

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

UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR



FACULTE DES SCIENCES
Département de Chimie

MEMOIRE

Présenté par :
M^{elle} Addadi Kheira
M^{elle} Labani Zahira

En vue de l'obtention du

Diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie Inorganique

Thème

Etude d'adsorption d'un colorant anionique en solution aqueuse sur une bentonite modifiée

Soutenu le 08 /09/2020 devant le jury composé de :

Présidente	ZAOUI Fatiha	MCA	Université Dr Moulay Tahar de Saida
Rapporteur	MEDJAHED Baghdad	MCA	Université Dr Moulay Tahar de Saida
Examineur	GUEZZEN Brahim	MCB	Université Dr Moulay Tahar de Saida

Année universitaire 2019/2020

Dédicace

À la mémoire de mon défunt père.

À la plus belle créature que Dieu a créée sur terre,,,

À cette source de tendresse, de patience et de générosité,,,

À ma mère !

À Mes très chères sœurs : Moulat, Samia, Khadidja, Hayat, Hanaa

À Mes très chers frères : Aissa, Ahmed

À tous mes frères et sœurs ainsi que leurs enfants

À Ma grande famille ADDADI.

À tous les étudiants de la promotion 2019/2020 option chimie inorganique

À Notre enseignant Mr Baghdad Medjahed

À tous mes amies surtout K, Sihem, A. Fatima, A. Chiraz, et H, Sarah.

À tous ceux qui m'ont aidé, de près ou de loin, même avec un mot d'encouragement et de gentillesse. À tous ceux et celles qui sont chères à mon cœur.

Kheira Addadi

Dédicace

Je dédie ce travail

*A mes chers parents qui m'ont toujours soutenu et encouragé
tout au long de mes études.*

A mes chères sœurs,

A tous ceux qui me sont chers

Zahira Labani

Remerciements

Avant tout, nous remercions le bon Dieu qui nous a donné la force, le courage et la patience pour accomplir ce travail.

Nous tenons à adresser nos sincères remerciements à M' Baghdad Medjahed maitre de conférences A à l'université Dr Molay Tahar Saida faculté des sciences département de chimie, pour avoir accepté de diriger notre travail. Nous sommes entièrement reconnaissantes des bon conseils qu'il nous a transmis pendant nos année d'étude, nous le remercions aussi pour sa disponibilité, sa gentillesse et ses aides.

Nos vifs remerciements vont également adresser au M^{me} F.Zaoui maitre de conférence A à l'université de Saida, pour l'Honneur qu'elle nous fait en acceptant la présidence de ce jury

Nous tenons aussi à remercier très sincèrement M' B.Guezzen Maïté de conférence B à l'université de Saida pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de participer à ce jury

Nous aimerons aussi remercier nos enseignants qui ont contribué à notre formation, ainsi que nos amis de la promotion, pour leur soutien et leurs encouragements, ainsi que toute personne qui nous a aidés de prés ou de loin à la réalisation de ce travail.

Kheira, Zahira

Sommaire

Introduction Générale	1
<i>Chapitre I : Aperçu théorique sur l'adsorption</i>	
I.1 Introduction	3
I.2 Historique	3
I.3 Généralités	3
I.4 Types d'adsorption	4
I.4.1 Adsorption physique	5
I.4.2 Adsorption chimique	6
I.5 Propriétés des deux types d'adsorption	6
I.6 Mécanisme d'adsorption	6
I.7 Principaux facteurs influençant sur l'adsorption	7
I.8 Isothermes d'adsorption	7
I.9 Modélisation des isothermes d'adsorption	9
I.10 Propriétés physiques des adsorbants	
I.11 Domaine d'application d'adsorption	12
Références	13
<i>Chapitre II : Aperçu théorique sur les colorants</i>	
II.1 Généralités	16
II.2 Nomenclature et classification	17
II.2.1 Classification chimique	17
II.2.2 classification tinctoriale	20
II.3 Toxicité des colorants synthétiques	22
II.4 Traitements des colorants	22
II.5 Domaines d'utilisation des colorants	23
Références	24
<i>Chapitre III : Généralités sur les argiles</i>	
III.1 Introduction	27
III.2 Structure minéralogique des argiles	27
III.3 La charge des surfaces argileuses	28
III.4 Classification des minéraux argileux	29
III.5 Principaux types d'argile	31
III.6 Propriétés et caractéristiques	33
III.7 La bentonite	34
III.7.1 Origine de la bentonite	34
III.7.2 Domaine d'utilisation	34
III.7.3 Types de bentonites	35
III.8 Argiles et environnement	35
Références	36

Partie Expérimentale	
I. Réactifs et appareils utilisés	40
I.1 Réactifs utilisés	40
I.2 Présentation du colorant NET utilisé	40
I.3 Présentation du composé Aliquat 336	41
I.4 Appareils et instruments utilisés	42
II. Préparation des échantillons argileux	42
II.1 Origine des échantillons	42
II.2 Préparation de la bentonite sodique	43
II.3 Préparation de la bentonite intercalée	44
III. Méthodes d'analyse de caractérisation et procédure du dosage du colorant	45
III.1 Méthodes de caractérisation	45
III.1.1 Analyse chimique	45
III.1.2 Analyse par DRX	45
III.1.3 Caractérisation par spectroscopie infrarouge	46
III.1.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)	46
III.2 Procédure de dosage du colorant	46
III.2.1 Détermination de la longueur d'onde maximale	46
III.2.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage	47
III.3 Protocole expérimental d'adsorption du colorant sur la bentonite	47
IV Etude cinétique	48
Partie résultats et discussion	
I Caractérisation	51
I.1 Analyse chimique	51
I.2 Analyse par DRX	51
I.3 Analyse par IR	52
I.4 Analyse par ATG	52
II Elimination du colorant NET par adsorption sur les échantillons argileux	53
II.1 Détermination de la longueur d'onde maximale	53
II.2 Courbe d'étalonnage	54
III. Etude cinétique	55
III.1 Effet du temps d'agitation	55
III.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption	57
Références	60
Conclusion générale	62

Abréviations

A : absorbance ou densité optique

ATG : analyse thermogravimétrie

Aliquat 336 : Chlorure de trioctylméthylammonium

Ben-Na :Bentonite sodique

Ben-Aliquat :Bentonite intercalée avec Aliquat 336

CEC : capacité d'échange nucléaire

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat

DRX : Diffraction des rayons X.

I : intensité de faisceau émergent de la solution

I_0 : intensité de faisceau incident

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA, en anglais *International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC*)

K_d : coefficient de distribution pour l'adsorption

l : longueur de parcours optique

m : masse de l'adsorbant

m_A : masse d'argile.

NET : Noir Eriochrome T

pH_i : pH initial de la phase aqueuse.

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

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

q_e : La quantité de soluté adsorbé par unité de masse

R : Rendement d'adsorption.

R^2 : Coefficient de corrélation

V : volume de la solution

XRF : Spectrométrie de fluorescence X.

