les groupements fonctionnels capables de donner des bandes d'absorptions faciles à interpréter. Le plus souvent ce sont les bandes de vibration d'élongation des hydroxydes OH et des oxydes de métaux M-O (M peut être Si, Al, Fe, Mg, etc.) visibles dans le domaine des nombres d'onde compris entre 900- 4000 cm<sup>-1</sup> et les bandes de vibration de déformation, dont les pics sont observés dans le domaine des nombres d'onde inférieurs à 900 cm<sup>-1</sup>. Les bandes

d'absorption dues aux vibrations de valence des liaisons; cations échangeables-oxygène, ne sont observées que dans l'infrarouge lointain (quelque dizaine de  $\text{cm}^{-1}$ ) [64]. Les résultats de l'étude par IR obtenus sur la bentonite brute BN, purifiée Mnt-Na et échangée par le nickel, manganèse et cobalt sont regroupés dans les spectres de la *figure III-3*.



*Figure III-3 : spectre IR de la Mnt-Na*

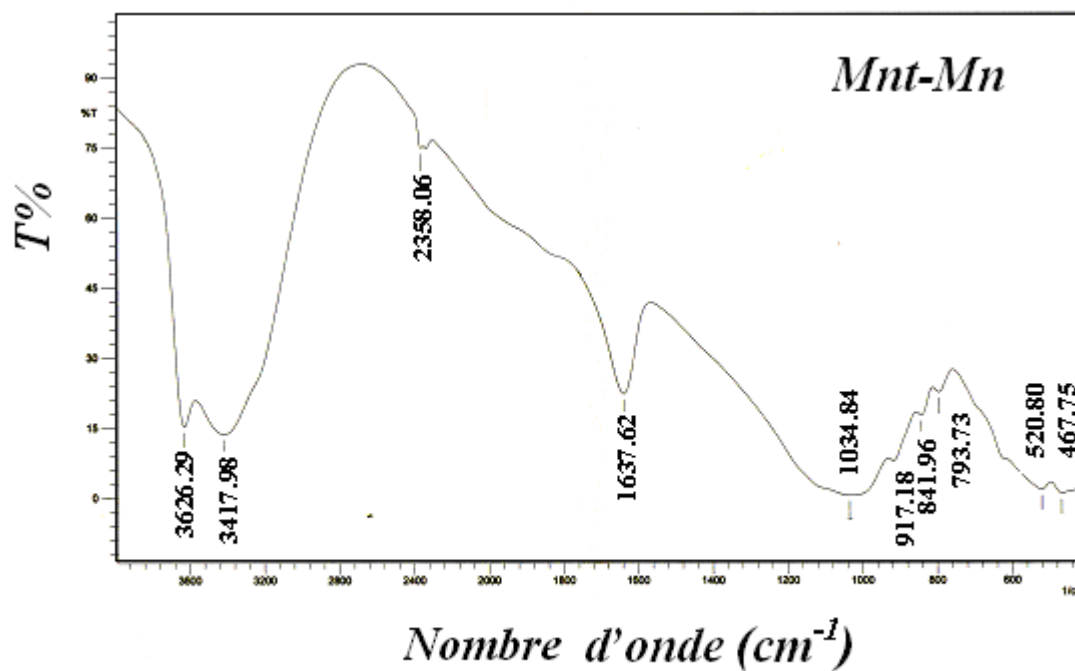


Figure III.4 Spectre IR de la montmorillonite manganèse

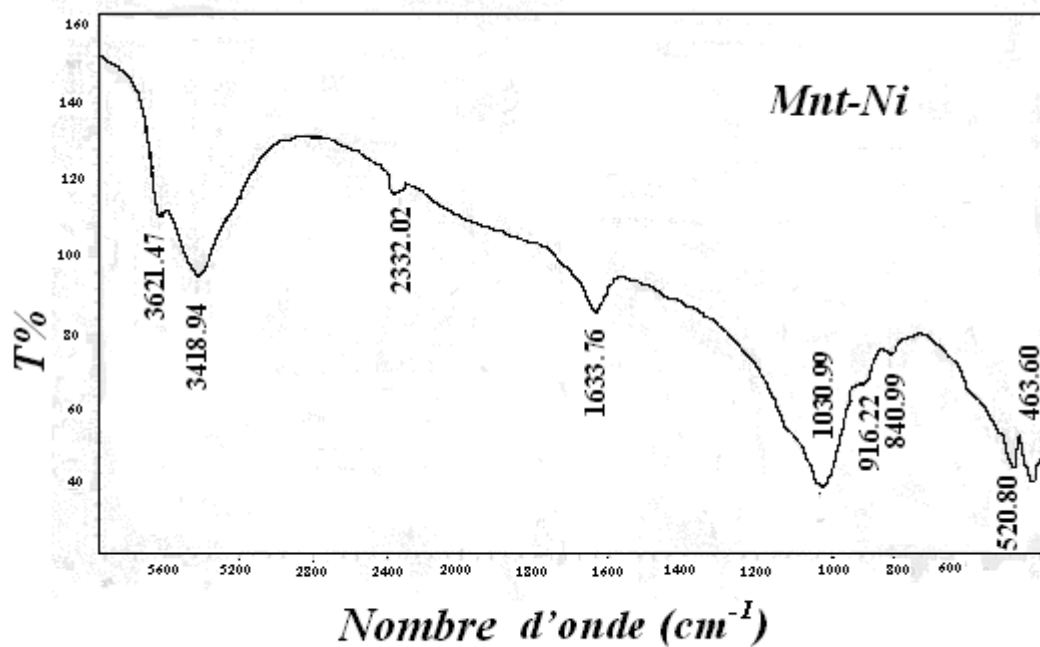


Figure III 5 : Spectre IR de la montmorillonite nickel

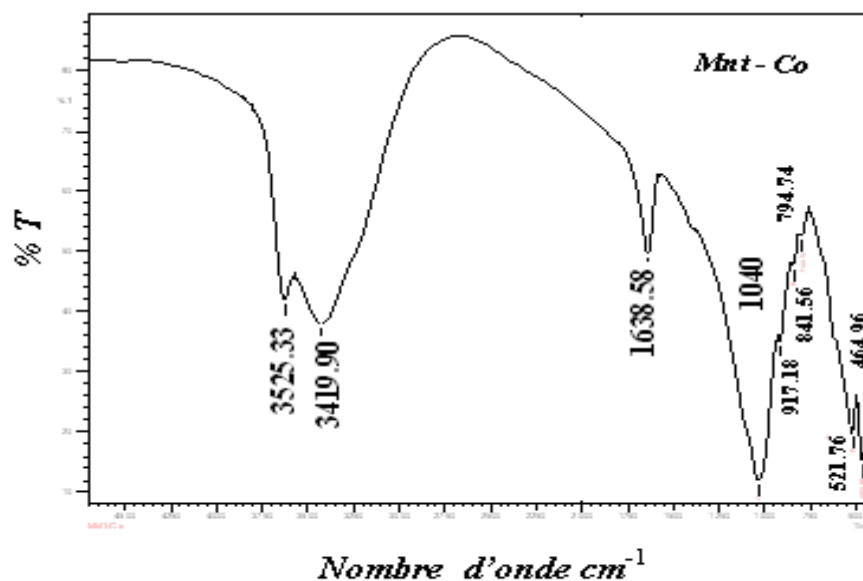


Figure III.6 : Spectre IR de la montmorillonite cobalt

La figure (III-3) montre le spectre de la montmorillonite sodique, l'examen de ce spectre montre :

- Une bande d'absorption située à  $3613 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence des groupements OH de la couche octaédrique (elle correspond au mode de vibration d' $\text{Al}_2\text{OH}$ ).
- Deux bandes situées à  $3419$  et  $1638 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux modes de vibration de valence des groupements OH des molécules d'eau qui sont présents dans l'argile. La première caractérise l'eau interparticulaire et la deuxième correspond aux vibrations de déformation H-O-H des molécules d'eau.
- La bande située entre ( $900$  et  $1200 \text{ cm}^{-1}$ ) correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.
- Les bandes de vibrations de déformation liées avec des cations apparaissent entre ( $500$  et  $950 \text{ cm}^{-1}$ ), ces bandes confirment les substitutions dans la couche octaédrique <sup>[120,121]</sup>.

Même bandes sont observées dans les figures (III-4), (III-5) et (III-6).

### III-6. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

#### Caractérisation par diffraction des rayons X :

L'analyse par diffraction des rayons X a pour but de déterminer les distances interlamellaires des montmorillonites après échange cationique. Elle a été réalisée sur un diffractomètre utilisant une radiation Cu ( $K\alpha$ ) (longueur d'onde :  $1.5406 \text{ \AA}$ ) pour une gamme

de 20 comprise entre 2 et 80.

A partir de la loi de Bragg, on calcule les distances interfoliaires  $d_{001}$  et les plans hkl correspondants. Pour compléter notre connaissance de la structure de ces montmorillonites on utilise la loi de Scherrer qui permet de relier directement les bandes d'absorption à la taille moyenne des cristaux du solide. En effet, on peut calculer le nombre de feuillet.

$$n_f = L/d \dots \dots \dots (III-2)$$

ou

$$L_{hkl} = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\omega \cdot \cos(\theta)} \dots \dots \dots (III-3)$$

Avec :  $n_f$  : le nombre de feuillet.

$d$  : La distance inter réticulaire entre les plans diffractants.

$\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement en Å ( $\lambda = 1.5406$ )

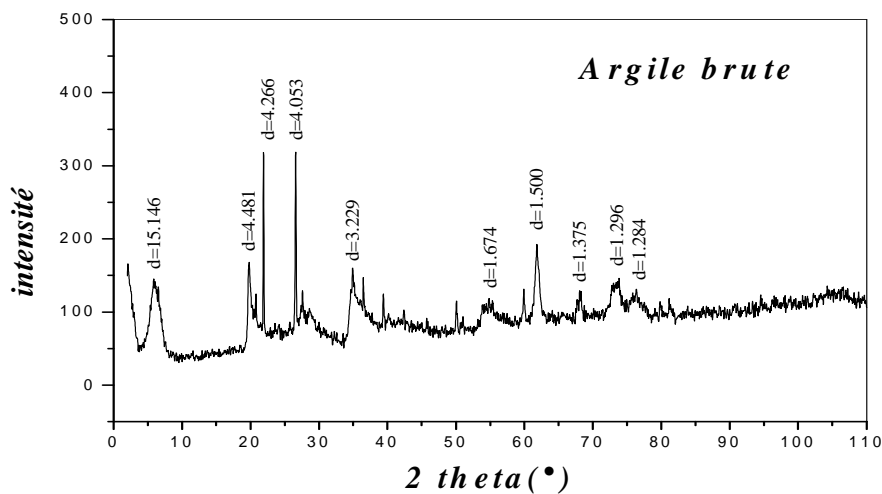
$L_{hkl}$  : Taille moyenne des cristaux dans la direction hkl en Å

$\omega$  : Largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction en radian.

$\theta$  : Angle de Bragg.

Les diffractogrammes des argiles (argile brute, Mnt-Na et montmorillonite échangées) présentés sur les Figures III-8, III-9 et III-10.

Ces spectres montrent des raies intenses correspondantes aux réflexions (hkl) de type : (001), (110), (200) et (060) caractéristiques de la montmorillonite.



**Figure III.7: Diffractogrammes des rayons X de l'argile brute**

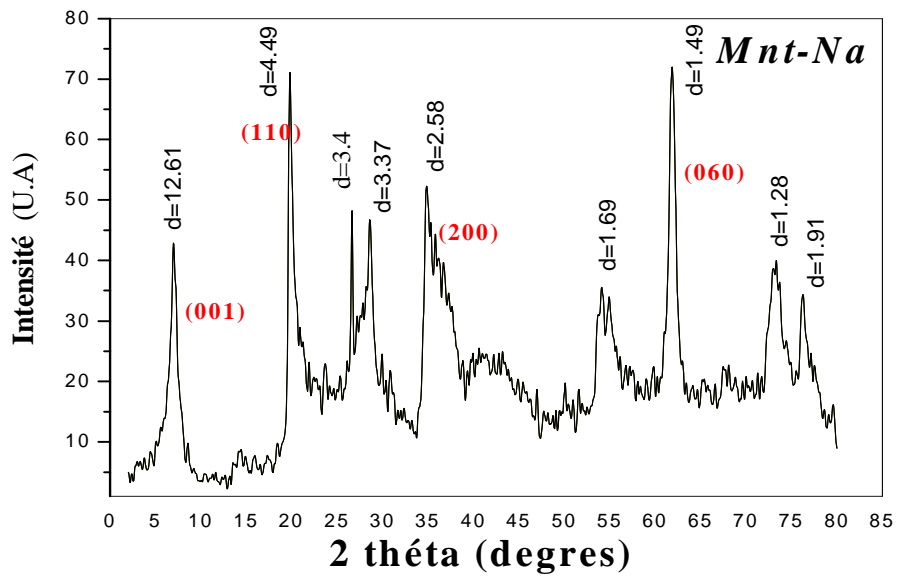


Figure III.8: Diffractogrammes des rayons X de la Mnt-Na

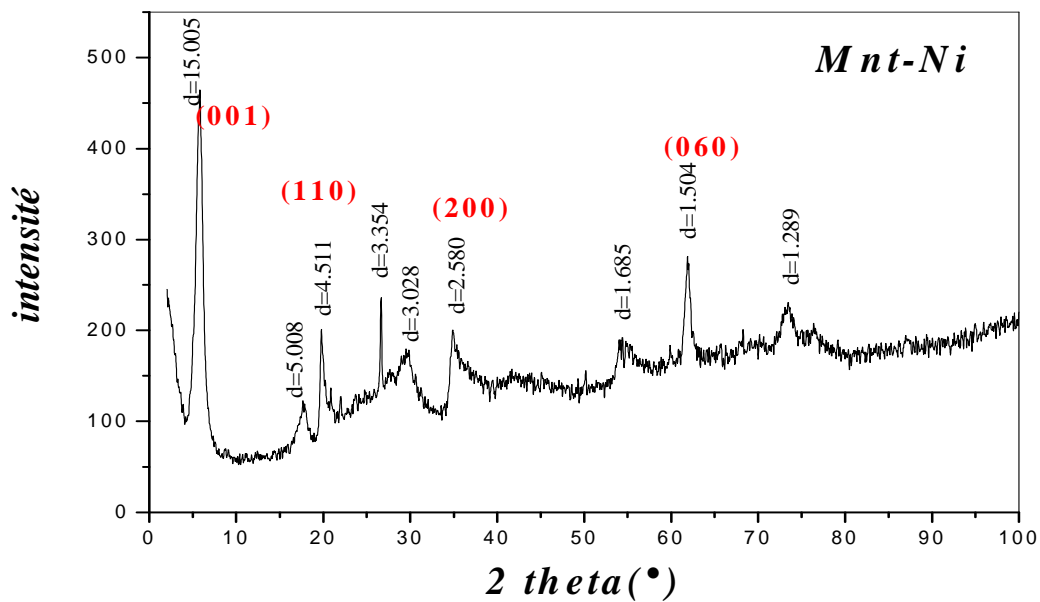
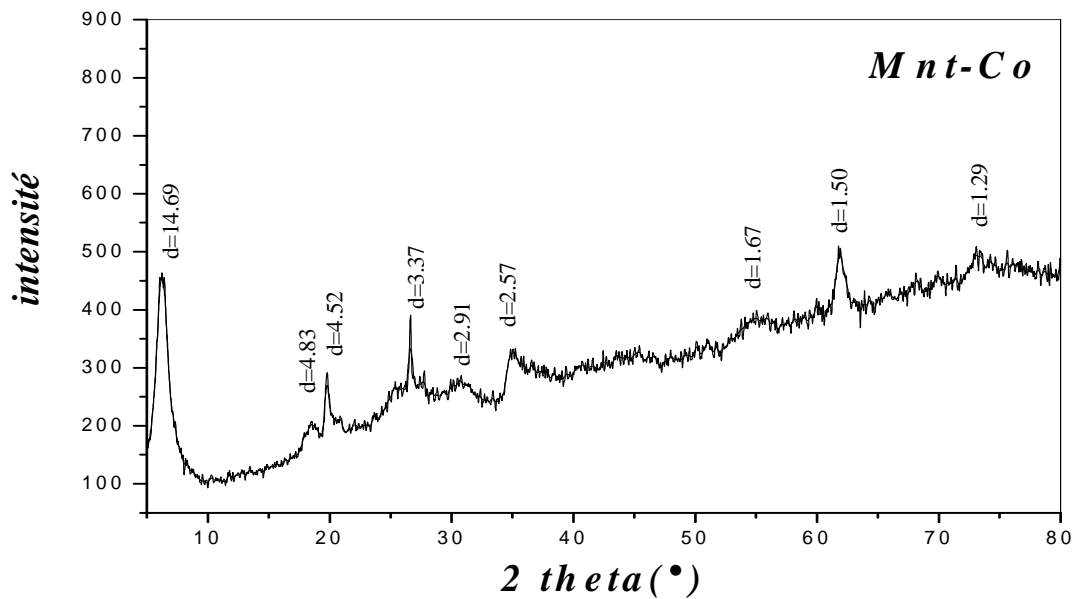


Figure III.9: Diffractogrammes des rayons X de la Mnt-Ni



*Figure III.10: Diffractogrammes des rayons X de la Mnt-Co*

La *figure III.8* représente le spectre de diffraction des rayons X de la Mnt-Na qui confirme une purification de la montmorillonite par exemple le pic qui caractérise le quartz à  $2\theta = 26.52^\circ$  a disparu. Aussi le spectre représente les pics caractéristiques correspondants à des distances réticulaires : 4.49, 2.58 et  $1.49\text{Å}$ . Le spectre montre un pic intense situé vers  $2\theta = 6.2^\circ$ , il nous permet de mesurer la distance interfoliaire ( $d_{001} = 12.61\text{ Å}$ ) de la Mnt-Na.

Les figures (*III.9* et *III.10*) montrent une augmentation du pic principal  $d_{001} = 15\text{ Å}$  pour la Mnt-Ni et  $14.69\text{ Å}$  pour la Mnt-Co par rapport à celui de la Mnt-Na, alors que le reste de structure n'est pas beaucoup affecté sauf les raies qui caractérisent les phases cristallines sous forme d'impuretés, particulièrement celle du quartz, elle est diminuée.



**Conclusion :**

Dans le chapitre III, nous avons étudié par les différentes techniques physicochimiques (BET, IR et DRX) les échantillons de montmorillonite (sodique, nickel, manganèse et cobalt). De cette étude les résultats suivants ont obtenus :

Dans la partie suivante nous présentons les résultats de l'élimination du bleu asucryl (GRL) par les différents matériaux (montmorillonite sodique, montmorillonite nickel, montmorillonite cobalt et montmorillonite manganèse).

#### **IV-1. INTRODUCTION**

Plusieurs industries utilisent des colorants dans les divers procédés de fabrications. Toutefois, elles rejettent des effluents contenant des substances toxiques, même à faibles concentrations. Ce qui peuvent causer de sérieux problèmes de la pollution de l'environnement <sup>[1]</sup>.

Pour y remédier à cette situation, des techniques diverses de traitement de ces effluents existent dans la littérature <sup>[1,37,106,117,122]</sup>. Grâce à leur technicité facile et accessible, leur résultat incontestable et leur coût modeste, les techniques d'adsorption par des argiles pour l'élimination des colorants organiques sont le plus souvent utilisées. Tous ces auteurs ont montré que les argiles présentent une affinité d'adsorption vis-à-vis des formes heteroaromatiques cationiques.

Notre travail consiste à étudier l'adsorption du bleu asucryl GRL, choisi comme colorant et en même temps comme une molécule organique polluante sur la Mnt-Na, la Mnt-Ni, la Mnt-Mn et la Mnt-Co. On étudiera l'influence du rapport solide (argile) sur solution de colorant, du temps de la réaction, du pH de la solution et de la concentration initiale en bleu asucryl sur les taux d'élimination de colorant et on comparera les résultats par rapport à l'effet du cation échangé. Le choix du bleu asucryl a été motivé, d'une part, par son caractère nocif pour l'environnement et, d'autre part, par la facilité de sa solubilité dans l'eau.

#### **IV-2. ADSORPTION DU BLEU AZUCRYL SUR LES MATERIAUX Mnt-Na, Mnt-Ni, Mnt-Mn, Mnt-Co**

##### ***IV-2.1. Protocole expérimental d'adsorption du bleu azucryl :***

Les expériences sont réalisées en réacteur fermé, à la température ambiante et sous agitation constante pendant un temps fixe. Une masse  $m$  (g) de matériau est mise en suspension par agitation dans un volume  $V$ (ml) d'une solution de colorant textile Bleu Asucryl à la concentration fixe  $C_i$  (mg/l).

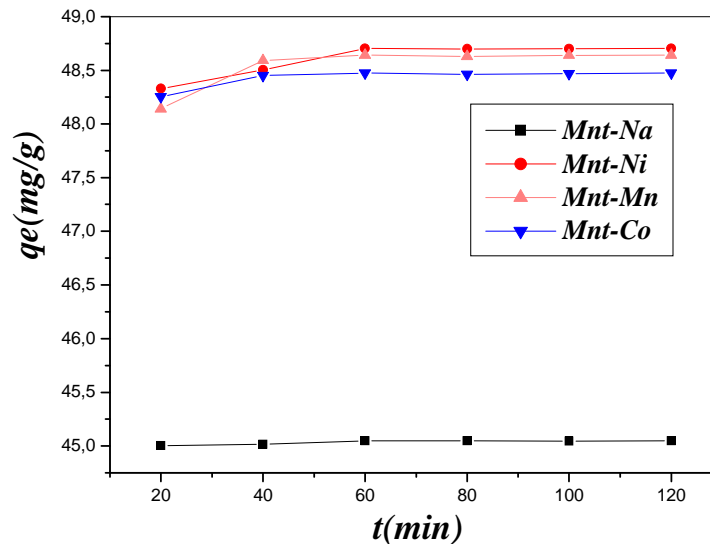
Le pH de la suspension est égal à 5. Après le temps fixé d'agitation, la suspension est centrifugée et le centrifugat est analysé par spectrophotométrie visible.