Liste des tableaux

N	Titre	Page
1	Propriétés de l'adsorption physique et chimique	6
2	Caractéristiques des principaux adsorbants industriels	12
3	Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise	16
4	Principaux groupements chromophores et auxochromes	17
5	Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants	22
6	Récapitulatif des réactifs utilisés	40
7	Propriétés de l'Aliquat 336	42
8	Composition chimique des échantillons d'argile brute et sodique	51
9	Variation de l'absorbance avec la longueur d'onde	54
10	Variation de l'absorbance avec la concentration initiale de la solution aqueuse	55
11	Evolution du rendement d'adsorption en fonction du temps d'agitation	56
12	Evolution de la quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant avec le temps	57
13	Résultats du cinétique pseudo-premier ordre de l'adsorption du colorant	58

Liste des figures

N	Titre	Page
1	Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption	3
2	Schéma de principe de l'adsorption physique	4
3	Différents modes de rétention d'un adsorbat au sein d'un solide	5
4	Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain	6
5	Classification d'isothermes selon BDDT (Brunauer, Deming, Deming, Teller).	8
6	Linéarisation de l'équation de Freundlich	11
7	Variation de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration	11
8	Structure d'un colorant azoïque	18
9	Structure d'un colorant triphénylméthane	18
10	Structure d'un colorant indigoïde	19
11	Structure d'un colorant nitré	19
12	Structure d'un colorant anthraquinonique	19
13	Structure d'un colorant xanthène	20
14	Formules chimiques de quelques colorants	21
15	Structure des colorants directs	21
16	Disposition des feuillets dans un grain argileux.	27
17	Représentation des couches octaédriques et tétraédriques.	28
18	Adsorption à l'équilibre dans les deux cas (Kaolinite- Smectite)	28
19	Echange ionique (a- pH faible ; b- pH élevé)	29
20	Argile de type 1:1.	29
21	Structure d'une argile de type 2:1.	30
22	Structure d'une argile de type 2:1:1.	31
23	Kaolin d'Arvor	31
24	Structure atomique d'une illite	32
25	Empilement des feuillets d'argile	33
26	Argile gonflante	33
27	Structure du Noir Eriochrome T	41
28	Structure de l'Aliquat 336	41
29	Organigramme expérimental	44

30	Schéma représentatif du principe de la diffraction	45
31	Diffractogrammes de rayon X de la bentonite	51
32	Spectres IR des échantillons d'argiles sodique Ben-Na	52
33	Spectres IR des échantillons d'argiles modifiées Ben-Aliquat	52
34	ATG de la bentonite Ben-Na (1) et la bentonite modifiée Ben-Aliquat (2)	53
35	Détermination de λ_{\max} du colorant NET	54
36	Courbe d'étalonnage	55
37	Etude de l'effet du temps d'agitation	56
38	Cinétique du pseudo-second ordre de l'adsorption du colorant NET	58
39	Cinétique du pseudo-premier ordre de l'adsorption du colorant NET	59

Introduction générale

La pollution pose de graves problèmes en raison d'une toxicité parfois élevée pour l'être humain et les animaux. Parmi les polluants, on peut citer les différents colorants utilisés souvent en excès pour améliorer la teinture. De ce fait, les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorant dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui entraîne une source de dégradation de l'environnement.

En effet, même à des doses très faibles, les colorants industriels sont dangereux en raison de leur persistance, de leur toxicité et de leur bioaccumulation. Face à des réglementations de plus en plus restrictives, les industries doivent obligatoirement traiter leurs effluents avant de les réintroduire dans le milieu naturel, pour cela diverses techniques classiques de purification sont utilisées. Les techniques de séparation et de purification doivent être optimisées afin d'être les plus rentables possible. Une meilleure connaissance des phénomènes physico-chimiques est donc souhaitable, quelle que soit la technique utilisée.

Dans ce contexte, cette étude a été menée dans le but de la valorisation d'une argile après l'avoir modifier avec un sel d'ammonium quaternaire « Chlorure de trioctylméthylammonium » symbolisé Aliquat 336 ceci pour l'élimination d'un colorant anionique « Noir Eriochrome T » par adsorption.

Ce travail est divisé en trois parties :

Le première partie est une synthèse bibliographique sur l'adsorption ; les colorants et les argiles.

La deuxième partie présente l'ensemble des méthodes expérimentales de caractérisations spectroscopiques utilisées ainsi que la méthode de dosage et le protocole expérimental d'adsorption.

La troisième partie de ce travail concerne la présentation des différents résultats obtenus et interprétations.

L'étude est finalisée par une conclusion générale dans le but de mettre en évidence les principaux résultats obtenus.

Chapitre I
Aperçu théorique sur
l'adsorption

I.1 Introduction:

Dans ce chapitre, nous parlons du processus qui fait l'objet de cette étude appliquée. C'est l'adsorption. De leur découverte historique à ses nombreux types, méthodes et divisions. Et ensuite comment modéliser le travail sur les modèles cinétiques et isotherme.

I.2 Historique:

Les phénomènes dont l'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785, La première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux. Par suite début du 20ème siècle les techniques d'adsorption sont développées grâce aux connaissances scientifiques.

I.3 Généralités :

L'adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée dans des domaines très variés pour la dépollution et la purification, par exemple dans les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [1].

Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible.

Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobe ou hydrophile) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) [2].

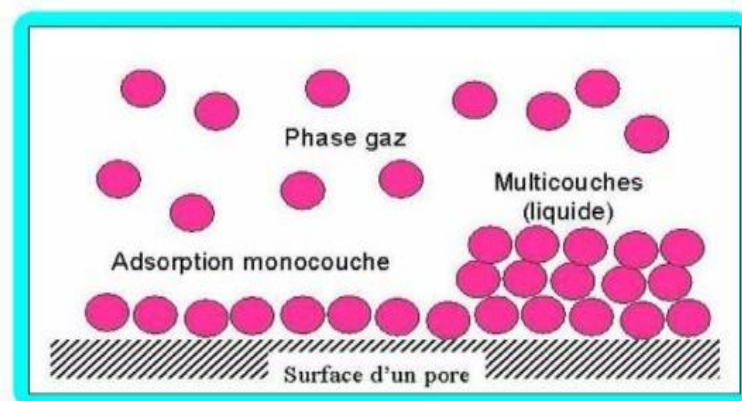


Figure1.Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [3]

I.4. Types d'adsorption

Selon les catégories des forces attractives, l'énergie et la nature des liaisons mises en jeu, on peut distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

I.4.1. Adsorption physique (Physisorption) [4, 5]

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals (Figure 2). Ce type d'adsorption se caractérise par :

- ✓ La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide;
- ✓ Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé;
- ✓ Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.
- ✓ Les valeurs d'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 kJ/mol.

Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température.

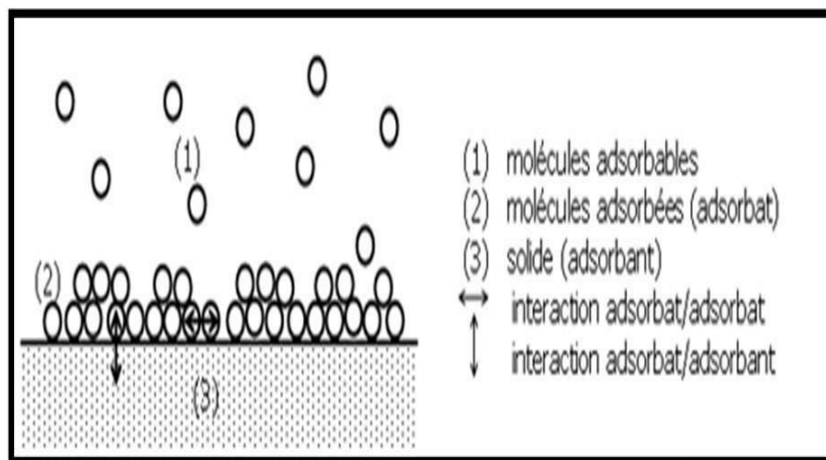


Figure 2. Schéma de principe de l'adsorption physique

Toutefois, cette technique ne résout pas définitivement le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. Elle nécessite des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides [6].

I.4.2. Adsorption chimique (Chimisorption)

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons [1], il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. La chimisorption se caractérise par:

- ✓ Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide;
- ✓ Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température ;
- ✓ Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique ;
- ✓ La non-réversibilité ;
- ✓ Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique [7].