##### ***IV-2.2 : Influence du temps de contact sur l'adsorption de colorant :***

Une masse  $m$  de 0.1 g de matériau Mnt-Na est mis en contact, dans des erlens de 250 ml, avec une solution contenant 100 mg/l du colorant BA. Chaque suspension est maintenue sous agitation constante pendant des durées fixes comprises entre 10 et 120 min.

On refait la même opération pour les trois (03) autres matériaux (Mnt-Co, Mnt-Ni et Mnt-Mn).

Les résultats obtenus après analyse par spectrophotométrie sont regroupés dans la *figure IV.1*.



**Figure IV-1 : Influence de la durée de contact**

Les courbes représentées sur la *figure (IV.1)*, nous montrent que la cinétique d'adsorption du colorant sur les quatre montmorillonites est relativement rapide. Le maximum d'adsorption est atteint au bout de 60 minutes de contact, avec une quantité d'adsorption de l'ordre de 45.049 mg/g pour le matériau Mnt-Na. Après ce temps, la quantité adsorbée reste constante, ce qui montre que l'équilibre est atteint entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Nous observons aussi que l'adsorption du bleu asucryl sur la montmorillonite échangée apparaît comme étant rapide, l'équilibre est atteint après 40 min de contact, et que la quantité adsorbée est plus importante que celle adsorbée sur la Mnt-Na. En effet le maximum d'adsorption dans le cas de la montmorillonite échangée atteint 48,704, 48,642 et 48,474 respectivement pour Mnt-Ni, pour Mnt-Mn et pour Mnt-Co. C'est le métal Ni qui influe le plus sur la capacité d'adsorption du colorant.

En effet la modification de la montmorillonite par les métaux de transitions permet d'améliorer ses caractéristiques physico-chimiques.

Afin de prévoir des modèles cinétiques d'adsorption du colorant, les formes linéaires de cinétique des différentes équations ont été appliquées aux données de l'adsorption et leur précision convenable a été évaluée par le coefficient de corrélation R<sup>2</sup>, pour les différents modèles examinés (premier ordre et second ordre).

**1). Modèle cinétique de premier ordre** <sup>[117]</sup>

Le premier modèle simple de réaction d'ordre un est basé sur une réaction réversible. L'équilibre étant établi entre deux phases. L'équation de taux en termes de conversion d'équilibre est exprimée par l'équation **IV-1** suivante :

$$\log (q_e - q_t) / q_e = -K_v t / 2.3 \dots \dots \dots \text{IV-1}$$

Avec:

- q<sub>e</sub>: Quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g),
- t: Le temps de contact (min),
- k<sub>v</sub>: Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min<sup>-1</sup>).

Les résultats obtenus sont représentés sur la **figure IV- 9**.

**2). Modèle de pseudo-second ordre:** <sup>[117]</sup>

La cinétique de sorption peut également être décrite par un second ordre. Le modèle peut être représenté par l'équation **IV-2** suivante :

$$dq_t / dt = K.( q_e - q_t) \dots \dots \dots \text{IV-2}$$

Avec K : Constantes de vitesse d'adsorption du second ordre (g.min/mg).

Après l'intégration de l'équation pour les conditions suivantes : t = 0 à t = t. et q<sub>t</sub> = 0 à q<sub>t</sub> = q<sub>t</sub>.

L'équation **IV-2** a été réarrangée pour obtenir la forme linéarisée **IV-3** suivante :

$$t / q_t = 1 / (2Kq_e^2) + t / q_e \dots \dots \dots \text{IV-3}$$

Les constantes peuvent être déterminées en traçant t/q<sub>t</sub> en fonction de t

**3). Modèle du second ordre:** <sup>[117]</sup>

Pour le second ordre, la constante de vitesse k est donnée par la relation suivante :

$$1 / (q_e - q_t) = 1 / q_e + k.t \dots \dots \dots \text{(IV-4)}$$

Avec k : Constantes de vitesse d'adsorption du second ordre (min<sup>-1</sup>.g / mg).

Les constantes peuvent être déterminées en traçant 1 / (q<sub>e</sub> - q<sub>t</sub>) contre t.

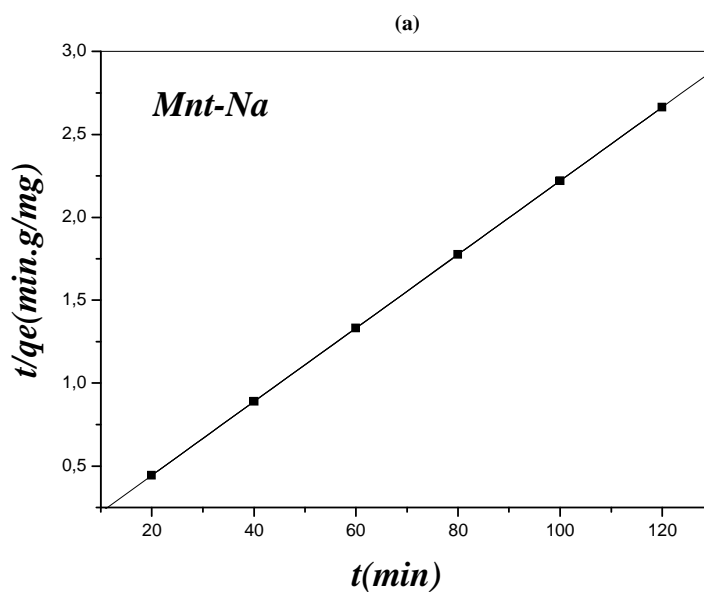


Figure IV.2a. Courbe de pseudo-second ordre de l'adsorption du colorant par Mnt-Na

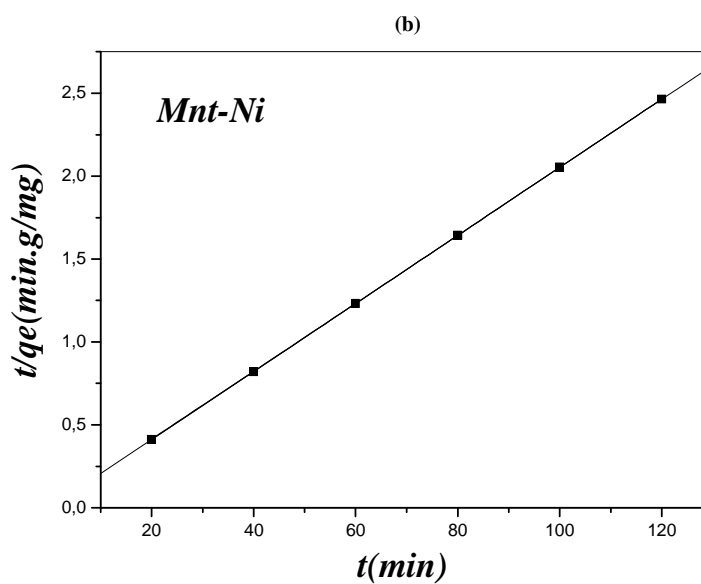


Figure IV.2b. Courbe de pseudo-second ordre de l'adsorption du colorant par Mnt-Ni

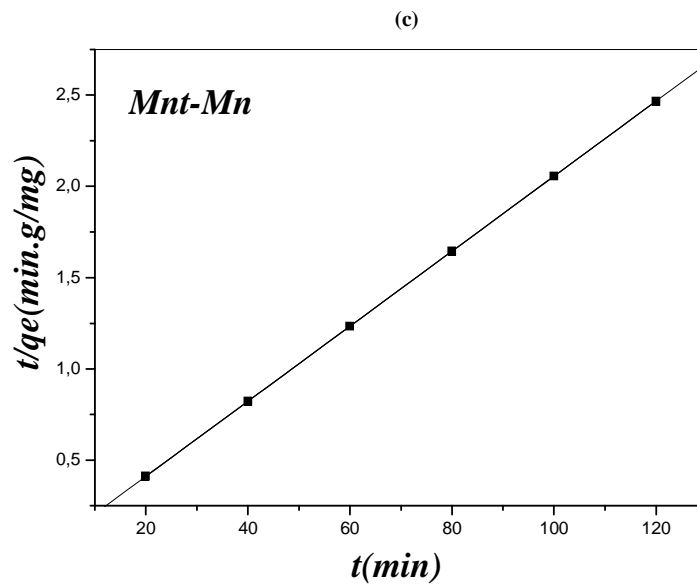


Figure IV.2c. Courbe de pseudo-second ordre de l'adsorption du colorant par Mnt-Mn

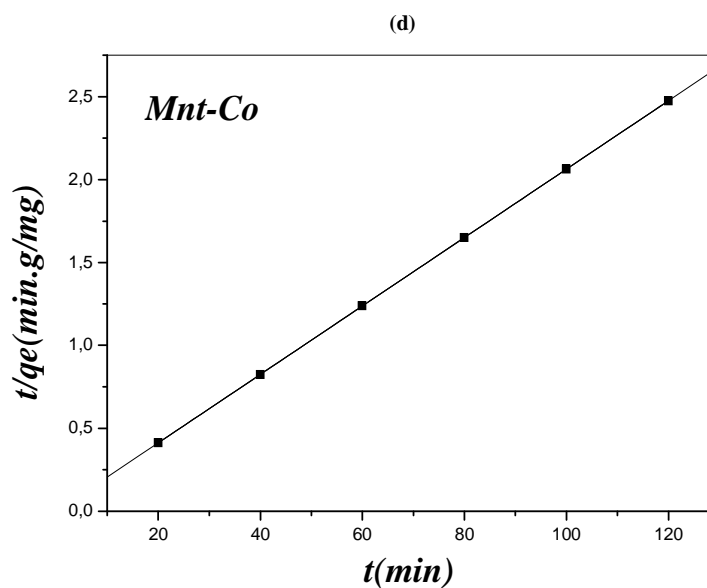


Figure IV.2d. Courbe de pseudo-second ordre de l'adsorption du colorant par Mnt-Co

Les graphiques des courbes de premier ordre de l'adsorption du colorant ne sont pas représentés car leurs graphiques ne peuvent être linearisé, par conséquent on peut dire que

l'adsorption du colorant sur nos matériaux n'est pas décrite par la cinétique de premier ordre. Le calcul des coefficients de corrélations le montre clairement (**Tableau IV-2**). Pour chaque couple colorant -Mnt-Na ou colorant- montmorillonite échangée, nous avons calculé les constantes de vitesses pour le premier et le pseudo-second ordre à partir des droites obtenues.

**Tableau IV-1** : Constantes de vitesse du premier ordre.

Adsorbants	$k_v$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
Mnt-Na	0.016	0.622
Mnt-Ni	0.011	0.455
Mnt-Mn	0.014	0.320
Mnt-Co	0.008	0.482

**Tableau IV-2**: Constantes de vitesse du pseudo- second ordre

Adsorbants	$q_e$ expérimentale	$q_e$ (calculé)	$K$ (g.min/mg)	$R^2$
Mnt-Na	45.040	45.065	0.414	0.99
Mnt-Ni	48.669	48.732	0.196	0.99
Mnt-Mn	48.633	48.638	1.056	0.99
Mnt-Co	48.467	48.473	4.559	0.99

D'après les résultats obtenus indiqués sur les **Tableaux VI-1** et **VI-2**, nous remarquons que le modèle de pseudo-second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption du colorant par la Mnt-Na et la montmorillonite échangée. Les valeurs des coefficients de corrélations sont bonnes ( $R^2 = 0,99$ ). Les valeurs de  $q_e$  expérimentale (Tableau IV-3) sont très proches de  $q_e$  calculée par le modèle de pseudo-second ordre. Ce qui justifié encore que les cinétiques d'adsorption du colorant utilisées par la Mnt-Na et la

montmorillonite échangée sont de pseudo-second ordre. Plusieurs études <sup>[50-52]</sup> ont trouvé que les cinétiques d'adsorption des colorants sur les supports argileux obéissent à la cinétique du pseudo-second ordre.

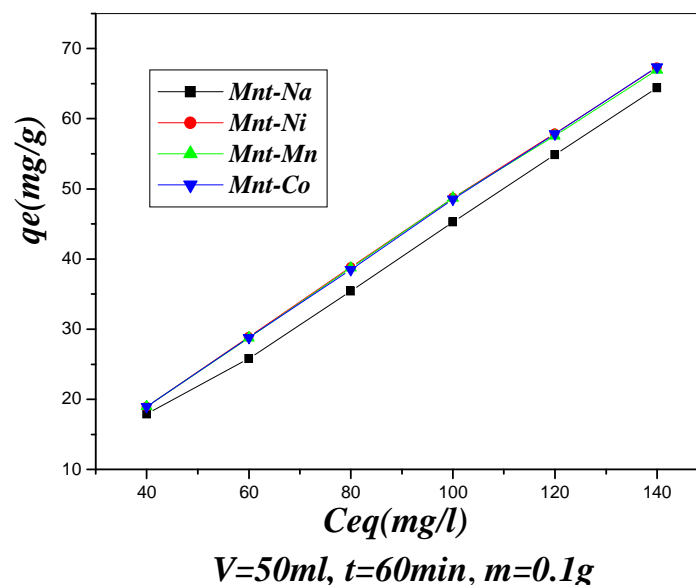
D'après les résultats donnés sur le *tableau IV-3* on remarque que la capacité d'adsorption maximale  $q_e$  du colorant sur la montmorillonite échangée est plus grande que celle sur la Mnt-Na. Et ceci peut être expliqué comme suit :

Le traitement de notre matériau entraîne une délamination des particules ce qui provoque la séparation des feuillets et ceci augmente notablement la surface spécifique, le nombre des pores et la capacité d'échange cationique de la montmorillonite échangée.

### 3. Isothermes d'adsorption :

Afin de confirmer et de compléter l'étude de l'adsorption du colorant par la Mnt-Na, nous avons examiné l'isotherme d'adsorption à pH= 5. Les résultats expérimentaux ont été analysés par les équations représentatives des modèles de Langmuir et de Freundlich.

Dans des erlens de 250 ml de capacité sont introduite 0,1 g de solide et 50ml de solution de colorant BA à concentrations variant dans un intervalle de 40 à 140 mg/l. Les résultats obtenus sont tracés dans les figures *figure IV.2a et IV-2b*.



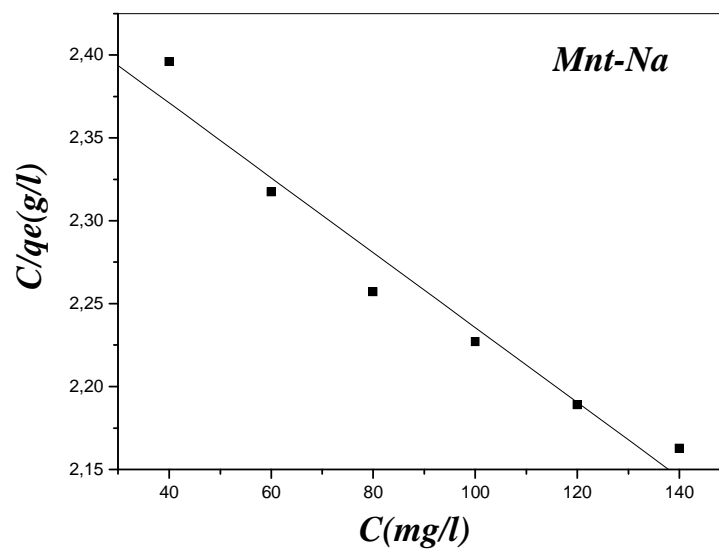
**Figure IV.3** : isotherme d'adsorption du colorant sur les matériaux



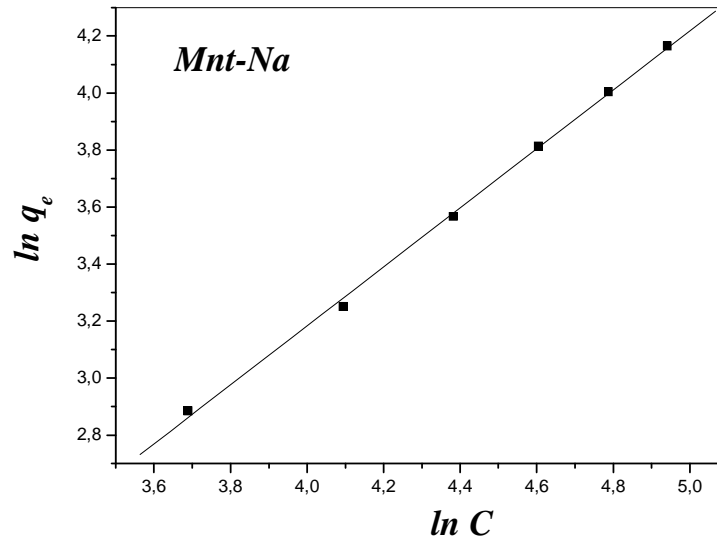
Cette étude nous montre que

- La capacité d'adsorption du colorant sur la montmorillonite échangée augmente remarquablement, d'une part avec le traitement par les métaux et d'autre part avec l'augmentation de la concentration. Ce qui confirme les résultats obtenus précédemment.
- comme dans le cas de Mnt-Na, les isothermes d'adsorption présentent une droite.

### 3.1: Isotherme de Langmuir



**Figure IV.4:** Isothermes d'adsorption du colorant par la Mnt-Na selon le modèle de Langmuir.

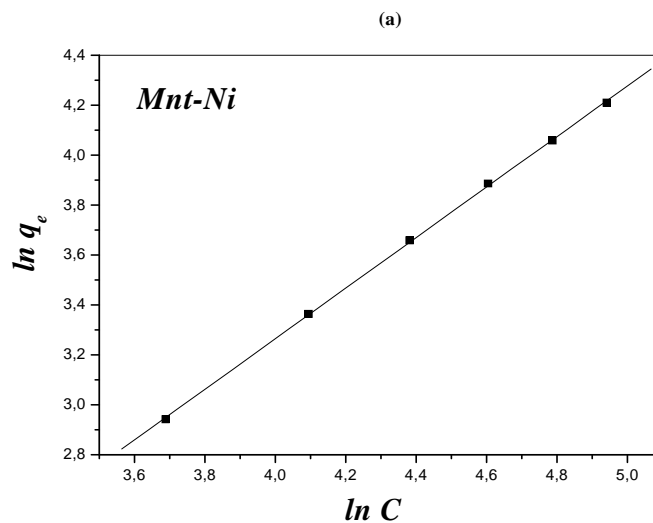


**Figure IV.5:** Isothermes d'adsorption du colorant par la Mnt-Na selon le modèle de Freundlich

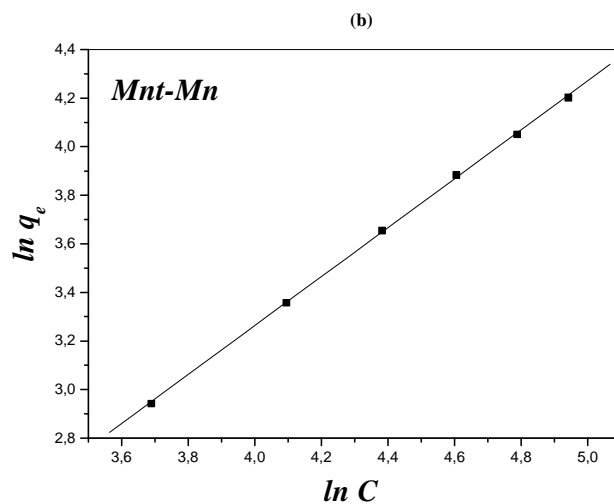
Les valeurs des paramètres de Freundlich sont données dans le *tableau IV-3*.

Comme pour le matériau Mnt-Na, les résultats obtenus en appliquant le modèle de Langmuir sur les trois autres matériaux échangés, n'ont pas été présentés car ils ne coïncident pas avec sa forme linéaire.

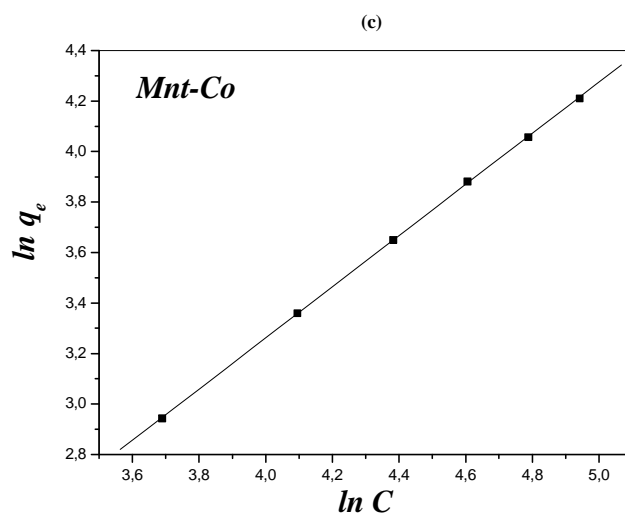
### 3.2: Isotherme de Freundlich



**Figure IV.6a:** Isothermes d'adsorption du colorant selon le modèle de Freundlich par la Mnt-Ni



**Figure IV.6b:** Isothermes d'adsorption du colorant selon le de modèle de Freundlich, par la Mnt-Mn



**Figure IV.6c:** Isothermes d'adsorption du colorant selon le de modèle de Freundlich, par la Mnt-Co

Les valeurs des paramètres de Freundlich sont regroupées dans le *tableau IV-3*.

**Tableau VI-3** : Paramètres de Freundlich calculé pour les différents matériaux

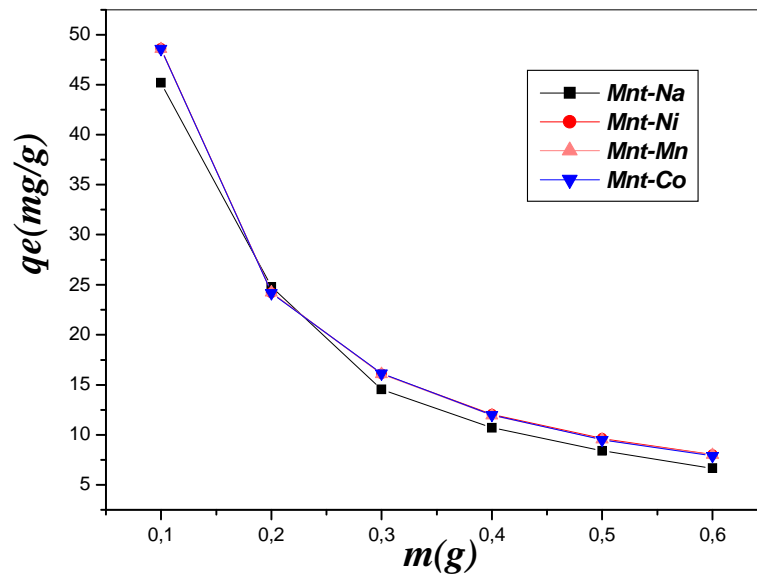
Absorbant	n	K (l/g)	R <sup>2</sup>
Mnt-Na	1.03459	0.110	0.998
Mnt-Ni	1.01221	0,164	0.999
Mnt-Mn	1.00792	0.170	0999
Mnt-Co	1.01227	0.163	0999

**IV-2.3: L'effet de la variation de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du colorant :**

L'étude de l'adsorption du bleu asucryl sur la montmorillonite échangée a été réalisée selon le protocole expérimental suivant : Les expériences sont réalisées en réacteur fermé. Toutes les manipulations se font à température ambiante (30°C). Une masse de l'adsorbant varie de 0.1g à 0.6g de l'adsorbant est mise en suspension dans 50 ml d'une solution du bleu asucryl à la concentration 100mg/l. Les suspensions sont alors agitées pendant 1 h.