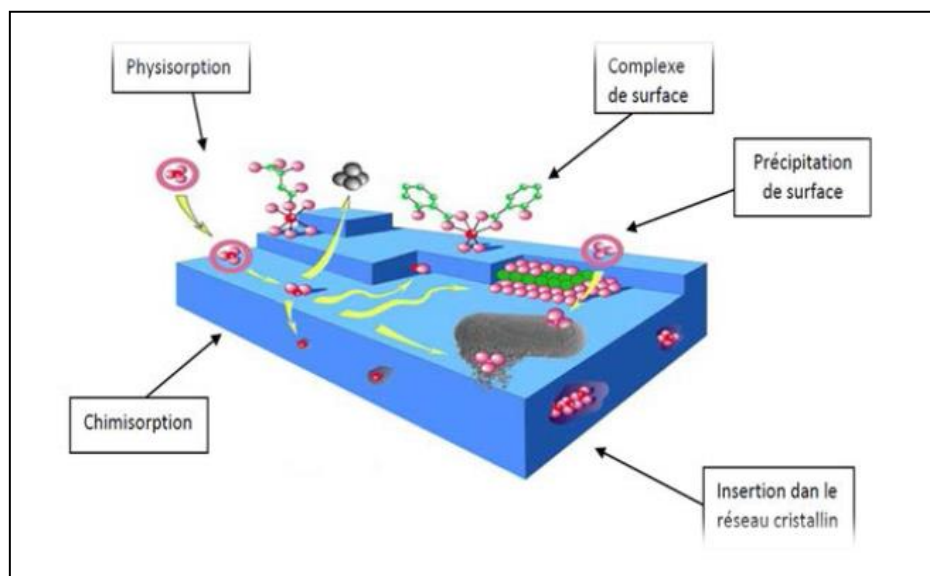


Figure 3 : Différents modes de rétention d'un adsorbat au sein d'un solide

I.5. Propriétés des deux types d'adsorption

L'étude comparative entre les deux types d'adsorption selon les interprétations théoriques qui peuvent justifier les résultats expérimentaux des travaux effectués sont résumés dans le tableau suivant [8].

Tableau 1. Propriétés de l'adsorption physique et chimique

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5 Kcal/mol environ	10 Kcal/mol environ
Liaisons	Physiques : Van der Waals	Chimiques
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	mono ou multicouches	Uniquement monocouches

I.6 Mécanisme d'adsorption :

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant (Figure. 4). Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en trois étapes [8]:

- Diffusion externe.
- Diffusion interne dans la structure poreuse du solide (diffusion interne).
- Diffusion de surface.

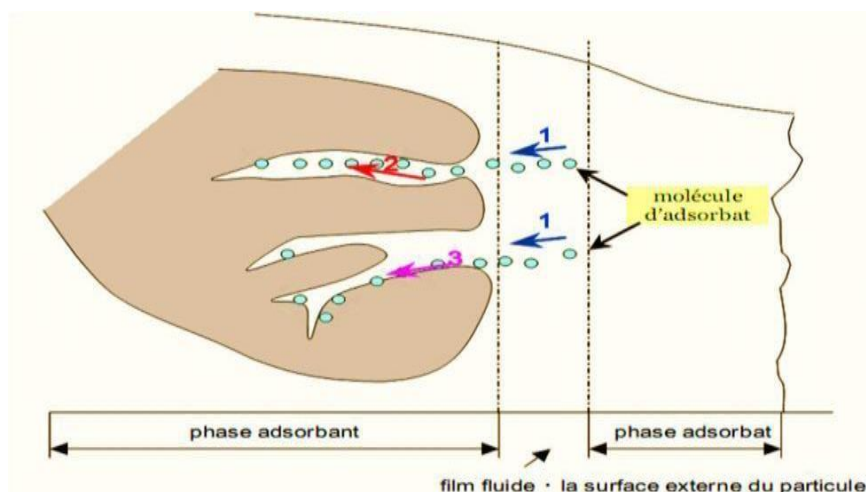


Figure 4. Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.

I.7 Principaux facteurs influençant sur l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbé dépend d'un ensemble de paramètres [9].

a) Propriétés de l'adsorbé

Le taux d'adsorption augmente lorsque:

- La polarité diminue;
- La concentration de l'adsorbé augmente;
- L'ionisation ou la dissociation diminue;
- La solubilité diminue;
- La température augmente (cas d'adsorption chimique endothermique)

b) Propriétés de l'adsorbant

Pour déterminer si un contaminant sera adsorbé et selon quel ordre de grandeur, les propriétés suivantes de l'adsorbant doivent être considérées:

- La surface spécifique;
- La distribution des tailles de pore;
- La nature physico-chimique de la surface;
- Le pH: le taux d'adsorption est maximal au point isoélectrique de l'adsorbant (neutralité électrique).

I.8 Isothermes d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant q_e ou X/m et la concentration de soluté en solution C_e . On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues d'adsorbant dans des volumes d'eau à traiter et, après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de soluté en solution [10].

La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation:

$$q_e = (C_0 - C_e) (V/m) = X/m \quad (1)$$

Où

C_0 : concentration initiale de soluté (mg/L)

C_e : concentration de soluté à l'équilibre (mg/L)

q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g)

X : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg); $X = (C_0 - C_e) \cdot V$

m: masse d'adsorbant (g)

V : volume de la solution (L)

Certains auteurs ont compilé de nombreuses isothermes de Langmuir et ont constaté qu'elles présentaient quatre types, qui ont été reliés assez précisément à divers modes de fixation [10].

Un certain nombre de modèles décrit les différents types d'isothermes d'adsorption. En outre, les différentes isothermes s'arrêtent à une pression de saturation P_{sat} ; pression qui dépend du système adsorbat- adsorbant et de la température. Il est décrit dans la littérature six types d'isothermes d'adsorption selon la classification B.D.D.T. (Brunauer, Deming, Deming, Teller). La forme générale des ces isothermes est présentée sur la figure suivante [11-12].

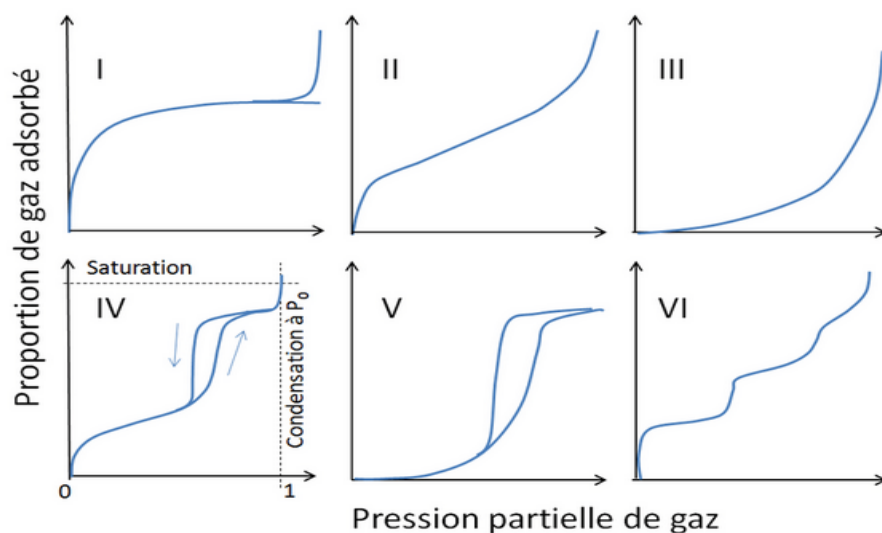


Figure 5. Classification d'isothermes selon BDDT (Brunauer, Deming, Deming, Teller).

➤ **Les isothermes de type I** est caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant une adsorption mono-couche, malgré l'augmentation de la pression : Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible.

➤ **Les isothermes de types II et III** sont caractérisées par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre, elles sont observées dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à condensation capillaire ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules et le solide. C'est une adsorption multimoléculaire.

➤ **Les isothermes de type IV et V** sont associées aux adsorbants plutôt mésoporeux.

La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles des molécules entre elles, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.