Le pH de la suspension est égal à 5. Après 1 h d'agitation, la phase solide et la phase liquide sont séparées par centrifugation. Le bleu asucryl restant en équilibre est analysé par la spectrométrie d'U.V visible.

Les résultats de la variation de la masse de l'adsorbant sont illustrés dans la **figure IV.7**:



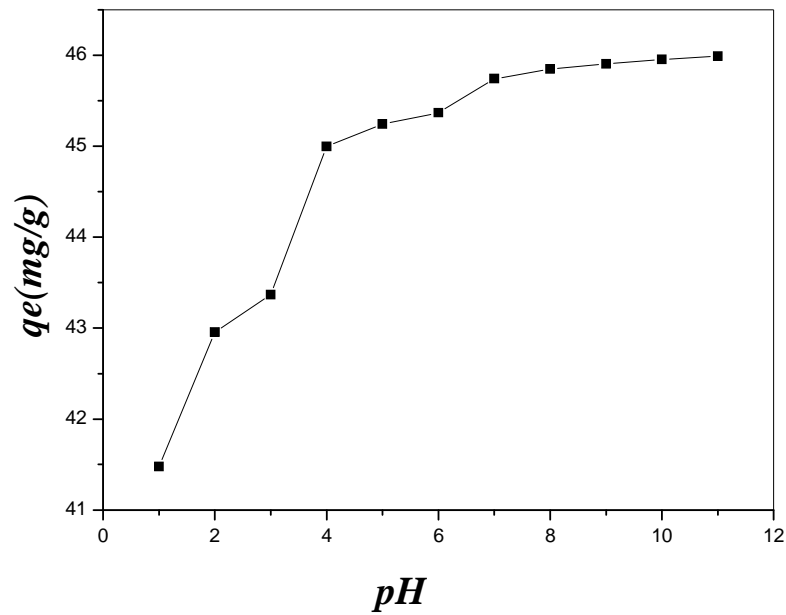
$pH=5, C_0=100mg/l$

**Figure IV.7:** L'influence de la masse des quatre adsorbants sur l'adsorption du colorant

#### IV-2.4: Influence du pH

Afin d'évaluer l'influence du pH sur l'adsorption du bleu asucryl sur la montmorillonite sodique, nous avons mené une série d'expériences en utilisant des solutions du colorant de concentrations égales 100mg/l mises en contact avec l'adsorbant (0.1g), et pour des pH variant entre les valeurs 1 et 12. Le pH de la suspension est ajusté à la valeur désirée par HCl ou NaOH. Les résultats obtenus sont présentés sur la **figure IV-8**.

L'analyse de ces résultats montre que la quantité du bleu asucryl adsorbé sur la montmorillonite sodique augmente avec l'augmentation du pH.



**Figure. IV.8 :** Influence du pH sur l'adsorption du bleu asucryl sur la Mnt-Na.  
 $m=0.1g$ ,  $C = 100mg/l$ ,  $T=30^{\circ}C$ .

#### **IV-2.5: Influence de la température**

Il s'agit dans cette partie, d'étudier l'adsorption du bleu azucryl sur la montmorillonite sodique et la montmorillonite échangée, à différentes températures du milieu réactionnel.

L'effet de la température de la solution sur l'adsorption du bleu azucryl (BA) sur les matériaux a été étudié pour une gamme de températures comprises entre 40 et 120°C. La **figure IV.8** représente les isothermes d'adsorption du BA sur les argiles à différentes températures de la solution.

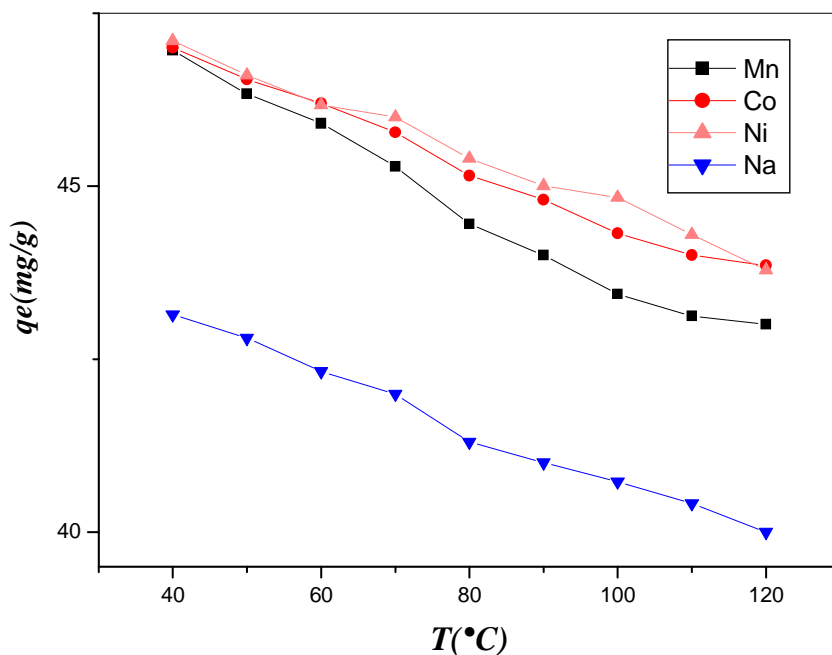


Figure IV.9: Evolution de la température sur l'équilibres d'adsorption du colorant sur les adsorbants

D'après la **Figure IV.9**, on constate qu'une augmentation de la température provoque une diminution dans la capacité d'adsorption du colorant à l'équilibre quelque soit l'argile utilisée.

La diminution d'adsorption dans l'intervalle de température 40 et 120°C, signifie que le processus d'adsorption du colorant par les quatre matériaux est exothermique.

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ( $\Delta H < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H > 0$ ). La mesure de la chaleur d'adsorption  $\Delta H$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption  $\Delta H$  est donnée par la relation de Gibbs-Helmholtz [123-130] :

$$\Delta G = - RT \ln Kc \dots \dots \dots IV-5$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \dots \dots \dots IV-6$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \dots \dots \dots IV-7$$

$$K_c = \frac{C_e}{C_0 - C_e} \dots \dots \dots IV-8$$

Ou :

$K_c$  : Constante d'équilibre

$\Delta G$  : l'enthalpie libre (Joule/mole)

$\Delta H$  : L'enthalpie (Joule/mole)

$\Delta S$  : L'entropie (Joule/mole K)

T : Température absolue (K)

$C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbat

$C_e$  : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat

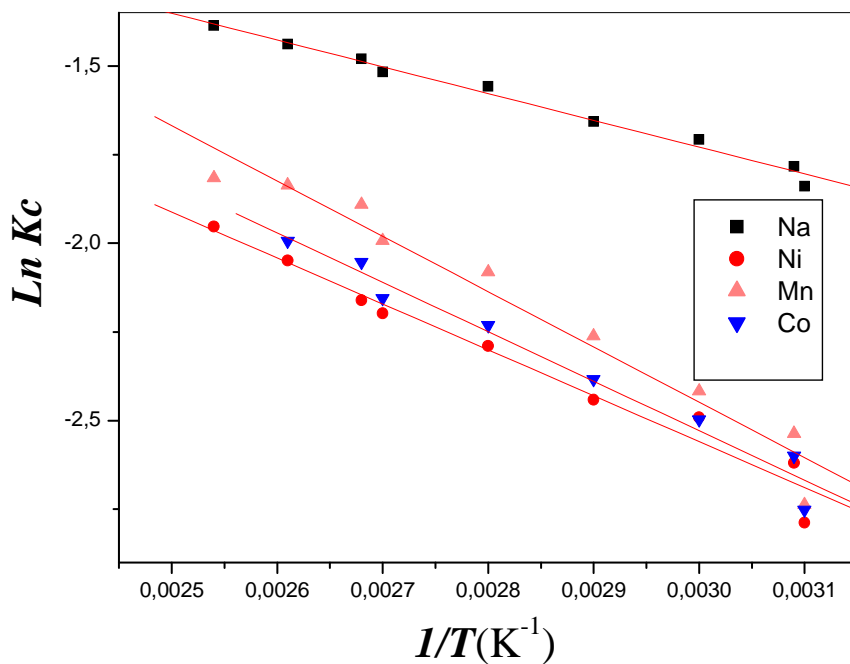
R : constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mole K)

### IV-3 : Etude thermodynamique

Cette étude permet d'obtenir les paramètres thermodynamiques telles que l'entropie, l'enthalpie et l'enthalpie libre. Ces grandeurs nous renseignent sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide, sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption et elles permettent de préciser le sens et la possibilité du déroulement spontané du processus.

Le tracé des résultats expérimentaux, à partir de l'équation (IV-6), pour l'adsorption du colorant acide sur les différents matériaux est représenté sur la *figure (IV-10)*.





**Figure IV.10: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du colorant par les adsorbants**

D'après ce Tableau, les valeurs négatives de  $\Delta H$  confirment que l'adsorption du colorant sur les différentes argiles est un processus exothermique. Les valeurs faibles de cette chaleur (<de 40 K Joule/mole) montrent qu'il s'agit d'une adsorption physique. Les valeurs positives de l'entropie montrent que l'adsorption de ce colorant sur les différentes argiles est accompagnée par un désordre du milieu. Ce résultat montre que les molécules de colorant adsorbées sur la surface de la bentonite sont organisées de façon beaucoup plus aléatoire que par rapport à la situation dans la phase aqueuse.

De même les valeurs négatives de l'enthalpie libre  $\Delta G$  données sur le (*Tableau IV-4*), montrent que le processus d'adsorption du colorant sur la bentonite est un processus spontané.

**Tableau VI-4** : Paramètres thermodynamique de l'adsorption du colorant sur la Mnt-Na, la Mnt-Ni, la Mnt-Mn et la Mnt-Co à différentes températures.

adsorbant	T(°K)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (Joule/K.mol)	$\Delta G$ (kJ/mol)	$R^2$
Mnt-Na	313	-6.2756	4.453	-7.6693	0.993
	323			-7.7139	
	333			-7.7584	
	343			-7.8029	
	353			-7.8475	
	363			-7.8920	
	373			-7.9365	
	383			-7.9810	
	393			-8.0256	
Mnt-Ni	313	-10.7622	11.0088	-14.2079	0.983
	323			-14.3180	
	333			-14.4281	
	343			-14.5382	
	353			-14.6483	
	363			-14.7583	
	373			-14.8684	
	383			-14.9785	
	393			-15.0886	
Mnt-Mn	313	-12.97	18.5546	-18.7775	0.979
	323			-18.9631	
	333			-19.14.86	
	343			-19.3342	
	353			-19.5197	
	363			-19.7053	
	373			-19.8908	
	383			-20.0764	
	393			-20.2619	
Mnt-Co	313	-11.5965	13.7679	-15.9058	0.985
	323			-16.0453	
	333			-16.1812	
	343			-16.3188	
	353			-16.4565	
	363			-16.5942	
	373			-16.7319	
	383			-16.8696	
	393			-17.0072	

**CONCLUSION**

L'étude de l'adsorption d'un colorant organique, le bleu asucryl GRL (BA), sur la Mnt-Na et la montmorillonite échangée a été menée en mode statique en isotherme à  $T = 30^{\circ}\text{C}$  et sous la pression atmosphérique. Cet adsorbant montre une grande capacité d'élimination de ce colorant. La capacité d'adsorption à l'équilibre atteint 45.09 mg/g dans le cas de la montmorillonite sodique et 48 mg/g dans le cas de la montmorillonite échangée. L'étude cinétique a révélé qu'environ 40 min d'agitation sont suffisantes pour atteindre un équilibre complet du système BA/Mnt-Na et BA/montmorillonite échangée.

Les cinétiques d'adsorption du colorant sur les deux argiles sont de même ordre (pseudo second ordre). Les isothermes d'adsorption du colorant par les matériaux sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Freundlich, alors que le modèle de Langmuir ne peut décrire nos résultats expérimentaux sur tout le domaine de concentration étudié. La quantité du colorant adsorbée a augmentée avec l'augmentation du pH. L'adsorption du colorant sur la montmorillonite sodique et la montmorillonite échangée est un processus spontané et exothermique caractérisé par un désordre du milieu.

*CONCLUSION GENERALE*

Cette présente étude avait pour objectif, l'application des argiles échangées dans l'adsorption de certains polluants (molécules organiques) présents dans les eaux. Elle nous a permis de dégager des conclusions quant à l'importance du mode de préparation des argiles échangées par des espèces métalliques et de montrer les domaines où ces dernières peuvent s'appliquer.

Nous avons synthétisé, à partir d'une bentonite naturelle, des matériaux adsorbants : Na-montmorillonites, Ni-montmorillonites, Mn-montmorillonites et Co- montmorillonite, qui peut être utilisé pour le traitement des eaux. Les échantillons obtenus ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques (IR et DRX). Nous avons réussi à préparer des argiles échangées avec de grands espacements basaux variant entre 14 à 15 Å.

Dans la partie application, nous avons vu les comportements des argiles échangées vis-à-vis d'un composé organique susceptible de polluer les eaux (colorant de textile) testés à travers les différentes isothermes d'adsorption.

Au cours de ce travail, nous avons étudié l'adsorption du bleu asucryl (BA) sur la montmorillonite sodique et la montmorillonite échangée par les trois métaux de transition, Ni, Mn et Co. La quantité du colorant adsorbé dans le cas de la montmorillonite échangée est plus grande que celle adsorbé dans le cas de la montmorillonite sodique. En effet le maximum d'adsorption (48 mg/g) est atteint au bout de 40 min dans le cas de la montmorillonite échangée, alors que dans le cas de la montmorillonite sodique le maximum d'adsorption (45 mg/g) n'est atteint qu'après 60 minutes de contact. .

L'influence du pH sur l'adsorption du BA sur le matériau naturel et traité, montre que la quantité du bleu asucryl est d'autant plus adsorbée quand le pH augmente.

Selon les résultats obtenus le modèle de Freundlich est le plus convenable.

L'étude de l'adsorption du bleu asucryl sur la montmorillonite sodique et la montmorillonite échangée à différentes températures du milieu réactionnel nous a montré que :

L'augmentation de la température du milieu réactionnel, diminue la capacité d'adsorption.

L'enthalpie libre ( $\Delta G$ ) d'adsorption étant négative, par conséquent l'adsorption est spontanée et favorable.

Les résultats obtenus dans ce travail, permettent d'envisager avec beaucoup d'intérêt la possibilité d'utiliser la montmorillonite sodique et la montmorillonite échangée comme matériaux en vue d'éliminer le bleu asucryl des eaux industrielles.

Enfin, il serait intéressant d'étudier d'autres modèles de l'adsorption, et élargir cette étude par des essais supplémentaires tels que :

- L'échange de l'argile par d'autres métaux tel que le Cuivre ;
- La caractérisation des matériaux par d'autres méthodes d'analyse pour mieux contrôler la structure de notre argile.

**1. TALIDI A.**, « Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée » **Thèse** de doctorat de l'université Mohammed V – Agdal Rabat **2006**

**2. BOURAS, O.**, « Propriété adsorbantes d'argiles pontées organophylles : synthèse et caractérisation » **Thèse** de doctorat de l'Université de Limoges France 2003.

**3. P. Ye, A.T. Lemley**

Adsorption effect on the degradation of 4,6-o-dinitrocresol and p-nitrophenol in a montmorillonite clay slurry by AFT, *Water Research* (**2009**)

**4. S. Lin, R. Juang**

Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review

*Journal of Environmental Management* **90** (**2009**) 1336–1349

**5. Y. Xue, H. Hou, Sh. Zhu**

Characteristics and mechanisms of phosphate adsorption onto basic oxygen furnace slag, *Journal of Hazardous Materials* **162** (**2009**) 973–980

**6. W. Dong, Chul Wee Lee, X. Lu, Y. Sun, W. Hua, G. Zhuang, Sh. Zhang, J. Chen, H. Hou, D. Zhao**

Synchronous role of coupled adsorption and photocatalytic oxidation on ordered mesoporous anatase TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> nanocomposites generating excellent degradation activity of RhB dye

*Applied Catalysis B: Environmental* **95** (**2010**) 197–207

**7. N. Jović-Jovičić, A. Milutinović-Nikolić, P. Banković, Z. Mojović, M. Žunić, I. Gržetić, D. Jovanović**

Organo-inorganic bentonite for simultaneous adsorption of Acid Orange 10 and lead ions, *Applied Clay Science* **47** (**2010**) 452–456

**8. S. Tsai, T. Wang, M. Li, Y. Wei, Sh. Teng**

Cesium adsorption and distribution onto crushed granite under different physicochemical conditions, *Journal of Hazardous Materials* **161** (**2009**) 854–861

**9. M. Šljivić, I. Smičiklas, S. Pejanović, I. Plećaš**

Comparative study of Cu<sup>2+</sup> adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia, *Applied Clay Science* **43** (**2009**) 33–40

**10. M. Sprynskyy**

Solid–liquid–solid extraction of heavy metals (Cr, Cu, Cd, Ni and Pb) in aqueous systems of zeolite–sewage sludge, *Journal of Hazardous Materials* **161** (**2009**) 1377–1383

**11. P. Ayyasamy, S. Chun, S. Lee**

Desorption and dissolution of heavy metals from contaminated soil using *Shewanella* sp. (HN-41) amended with various carbon sources and synthetic soil organic matters, *Journal of Hazardous Materials* **161** (**2009**) 1095–1102

**12. S. R. Taffarel, J. Rubio**

On the removal of  $Mn^{2+}$  ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites, *Minerals Engineering* **22** (2009) 336–343

**13. Sh. Liu, Ch. Lee, H. Chen, Ch. Wang, L. Juang**

Application of titanate nanotubes for Cu(II) ions adsorptive removal from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal* **147** (2009) 188–193

**14. F. Cao, P. Bai, H. Li, Y. Ma, X. Deng, Ch. Zhao**

Preparation of polyethersulfone–organophilic montmorillonite hybrid particles for the removal of bisphenol A, *Journal of Hazardous Materials* **162** (2009) 791–798

**15. H. El Bakouri, J. Morillo, J. Usero, A. Ouassini**

Natural attenuation of pesticide water contamination by using ecological adsorbents: Application for chlorinated pesticides included in European Water Framework Directive, *Journal of Hydrology* **364** (2009) 175–181

**16. K. Ada, A. Ergene, S. Tan, E. Yalcın**

Adsorption of Remazol Brilliant Blue R using ZnO fine powder: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies, *Journal of Hazardous Materials* **165** (2009) 637–644

**17. M. Chen, L. Cui, Ch. Li, G. Diao**

Adsorption, desorption and condensation of nitrobenzene solution from active carbon: A comparison of two cyclodextrins and two surfactants, *Journal of Hazardous Materials* **162** (2009) 23–28

**18. M.A. El Mhammedi, M. Achak, M. Bakasse, A. Chtaini**

Electrochemical determination of *para*-nitrophenol at apatite-modified carbon paste electrode: Application in river water samples, *Journal of Hazardous Materials* **163** (2009) 323–328

**19. Y. Jiang, H. Xu, D. Liang, Zh. Tong**

Adsorption of Basic Violet 14 from aqueous solution on bentonite, *C. R. Chimie* **11** (2008) 125e129

**20. A. Khenifi, Z. Bouberka, K. Bentaleb, H. Hamani, Z. Derriche**

Removal of 2,4-DCP from wastewater by CTAB/bentonite using one-step and two-step methods: A comparative study, *Chemical Engineering Journal* **146** (2009) 345–354

**21. D. Muñoz-Santiburcio, J. Ortega-Castro, C.I. Sainz-Díaz, F.J. Huertas, A. Hernández-Laguna**

Theoretical study of the adsorption of 2-nitro-1-propanol on smectite surface models, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* (2009)

**22. E.K. Putra, R. Pranowo, J. Sunarso, N. Indraswati, S. Ismadji**

Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics, *Water Research* (2009)

**23. S. HEMSAS « CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA DECOLORATION DES EAUX SUR GRIGNONS D'OLIVES VALORISES. ETUDE DYNAMIQUE » MEMOIRE DE MAGISTER 2007-2008.**

**24. O. Hocine, M. Boufatit, A. Khouider**

Use of montmorillonite clays as adsorbents of hazardous pollutants, *Desalination* **167** (2004) 141–145

**25. W. Tsai , Ch. Lai**

Adsorption of herbicide paraquat by clay mineral regenerated from spent bleaching earth, *Journal of Hazardous Materials* **B134** (2006) 144–148

**26. Z. Bouberka, A. Khenifi, F. Sekrane, N. Bettahar, Z. Derriche**

Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide, *Chemical Engineering Journal* **136** (2008) 295–305.

**27. A. Gürses, S. Karaca, Metin Ac, İkyıldız, M. E. (Korucu)**

Thermodynamics and mechanism of cetyltrimethylammonium adsorption onto clayey soil from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal* **147** (2009) 194–201.

**28. R. Srivastava, S. Fujita, M. Arai**

Synthesis and adsorption properties of smectite-like materials prepared using ionic liquids, *Applied Clay Science* **43** (2009) 1–8.

**29. KAHR G., MADSEN F. T.** « Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption ». *Applied Clay Science* **9** pp. 327-336. (1995).

**30. G. Akc, E. Kilinc, M. Akc,**

The equilibrium and kinetics studies of flurbiprofen adsorption onto tetrabutylammonium montmorillonite (TBAM), *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **335** (2009) 189–193.