➤ **L'isotherme d'adsorption à marches du type VI** a été observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre « adsorption multicouche » sur une surface non poreuse.

I.9 Modélisation des isothermes d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas. Enfin, des modèles permettant de prédire l'adsorption simultanée de plusieurs composés ont également été proposés [11-13].

➤ **Modèle de Langmuir**

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type I en phase aqueuse.

Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses [14]

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergétiquement équivalents.
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule.
- L'adsorption se fait en monocouche.
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
- Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation suivante:

$$q = \frac{q_{\max} K C_e}{1 + K C_e} \quad (2)$$

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g⁻¹)

q_{\max} : Quantité maximale adsorbable (mg.g⁻¹)

K : Constante d'équilibre de Langmuir (L.mg⁻¹)

C_e : Concentration en phase liquide à l'équilibre (mg.L⁻¹)

q_{\max} est la quantité maximale d'adsorbat qui peut être fixée, cela correspond à une occupation totale des sites d'adsorption. La constante de Langmuir K , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

➤ Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = K C_e^{1/n} \quad (3)$$

Avec :

K : constance de Freundlich ($l. g^{-1}$)

n : coefficient de Freundlich

C_e : Concentration à l'équilibre ($g.L^{-1}$)

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre ($mg.g^{-1}$)

k et **n** sont des constantes qu'il faut déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbat à chaque température.

La forme linéaire de cette équation est la suivante:

$$\ln Q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

Cela permet la détermination de K et de $1/n$ en représentant

$$\ln Q_e = f(\ln C_e) \quad (5)$$

Cette équation correspond à la figure 6.

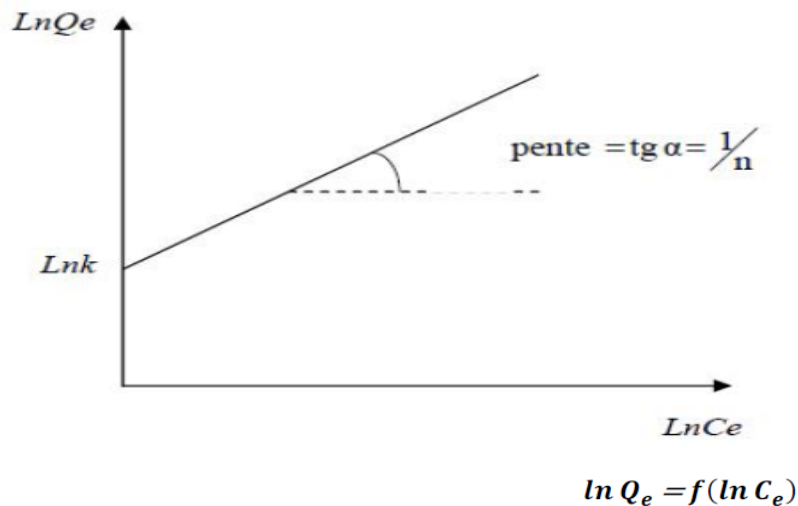


Figure 6: Linéarisation de l'équation de Freundlich

On note que: pour $1/n > 1$, On a une forte adsorption tandis que pour $1/n < 1$, on a une faible adsorption. Voir la figure ci-dessous:

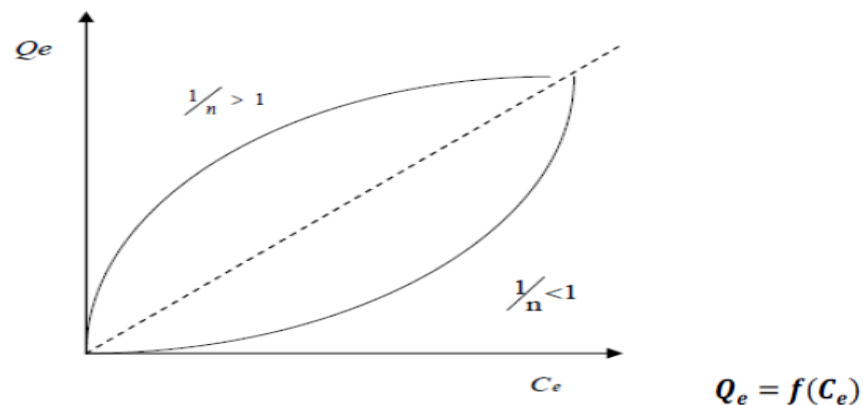


Figure 7: Variation de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration

I.10 Propriétés physiques des adsorbants

Tous les adsorbants précédents sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques telle que : la porosité interne ; masse volumique de la particule ; surface spécifique des pores ; rayon moyen des pores et finalement la capacité théorique d'adsorption correspondant à la quantité maximale de soluté qui peut être adsorbée dans les conditions opératoires par unité de masse d'adsorbant frais.

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices, les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau suivant [16].

Tableau 2 : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels

Adsorbant	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbon actif	400 à 2000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8
Zéolithes	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4
Gels de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5
Alumines Actives	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6

I.11 Domaine d'application d'adsorption:

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace à l'industrie. En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants [17] :

- ✓ Séchage;
- ✓ Traitement des huiles;
- ✓ Traitement des gaz;
- ✓ Industrie textile;
- ✓ Décoloration et traitement des eaux.

Références :

- [1] Nora SEDIRA, « Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes », mémoire de magister , Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras 2012.
- [2] Hamzaoui sara, « Effet des paramètres réactionnels sur l'élimination de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques par adsorption sur charbon actif » thèse doctorat LMD en hydraulique , université mohamed khider-biskra, 19 janvier 2017.
- [3] H. Boulkrah, « Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants », Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, 2008.
- [4] A. Bouaziz « Biosorption du nickel par la biomasse *Pleurotus mutilus* » Ecole Nationale polytechnique, 2009.
- [5] R.Kanouri, A. Labide, « Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia »,Mémoire master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 2013.
- [6] McKay G., Ramprasad G., Mowli P., Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials. *Water Res.* 21 (1987) 375-377.
- [7] S. Magali., «Spéciation du Cadmium, du Plomb et du Zinc dans les poussières d'émissions atmosphérique d'origine sidérurgique» Université Paul Cézanne aix-Marseille III. France, (2007).
- [8] C.CREANGĂ, « Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables par adsorption puis oxydation catalytique », mémoire de doctorat, Institut de toulouse, 2007.
- [9] S. Lajoie ., « Enlèvement du phosphore des eaux usées par marais épurateurs construite» mémoire pour obtention du grade de maîtres des sciences de l'université de Laval, (1999).
- [10] R. Desjardins,« Le traitement des eaux ». 2^{ème} Edition, revue et améliorée, Édition de l'Ecole Polytechnique de Montréal. 1990.
- [11] S. Brunauer, p. H. Emmet and E Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309- 309. *Solid-Gas interface volume 1*, Edward Arnold Ltd, London. 1967.
- [12] S. Brunauer, L. Deming, W. Deming, E. J. Teller, on a theory of the Van Der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society.* 62, 1723-1732. 1940.
- [13] C. Tien, *Adsorption Calculations and Modeling*, Butterworth-Heinemann Series in Chemical Engineering. 1994.
- [14] I. Langmuir, The adsorption of gases, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361-1403. 1918.

[15] H. Freundlich, W. Heller, The adsorption of CIS and Trans – Azo benzene. J. Am. Chem. Soc., 61, 2228. 1939.

[16] F.BENAMROUI, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire de Magister. Université FERHAT ABBAS SETIF .P10 -12-13 (2014).77

[17] Bouziane N. Élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Master, Université MentouriConstantine,30/05/2007.

Chapitre II
Aperçu théorique sur les
colorants

II.1 Généralités

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable, il possède des groupements qui lui confèrent la couleur appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation appelés auxochromes [1].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps ou par transmission ou diffusion résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène [2].

La relation entre la longueur d'onde et la couleur transmise est donnée dans le Tableau suivant, [3,4].