**31. B. Caglar, B. Afsin, A. Tabak, E. Eren**

Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement, *Chemical Engineering Journal* **149** (2009) 242–248.

**32. BENCHABANE, A.,** « Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères ». **Thèse** de doctorat de l'Université Louis Pasteur – Strasbourg I **2006**.

**33. MOKAYA R., JONES W., DAVIES M. E., WHITTLE M. E.**

« Preparation of alumina-pillared acid-activated clays and their use as chlorophyll adsorbents ». *Journal of Materials Chemistry* **3** (4) pp. 381-387, (1993).

**34. KLOPROGGE J. T., EVANS R., HICKEY L., FROST R. L.**

« Characterisation and Al-pillaring of smectites from Miles, Queensland (Australia) ». *Applied Clay Science* **20** pp. 157-163. (2002).



**35. GRANQUIST W. T., GARDNER SUMNER G.**

« Acid dissolution of Texas bentonite ». *Clays and Clay Minerals* **6** pp. 292-308 (1959).

**36. KUMAR P., JASRA R. V., BHAT T. S. G.**

« Evolution of porosity and surface acidity in montmorillonite clay on acid activation ». *Industrial and Engineering Chemistry Research* **34** (4) pp. 1440-1448. (1995).

**37. Dali-Youcef, Z., Bouabdasselem, H., Bettahar, N.** « Élimination des composés organiques par des argiles locales ». *C. R. Chimie* **9** (2006) 1295-1300.

**38. VIRARAGHAVAN T., DE MARIA-ALFARO F.**

« Adsorption of phenol from wastewater by peat, fly ash and bentonite ». *Journal of Hazardous Materials* **57** (1-3) pp. 59-70, (1998).

**39. PEKER S., YAPAR S., BESUN N.**

« Adsorption behaviour of a cationic surfactant on montmorillonite ». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **104** pp. 249-257, (1995).

**40. KOZAKI T., INADA K., SATO S., OHASHI H.**

« Diffusion mechanism of chloride ions in sodium montmorillonite ». *Journal of Contaminant Hydrology* **47** pp.159-170, (2001).

**41. VIRARAGHAVAN T., KAPOOR A.**

« Adsorption of mercury from wastewater by bentonite ». *Applied Clay Science* **9** pp. 31-49. (1994).

**42. JUANG R. S., WU F. C., TSENG R. L.**

« The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions ». *Environmental Technology* **18** (5) pp. 525-531, (1997).

**43. NENNEMANN A., KULBACH S., LAGALY. G.**

« Entrapping pesticides by coagulating smectites ». *Applied Clay Science* **18** pp. 285-298, (2001).

**44. NENNEMANN A., YAEL M., NIR S., RUBIN B., POLUBESOVA T., BERGAYA F., VAN DAMME H., LAGALY G.**

« Clay-based formulations of metolachlor with reduced leaching ». *Applied Clay Science* **18** pp. 265-275, (2001).

**45. HERWIG U., KLUMPP E., NARRES H. D., SCHWUGER M. J.**

« Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals ». *Applied Clay Science* **18** pp. 211-222, (2001).

**46. MARCHAL R., BARRET J., MAUJEAN A.**

« Relation entre les caractéristiques physico-chimiques d'une bentonite et son pouvoir d'adsorption ». *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* **29** (1) pp. 27-42, (1995).

**47. VOLZONE C., GARRIDO L. B.**

« The effect of some physicochemical and mineralogical properties on the Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation of Argentine bentonites ». *Applied Clay Science* **6** pp. 143-154, (1991).

**48. FALARAS P., KOVANIS I., LEZOU F., SEIRAGAKIS G.**

« Cottonseed oil bleaching by acid-activated montmorillonite ». *Clay Minerals* **34** (2) pp. 221-232, (1999).

**49. THENG B. K. G., WELLS N.**

« Assessing the capacity of some New Zealand clays for decolorizing vegetable oil and butter ». *Applied Clay Science* **9** pp. 321-326, (1995).

**50. VASVAZOVA P. I., TONTCHEV D. T., TOTOVA P. F., NENKOVA T. P.**

« Traitement thermique des acides gras du type linoléique avec de la bentonite ». *OCL Oléagineux Corps Gras Lipides* **5** (3) pp. 233-236, (1998).

**51. MELLAH A., CHEGROUCHE S., SETTI L.**

« Pré-traitement de l'acide phosphorique industriel par les terres filtrantes algériennes ». *International Journal of Mineral Processing* **41** pp. 295-303, (1994).

**52. BOUALIA A., MELLAH A., AISSAOUI T.T., MENACER K. SILEM.**

« Adsorption of organic matter contained in industrial H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> onto bentonite: batch-contact time and kinetic study ». *Applied Clay Science* **7** pp. 431-445, (1993).

**53. ERDOGAN B., DEMIRCI S., AKAY Y.,**

« Treatment of sugar beet juice with bentonite, sepiolite, diatomite and quartamin to remove colour and turbidity ». *Applied Clay Science* **11** pp. 55-67, (1996).

**54. ÜNAL H. I., ERDOGAN B.**

« The use of sepiolite for decolorization of sugar juice ». *Applied Clay Science* **12** (5) pp. 419-429, (1998).

**55. CHATURVEDI A., AGARWAL V. C., SINGH R P.**

« Regeneration of used lubricating oils ». *Journal of Scientific and Industrial Research* **53** (2) pp. 106-110, (1994).

**56. BESSIX A.**

« Valorisation des huiles usagées: L'ACV confirme l'intérêt environnemental des filières en place ». *Environmental Technology* **204** pp. 39-41, (2001).

**57. FALARAS P., LEZOU F.**

« Electrochemical behaviour of acid activated montmorillonite modified electrodes ». *Journal of Electroanalytical Chemistry* **455** pp. 169-179, (1998).

**58. CHAPUIS R. P.**

« Design, construction, performance, and repair of the soil-bentonite liners of two lagoons ». *Canadian Geotechnical Journal* **29** pp. 638-649, (1992).

**59. RHODES C. N., BROWN D. R.**

« Autotransformation and ageing of acid-treated montmorillonite catalysts: a solid-state <sup>27</sup>Al NMR study ». *Journal of the Chemical Society. FARADAY Transaction* **91** (6) pp. 1031-1035, (1995).

**60. MASSAM J., BROWN D.R.**

« The roles of Bronsted and Lewis surface acid sites in acid-treated montmorillonite supported ZnCl<sub>2</sub> alkylation catalysts ». *Catalysis Letters* **35** pp. 335-343, (1995).

**61. KATTI D. R., SHANMUGASUNDARAM V.**

« Influence of swelling of the microstructure of expansive clays ». *Canadian Geotechnical Journal* **38** pp. 175-182, (2001).

**62. CARA S, CARCANGI G., PADALINO G., PALOMBA M., TAMANINI M.**

« The bentonites in pelotherapy: thermal properties of clay from Sardinia (Italy) ». *Applied Clay Science* **16** pp. 125-132 (2000).

**63. BAJPAI A. K., SACHDEVA R.**

« Study on the adsorption of gelatin. Onto acid treated bentonite ». *Journal of Scientific and Industrial Research* **58** pp. 791-794 (1999).

**64. BOUKERROUI A.**, « Etude d'une nouvelle méthode d'activation chimique des bentonites mise en évidence et applications » **Thèse** de doctorat de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf (2002).

**65. GAUTIER, M.**, « Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes » **Thèse** de doctorat de l'université d'Orléans (2008).

**66. LANSON B., BOUCHET A.** « Identification des minéraux argileux par diffraction des rayons X : apport du traitement numérique ». *Bulletin du Centre de Recherche, Exploration et Production Elf Aquitaine* **19** (1) pp. 91-118 (1995).

**67. CAILLERES S., HENIN S., RAUTUREAU M.** « Minéralogie des argiles : classification et nomenclature Tome 2 ». Editions *Masson et INRA Paris*. (1982).

**68. REINHOLDT, M.,** « Synthèse en milieu fluoré et caractérisation de Phyllosilicates de type Montmorillonite. Etude Structurale par Spectroscopies d'Absorption des Rayons X et de Résonance Magnétique Nucléaire ». **Thèse** de doctorat de l'université de Haute Alsace (2001).

**69. VAULOT, C.,** « Etude des mécanismes d'exfoliation d'argile montmorillonite de synthèse par des poly (diméthylsiloxanes) PDMS » **Thèse** de doctorat de l'université de Haute Alsace (2008).

**70. 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).

**71. MERING J.**

« Gonflement, dispersion et hydratation des argiles ». *Institut National de Recherche en Chimie Appliquée Paris*. pp. 115-123

**72. VAN DAMME H., BERGAYA F., GATINEAU L.**

« Contraintes structurales sur la réactivité dans les argiles et les solides très divisés ». *Journal de Chimie Physique* **84** (9) pp. 1075-1082. (1987).

**73. GASMI N., AL-MUKHTAR M., ARIGUIB N. K., BERGAYA F.**

« La nature du cation compensateur et le comportement rhéologique des argiles : une dépendance intime ». *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. Série II. Sciences de la Terre et des Planètes* **330** (6) pp. 385-390. (2000).

**74. ABDULLAH W. S., ALSHIBLI K. A.** « Influence of pore water chemistry on the swelling behavior of compacted clays ». *Applied Clay Science* **15** pp. 447-462. (1999).

**75. HANG P. T., BRINDLEY G.W.**

« Methylene blue absorption by clay minerals: determination of surface areas and cation exchange capacities ». *Clays and Clay Minerals* **18** pp. 203-212. (1970).

**76. KAHR G., MADSEN F. T.** « Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption ». *Applied Clay Science* **9** pp. 327-336. (1995).

**77. RHODES C. N.; BROWN D. R.**

« Rapid determination of the cation exchange capacity of clays using Co (II) ». *Clay Minerals* **29** pp. 799-801. (1994).

**78. CHIU Y. C., HUANG L. N., VANG C. M. , HUANG J.F.**

« Determination of cation exchange capacity of clay minerals by potentiometric titration using divalent cation electrodes ». *Colloid and Surfaces* **46** pp. 327-337. (1990).

**79. M. Turabik**

Adsorption of basic dyes from single and binary component systems onto bentonite: Simultaneous analysis of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 by first order derivative spectrophotometric analysis method, *Journal of Hazardous Materials* **158** (2008) 52–64

**80. Y.S. Ho, McKay**

Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chemical Engineering Journal* **70** (1998) 115-124

**81. Y.-S. Ho**

Comment on “Sorption of basic dyes from aqueous solution by activated sludge”, *Journal of Hazardous Materials* **B114** (2004) 241–245

**82. E. Eren**

Removal of basic dye using raw and acid activated bentonite samples, *Journal of Hazardous Materials* (2008) 11.132

**83. M. A. Khalaf**

Biosorption of reactive dye from textile wastewater by non-viable biomass of *Aspergillus niger* and *Spirogyra* sp., *Bioresource Technology* **99** (2008) 6631–6634

**84. J. Wei, R. Zhu, J. Zhu, F. Gec, P. Yuan, H. He, Ch. Ming**

Simultaneous sorption of crystal violet and 2-naphthol to bentonite with different CECs, *Journal of Hazardous Materials* **166** (2009) 195–199

**85. R.-Y. Lin et al.**

Preparation of porous PMMA/Na<sup>+</sup>–montmorillonite cation-exchange membranes for cationic dye adsorption, *Journal of Membrane Science* **326** (2009) 117–129

**86. X. Li, R. Jia**

Decolorization and biosorption for Congo red by system rice hull- *Schizophyllum* sp. F17 under solid-state condition in a continuous flow packed-bed bioreactor, *Bioresource Technology* **99** (2008) 6885–6892

**87. W. Tsai, H. Hsu, T. Su, K. Lin, Ch. Lin** “Removal of basic dye (methylene blue) from wastewaters utilizing beer brewery waste”, *Journal of Hazardous Materials* **154** (2008) 73–78

**88. Z. Aksu, A. I. Tath, O. Tunç**

A comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters, *Chemical Engineering Journal* **142** (2008) 23–39

**89. A. Safa Özcan, A. Özcan**

Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid- activated bentonite

*Journal of colloid and interface Science* **276** (2004) 39-46.