Tableau 3: Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise.

λ longueur d'onde absorbée (Å)	Couleur observe (transmise)
4000 (violet)	Jaune verdâtre
4250 (bleu nuit)	Jaune
4500 (bleu)	Orange
4900 (bleu vert)	Rouge
5100 (vert)	Pourpre
5300(jaunevert)	Violet
5500 (jaune)	bleu nuit
5900 (orange)	Bleu

La molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxo-chromes [3].

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuire dans les industries alimentaires et cosmétiques. Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement, ils nécessitent des techniques physicochimiques pour les dégrader [5].

La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule.

Tableau 4 : Principaux groupements chromophores et auxochromes

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

II.2 Nomenclature et classification

On dénombre environ 8 000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colour Index sous 40 000 dénominations commerciales. Les colorants y sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre, selon leur usage (nuance, applications, solidités), leurs constitutions chimiques (colorants azoïques, anthraquinoniques, triaziniques, méthiniques, indigoïdes, etc.) ainsi que leurs marques commerciales [6].

II.2.1 Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

➤ Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [7-8].

Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [9]. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements

habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [9].

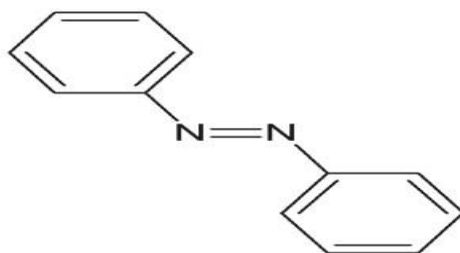


Figure 8. Structure d'un colorant azoïque

➤ **Les colorants triphénylméthanés**

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances.

Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [10].

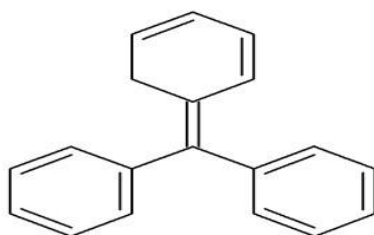


Figure 9. Structure d'un colorant triphénylméthane

➤ **Les colorants indigoïdes**

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénisés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de

l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [11-12].

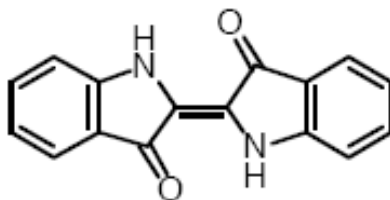


Figure 10. Structure d'un colorant indigoïde

➤ **Les colorants nitrés et nitrosés**

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [13].

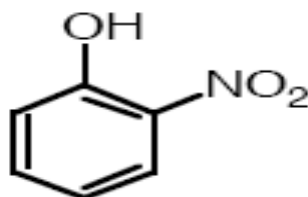


Figure 11. Structure d'un colorant nitré

➤ **Les colorants anthraquinoniques**

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose [14].

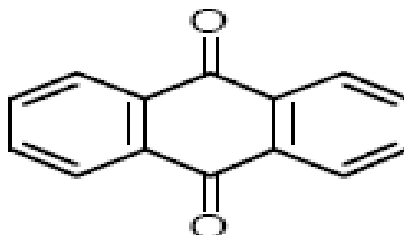


Figure 12. Structure d'un colorant anthraquinonique

➤ **Les colorants xanthènes**

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [15-16].

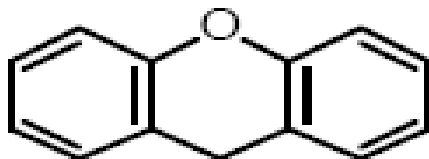


Figure 13. Structure d'un colorant xanthène

II.2.2 Classification tinctoriale :

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes[14].

➤ **Les colorants acides ou anioniques**

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements 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 groupements amino des fibres textiles [17].

➤ **Les colorants basiques ou cationiques**

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres.

En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [18].

➤ Les colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [14].

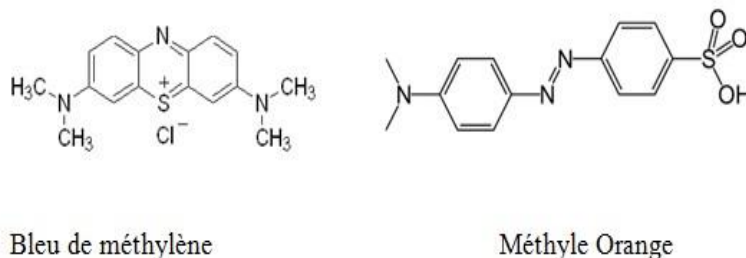


Figure 14. Formules chimiques de Bleu de méthylène et du Méthyle Orange

➤ Les colorants directs

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électro statiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule [19].

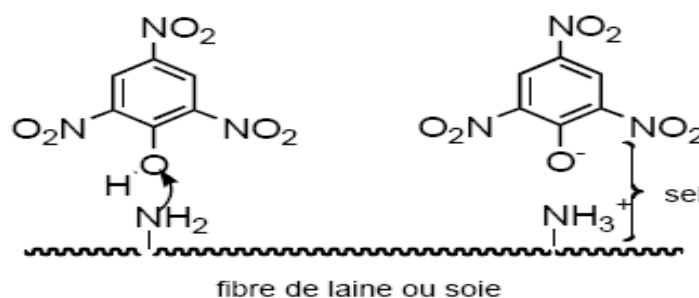


Figure 15. Structure des colorants directs

➤ Les colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [20].

II.3 Toxicité des colorants synthétiques

Une étude effectuée sur le recoupement des DL₅₀ avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. Les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [14].

II.4 Traitements des colorants :

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (Tableau 5). Comme nous avons pu le voir auparavant, ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée [21,22].

Tableau 5: Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants

Classe de colorant	Fixation (%)	Fibres utilisées
Acide	80 – 93	Laine, nylon
Azoïque	90 – 95	Cellulose
Basique	97 – 98	Acrylique
De cuve	80 – 95	Cellulose
Direct	70 – 95	Cellulose
Dispersé	80 – 92	Synthétique
Réactif	50 – 80	Cellulose
Soufré	60 – 70	Cellulose

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les

industries textiles d'après Barclay et Buckley [23] et kurbus et al. [24] se divisent en trois types :

Biologique:

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie

Physique:

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Adsorption (sur charbon actif),
- Osmose inverse, filtration,
- Incinération. Chimique:

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),
- Réduction (Na₂S₂O₄),
- Méthode complexométrique,
- Résine échangeuse d'ions.

II.5 Domaines d'utilisation des colorants :

Les principaux domaines d'utilisation des colorants sont les suivants [25]:

- l'industrie textile ;
- l'industrie de matières plastiques (pigments) ;
- l'industrie du bâtiment : peintures (pigments) ;
- l'industrie pharmaceutique (colorants) ;
- L'industrie des cosmétiques ;
- L'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires) ;
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

Références :

- [1] F.Benamraoui, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, thèse de magister, université de Ferhat Abbas Setif, (2014).
- [2] B. GOUARIR, Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux, thèse de magister, université de Constantine, (2014).
- [3] N.Bouanimba, Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photo catalytique de polluants organiques en solution, Diplôme de Magister, Université Mentouri Constantine Algérie, 2009.
- [4] D.Chebli, Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, Thèse de Doctorat, Université Farhat Abbas-Sétif-Algérie, 2012.
- [5] E.Guechi, Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba-Algérie, 2013.
- [6] R. DEFOSSE, «colorants et pigments» Techniques d'ingénieur A 3233 P :2-3
- [7] Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, MA. 315-DCO 1.0, Ministère de l'environnement du Québec, 2003.
- [8] D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, J.V. Weber, Appl. Surf. Sci. 167 (2000) 51-58.
- [9] C.Guillard, H.Lachheb, A.Houas, M.Ksibi, E.Elaloui, J.M.Herrmann, J.Photochem.Photobiol. A:Chem.158 (2003) 27-36.
- [10] N.Nait Merzoug, application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organique, thèse de magister, université de Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras, (2014).
- [11] L. Amalric, C. Guillard, E. Blanc-Brude, P. Pichat, Water Res. 30 (1996) 1137- 1142.
- [12] J.P. Chen, L. Wang, Chemosphere 54 (2004) 397-404.
- [13] N.Lamri, Elimination du colorant orange II en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption, thèse de magister, université de Mentourie de Constantine, (2010).
- [14] H.Ben Mansour, O.Boughzala, dorra Dridi, D.Barillier, L.Chekir-Ghedira et R. Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, (2010).
- [15] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire, (1979).
- [16] U.K. Tragneg, M.T. Suiclan, Water Res. 23 (1989) 267-273.
- [17] R.Taref, photodégradation direct et induite de micropolluants organiques (cas d'un

colorant azoïque), thèse de magister, université de Mentourie Constantine, (2007).

[18] M.Madani, Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants(charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), thèse de master, université de Mohamed Khaider Biskra, (2014).

[19] K.Benmezian,S.Lehllali, Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes, thèse de master ,université A.MIRA-BEJAIA, (2017).

[20] I.Bousnoubra, Etude comparative de la photodégradation du vert de methyle par divers procédés photochimique en milieux aqueux, thèse de magister, université de Mentouri Constantine, (2010).

[21] U.S. Environmental Protection Agency, Manual Best management practices for pollution prevention in the textile industry, EPA/625/R-96/004, Septembre (1996).

[22] N. Azbar, T. Yonar, K. Kestioglu, Chemosphere, 2004, 55, 1, 35-43.

[23] S. Barclay, C. Buckley, Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission, 1 (2000).

[24] T. Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, Dyes Pigments 54 (2002) 67-78.

[25] Crepy M.N (2004). "Dermatoses professionnelles aux colorants", Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle hôpital Cochin.

Chapitre III
Généralités sur les argiles

III.1 Introduction :

L'étymologie de mot « ARGILE » dérive selon les Grec du mot ARGOS qui signifie matière blanche. En terme minéralogique, ce sont des silicates d'aluminium plus ou moins hydratés, microcristallins, qui définissent une classe de minéraux dotés d'un diamètre inférieure à 2 μm susceptibles de donner une pâte en présence d'eau [1].

Dans le milieu naturel, ils sont par exemple, des constituants majeurs des sols qui se forment à partir de l'altération physico-chimique d'une roche, le type d'argile produit dépend directement de la nature de la roche, du climat et de la topographie du milieu. Le processus de formation des minéraux argileux conditionne alors la morphologie et la taille des particules ainsi que leur structure et leur composition chimique. Selon Chauvel et Monnier (1953) cette structure en feuillets et la composition chimique confèrent à ces types de matériaux des propriétés physico- chimiques d'intérêt commercial (surface spécifique, capacité d'échange cationique (CEC) capacité de sorption, potentiel de gonflement, plasticité, ect.) [2]

Le domaine d'application de ces matériaux est très vaste et variée, ils ont connu jusqu'à présent un intérêt important par exemple dans les domaines suivants : catalyseurs échangeurs d'ions, adsorbants et dans divers applications cosmétique et médicales.

III.2 Structure minéralogique des argiles

La particule argileuse est constituée par l'empilement d'un nombre variable de feuillets élémentaires (Figure 18). Chaque feuillet est caractérisé, par la superposition d'un nombre constant de couches tétraédriques et octaédriques. L'espace interfoliaire peut être vide comme il peut contenir des cations anhydres ou hydratés d'alcalins et d'alcalino- terreux. Ces cations peuvent quitter assez facilement l'espace interfoliaire et être remplacés par d'autres [3].

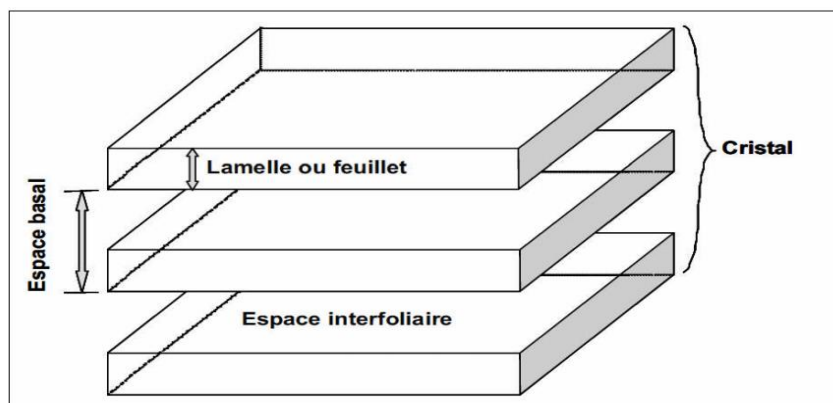


Figure 16 : Disposition des feuillets dans un grain argileux.

L'unité structurale est composée d'un feuillet et d'un interfeuillet. Le feuillet est formée de deux ou trois couches .il existe deux type de couches :

-Une couche octaédrique ; $Al(OH)_5O$ (sept atomes pour six sommets plus l'aluminium au centre). Les OH et l'Oxygène étant partagés entre les différents octaèdres qui composent la couche.

- Une couche tétraédrique ; SiO_4 (cinq atomes pour quatre sommets plus la silice au milieu). Les oxygènes étant partagés entre les différents tétraèdres qui composent la couche .

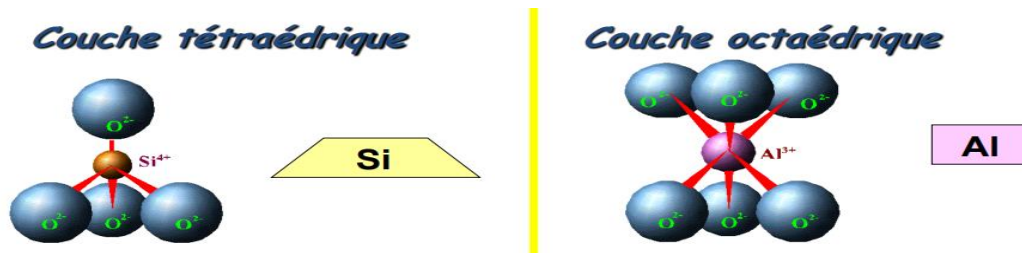


Figure 17 : Représentation des couches octaédriques et tétraédriques.

III.3 La charge des surfaces argileuses

La plupart des argiles se caractérise principalement par une surface électrique non neutre (Figure 16) qui est due à la fois aux substitutions isomorphiques et à l'environnement, Il existe deux types de charges [4-5] :

❖ La charge permanente

La charge permanente est principalement négative et située à la surface. Elle provient des substitutions isomorphiques au sein du feuillet, résultant du remplacement des cations métalliques par ceux d'un autre métal, de valence plus faible. Il conduit donc à un déficit de charge en surface des feuillets, compensé par la présence des cations compensateurs tels que Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+} .

❖ La charge variable

Elle peut être positive ou négative est située aux bords des feuillets. Elle n'apparaît qu'en suspension. Il s'agit donc ici d'une charge dépendante du pH de la solution. En milieu acide, l'espèce positivement chargée est prédominante, alors qu'en milieu basique, c'est l'espèce négativement chargée qui est majoritaire.