**90. W.T. Tsai, Y.M. Chang, C.W. Lai, C.C. Lo**

Adsorption of ethyl violet dye in aqueous solution by regenerated spent bleaching earth, *Journal of Colloid and Interface Science* **289** (2005) 333–338

**91. Augustine E. Ofomaja**

Sorption dynamics and isotherm studies of methylene blue uptake on to palm kernel fibre, *Chemical Engineering Journal* **126** (2007) 35–43

**92. M. Mana, M. Ouali, L.C. de Monerval**

Removal of basic dyes from aqueous solutions with a treated spent bleaching earth, *Journal of Colloid and Interface Science* **307** (2007) 9-16

**93. E. Eren**

Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey, *Journal of Hazardous Materials* **159** (2008) 235-244

**94. C.A.P. Almeida, N.A. Debacher, A.J. Downsc, L. Cotteta, C.A.D. Mello**

Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay, *Journal of Colloid and Interface Science* (2008)

**95. D.J. Ju, I.G. Byun, J.J. Park, C.H. Lee, G.H. Ahn, T.J. Park**

Biosorption of a reactive dye (Rhodamine-B) from an aqueous solution using dried biomass of activated sludge, *Bioresource Technology* **99** (2008) 7971–7975

**96. P. Janoš, S. Coskun, V. Pilarová, J. Rejnek**

Removal of basic (Methylene Blue) and acid (Egacid Orange) dyes from waters by sorption on chemically treated wood shavings, *Bioresource Technology* (2008)

**97. X. Sun, Sh. Wang, X. Liu, W. Gong, N. Bao, B. Gao, H. Zhang**

Biosorption of Malachite Green from aqueous solutions onto aerobic granules: Kinetic and equilibrium studies, *Bioresource Technology* **99** (2008) 3475–3483

**98. A. A. Atia, A. M. Donia, W. A. Al-Amrani**

Adsorption/desorption behavior of acid orange 10 on magnetic silica modified with amine groups, *Chemical Engineering Journal* **150** (2009) 55–62

**99. A. Tabak, E. Erenb, B. Afsinc, B. Caglarc**

Determination of adsorptive properties of a Turkish Sepiolite for removal of Reactive Blue 15 anionic dye from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials* **161** (2009) 1087–1094

**100. B. Benguella, A. Yacouta-Nour**

Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin, *C. R. Chimie* **12** (2009) 762-771

**101. E. Demirbas, M.Z. Nas**

Batch kinetic and equilibrium studies of adsorption of Reactive Blue 21 by fly ash and sepiolite, *Desalination* **243** (2009) 8–21

**102. E. Eren**

Removal of basic dye by modified Unye bentonite, Turkey, *Journal of Hazardous Materials* **162** (2009) 1355–1363

**103. M.A. Rauf, Sh. M. Qadri, S. Ashraf, K. M. Al-Mansoori**

Adsorption studies of Toluidine Blue from aqueous solutions onto gypsum, *Chemical Engineering Journal* **150** (2009) 90–95

**104. P. Monvisade, P. Siriphannon**

Chitosan intercalated montmorillonite: Preparation, characterization and cationic dye adsorption

*Applied Clay Science* **42** (2009) 427–431

**105. Z. Boubberka, 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”, *Journal of Hazardous Materials* **162** (2009) 378–385

**106. Meçabih, Z., Kacimi, S., et Bouchikhi, B.** « Adsorption des matières organiques des eaux usées urbaines sur la bentonite modifiée par Fe (III), Al (III) et Cu (II) » *Revue des sciences de l'eau*, vol. **19**, n° 1, p. 23-31. (2006).

**107. BOURG, I, C.,** « Caractérisation du comportement d’une bentonite sodique pour l’isolement des déchets : Transport diffusif des traceurs ioniques ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Cl}^-$ ) dans la bentonite sodique compactée saturée, et titration acide-base de la montmorillonite » **Thèse** de doctorat de L’Université de Pau et des Pays de l’Adour France (2004).

**108. O. Gok, A. Ozcan, B. Erdem, A. Safa Ozcan**

Prediction of the kinetics, equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto 8-hydroxy quinoline immobilized bentonite, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **317** (2008) 174–185

**109. S. Eyüp**

Decolorization of vegetable oils: Chlorophyll-*a* adsorption by acid-activated sepiolite, *Journal of Colloid and Interface Science* **310** (2007) 1–7

**110. B. Benguella, A. Yacouta-Nour** “Adsorption of Benzanyl Red and Nylomine Green from aqueous solutions by natural and acid-activated bentonite”, *Desalination* **235** (2009) 276-292

**111. Y. Asci , M. Nurbas, Y. Sag Acikel**

A comparative study for the sorption of Cd(II) by soils with different clay contents and mineralogy and the recovery of Cd(II) using rhamnolipid biosurfactant, *Journal of Hazardous Materials* **154** (2008) 663–673

**112. M. Zhu, K. Ding, Sh.Xu, X. Jiang**

Adsorption of phosphate on hydroxyaluminum- and hydroxyiron-montmorillonite complexes, *Journal of Hazardous Materials* **165** (2009) 645–651

**113. Y. Wang, J. Chen, Y. Cui, Sh. Wang, D. Zhou**

Effects of low-molecular-weight organic acids on Cu(II) adsorption onto hydroxyapatite nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials* **162** (2009) 1135–1140

**114. G. P. Zanini , C. Maneiro, C. Waiman, J. A. Galantini, R. A. Rosell**

Adsorption of metsulfuron-methyl on soils under no-till system in semiarid Pampean Region, Argentina, *Geoderma* **149** (2009) 110–115

**115. D. H. Lataye, I. M. Mishra, I. D. Mall**

Adsorption of picoline onto rice husk ash and granular activated carbon from aqueous solution: Equilibrium and thermodynamic study, *Chemical Engineering Journal* **147** (2009) 139–149

**116. M. Mahramanlioglu, I. Kizilcikli, I.O. Bicer**

Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth, *Journal of Fluorine Chemistry* **115** (2002) 41–47)

**117. MARCIC, Ch.**, « Evaluation du transfert des polluants organostanniques dans le système sol- plante à partir de l'épandage de boue de station d'épuration » **Thèse** de doctorat de L'Université de Pau et des Pays de l'Adour 2005.

**118. ABDELOUAHAB C., AIT AMAR H., OBRETENOV T.Z., GAID A,**

« Caractéristiques physico-chimiques et structurales de quelques argiles bentonitiques du nord-ouest algérien ». *Analisis* **16** (5) pp. 292-299. (1988).

**119. CHARPIN J., RASNEUR B.**

« Mesure de surface spécifiques ». *Technique de l'ingénieur* P1045. (1982).

**120. B. Tyagi, Ch. D. Chudasama, R. v. Jasra**

Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part A* **64** (2006) 273-278.



**121. J. Pan, Ch. Wang, Sh. Guo, J. Li, Z. Yang**

Cu supported over Al-pillared interlayer clays catalysts for direct hydroxylation of benzene to phenol. *Catalysis Communications* **9** (2008) 176-181.

**122. Ma Y.L, Xu Zi. R, Guo T., You P.**

« Adsorption of metylene bleu on Cu (II) exchanged montmorillonite ». *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, 283–288. (2004).

**123. D. Guerra, V. Lemos, A. Romulo Simoes, C. Airoidi**

The modified clay performance in adsorption process of Pb<sup>2+</sup> ions from aqueous phase—Thermodynamic study, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **322** (2008) 79–86

**124. A. Rudrake, K. Karan, J. Hugh Horton**

A combined QCM and XPS investigation of asphaltene adsorption on metal surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science* **332** (2009) 22–31

**125. N. Boujelben, J. Bouzid, Z. Elouear**

Adsorption of nickel and copper onto natural iron oxide-coated sand from aqueous solutions: Study in single and binary systems, *Journal of Hazardous Materials* **163** (2009) 376–382

**126. A. R. Cestari, E. F.S. Vieira, G.S. Vieira, L. P. Da Costa, A. M.G. Tavares, W. Loh, C. Airoidi** “The removal of reactive dyes from aqueous solutions using chemically modified mesoporous silica in the presence of anionic surfactant—the temperature dependence and a thermodynamic multivariate analysis”. *Journal of Hazardous Materials* **161** (2009) 307–316

**127. A. Safa Özcan, Ö. Glok, A. Özcan**

Adsorption of lead (II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite. *Journal of Hazardous Materials* **161** (2009) 499–509

**128. G. Annadurai, L. Ling, J. Lee**

Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis, *Journal of Hazardous Materials* **152** (2008) 337–346

**129. R. Jaina, M. Mathura, Sh. Sikarwara, Alok Mittal**

Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments, *Journal of Environmental Management* **85** (2007) 956–964

**130. N. Kulik, M. Trapido, A. Goi, Y. Veressinina, R. Munter**

Combined chemical treatment of pharmaceutical effluents from medical ointment production, *Chemosphere* **70** (2008) 1525–1531

## Résumé

Nous avons étudié l'adsorption de colorant acide utilisé dans l'industrie textile qui est le Bleu Asucryl par la montmorillonite sodique et la montmorillonite échangée par trois métaux de transition, le nickel, le manganèse et le cobalt en solutions aqueuses. Les données cinétiques à l'équilibre montrent que la montmorillonite échangée fixe mieux le Bleu Asucryl que la montmorillonite sodique. Les résultats cinétiques d'adsorption sont mieux décrits par l'expression du modèle de pseudo second ordre. Les isothermes d'adsorption du colorant acides par la montmorillonite sodique et la montmorillonite échangée sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Freundlich.

Mots-clés : Adsorption ; Montmorillonite; Montmorillonite échangée; Métaux de transitions; Colorants acides ; Cinétique.

## Abstract

Removal of acid dye from aqueous solutions by Na-MMT and exchanged montmorillonite. The adsorption of acid dye used in the textile industry, namely Asucryl Bleu onto Na-MMT and exchanged montmorillonite from aqueous solutions were studied. The kinetic equilibrium data show that exchanged montmorillonite fixes more Asucryl Bleu than Na-MMT. The results also showed that the kinetics of adsorption is best described by a pseudo-second-order expression. Adsorption isotherms of acid dyes onto Na-MMT and exchanged montmorillonite were determined and correlated with common isotherm equations such as the Langmuir and Freundlich models. The Freundlich model agrees very well with experimental data. The

Keywords: Adsorption; Montmorillonite; Exchanged montmorillonite; Acid dyes; Kinetics.