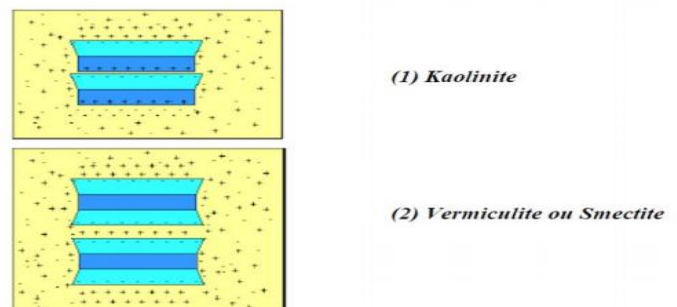


Figure 18 : Adsorption à l'équilibre dans les deux cas (Kaolinite- Smectite)

La charge de surface est liée à l'hydrolyse de liens rompus Si-O et Al-OH le long des surfaces. A faible pH, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique ; H⁺ se lie davantage par rapport à OH⁻ une charge positive se développe. A fort pH, une capacité d'échange cationique (CEC) se développe : les anions OH⁻ se lient davantage que les cations H⁺ et une charge négative se développe. A l'équilibre ou « au point zéro » (ZPC), il n'existe pas de capacité d'échange.

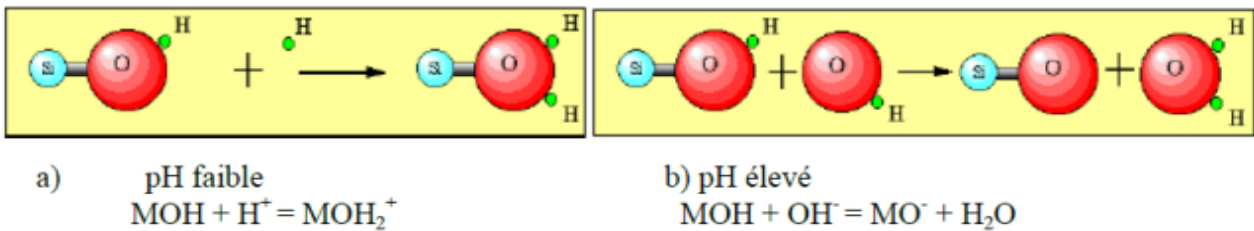


Figure 19: Echange ionique (a- pH faible ; b- pH élevé)

III.4 Classification des minéraux argileux

Selon l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) ainsi que d'autres auteurs internationaux comme Brindley Caillière et Heninet Grimont, le classement des phyllosilicates se fait selon des critères bien définis :

- Type de combinaison des feuillets : T/O ou 1:1 ; T/O/T ou 2:1 ; T/O/T/O ou 2:1:1.
- La charge de la couche.
- Le contenu de l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau...).

Cette classification se base sur l'épaisseur de l'espace interfoliaire et la structure du feuillet, ainsi on définit l'existence de trois classes:

III.4.1. Minéraux à 7 Å :

Le feuillet est constitué d'une couche octaédrique et d'une couche tétraédrique, l'équidistance caractéristique est d'environ 7 Å, à ce type correspond le groupe de la kaolinite de formule générale $(Si_2)(Al_2)O_5(OH)_4$, Cette argile est dite dioctaédrique [6].

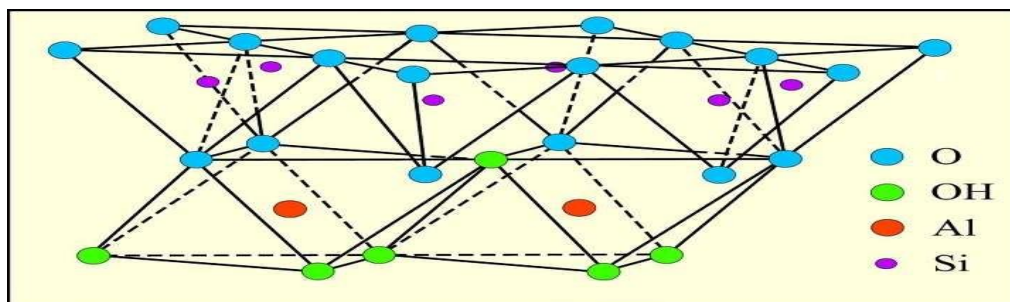


Figure 20 : Argile de type 1:1.

III.4.2. Minéraux à 10Å :

Le feuillet est constitué d'une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques avec la tétraédrique étant renversée par rapport à la première, ces trois couches sont liées entre elles par des atomes d'oxygène. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15Å selon le contenu de l'interfeuillet. A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des illites, des vermiculites et celui des micas, ces argiles peuvent se trouver dans trois situations différentes [6]:

- ✓ Pas de substitution isomorphe.
 - ✓ Des substitutions octaédriques.
 - ✓ Des substitutions tétraédriques.
- Dans la première situation, tous les sites octaédriques sont occupés par Mg^{2+} (pas de substitution isomorphe). En conséquence, il n'y a aucun déficit de charge sur la surface. Les feuillets sont alors électriquement neutres et présentent une grande stabilité vis-à-vis de l'eau, exactement comme dans le cas des argiles T-O.
 - Dans le cas où il y a une substitution isomorphe, il existe un déficit de charge (souvent négatif) sur la surface des feuillets, qui est compensé naturellement par les cations compensateurs. Le déficit de charge qui en résulte est compensé, dans l'espace interfoliaire par des ions potassium K^+ qui assurent des liaisons fortes entre les feuillets, par l'introduction dans l'espace interfoliaire.

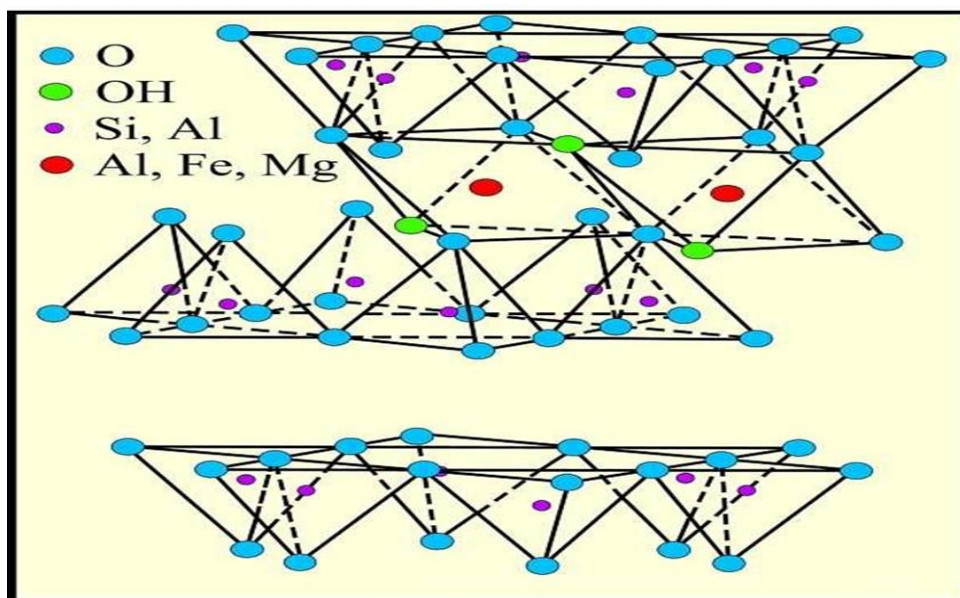


Figure 21 : Structure d'une argile de type 2:1.

III.4.3. Minéraux à 14Å :

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T-O-T et de couche octaédrique interfoliaire, cette couche neutralise les charges portées par les feuillets T-O-T. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å, à ce type correspond le groupe du chlorite [6].

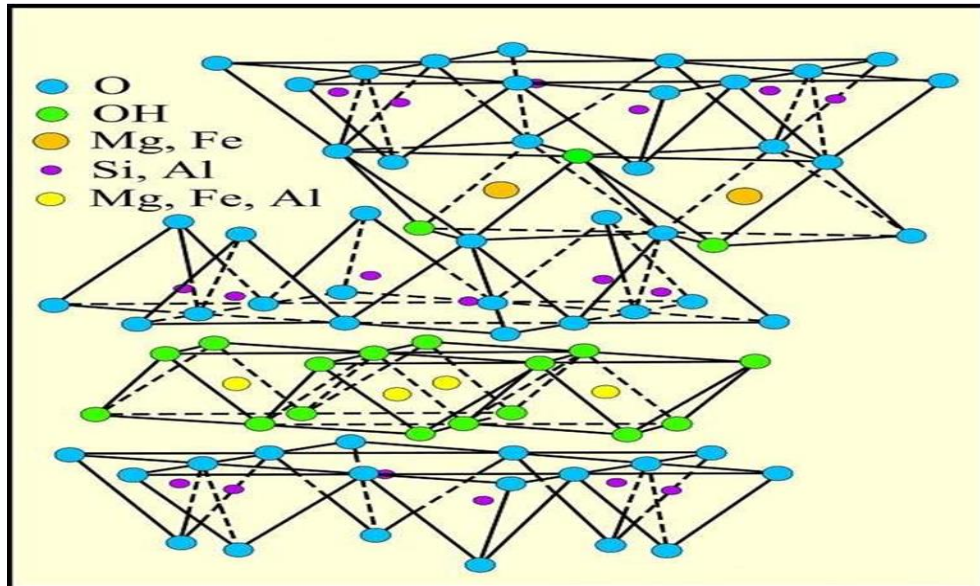


Figure 22 : Structure d'une argile de type 2:1:1.

L'espace interfoliaire des chlorites n'est pas occupé par un cation compensateur comme dans les cas précédents, mais par un feuillet d'hydroxydes chargé positivement, l'espace basal caractéristique atteint 14 Å. Les chlorites sont stables à haute température [7].

III.5 Principaux types d'argile :

Parmi plusieurs types d'argiles, on rencontrera dans les travaux liés à la géotechnique essentiellement les argiles monominérales suivantes : La Kaolinite, L'illite et La montmorillonite.

II.5.1 Kaolinite

La kaolinite ne présente aucune substitution isomorphique, les charges disponibles pour la fixation de cations hydratés ne se trouvent qu'en bordure des feuillets élémentaires. Le diamètre de la particule est de l'ordre de 1µm. Le feuillet élémentaire est 1/1 [7].



Figure 23: Kaolin d'Arvor d'après Fourati (1999)

II.5.2 Illite

Le feuillet élémentaire est 2/1. Dans les couches tétraédriques un cation Si^{4+} sur quatre est remplacé par un cation Al^{3+} . Le déficit de charge qui en résulte est compensé par des ions potassiums K^+ anhydres situés entre les feuillets. Le potassium situé entre les feuillets compense les charges internes et bloque toute hydratation et expansion foliaire. La particule primaire d'illite comporte une dizaine de feuillets qui lui donne une largeur de $0,3 \mu\text{m}$ et une épaisseur de 10 nm .

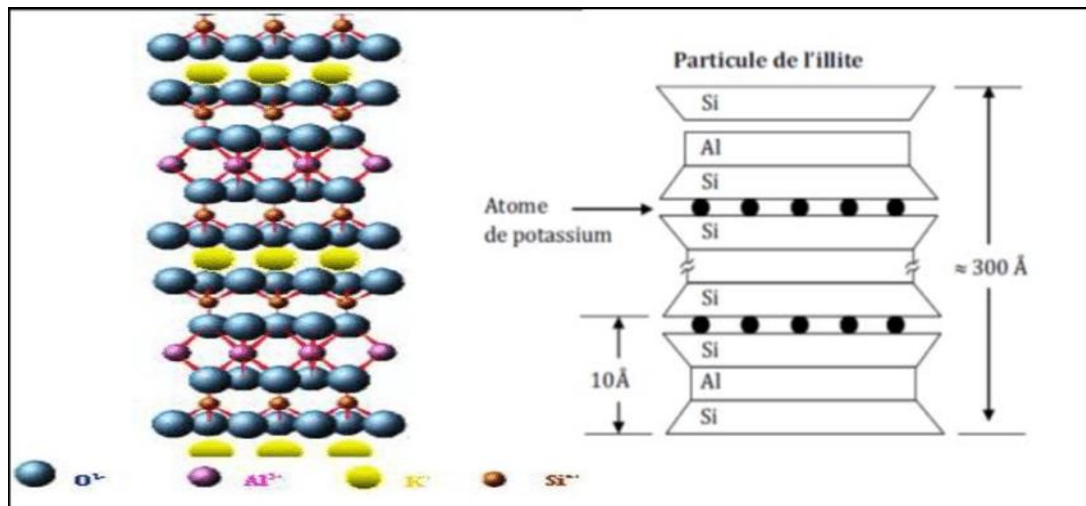


Figure 24 : Structure atomique d'une illite (Grim, 1959).

III.5.3 Montmorillonite

Le feuillet élémentaire est 2/1. Pour la montmorillonite, le déficit de charge interne aux feuillets est provoqué par des substitutions de cations Al^{3+} en couche octaédrique par des cations Mg^{2+} . Ce déficit de charge qui en résulte est compensé par des cations hydratés échangeables localisés entre les feuillets. L'épaisseur des feuillets dépendra de l'état d'hydratation.

III.5.4 Smectites

Les smectites sont des phyllosilicates constituées de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (phyllosilicates 2 :1). Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, et la saponite. Ils sont composés de particules plates d'un diamètre allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns. Ces particules sont elles-mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires, donnant la structure présentée dans la (Figure 25), qui montre les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces inter feuillets [7].

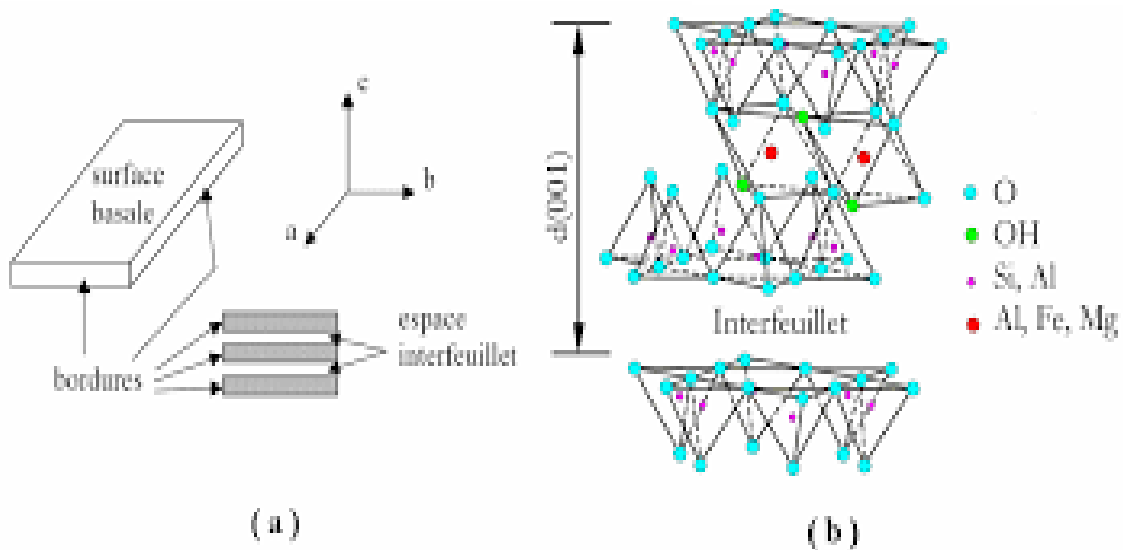


Figure 25 :a) Empilement des feuillets d'argile (les surfaces basales, les bordures des particules et les espaces interfeuillets).

b) Représentation de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite.

III.6 Propriétés et caractéristiques :

III.6.1. Degré d'hydratation(Gonflement)

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. La propriété de gonflement est due au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratables dans les galeries interfoliaires, des molécules d'eau peuvent pénétrer entre les feuillets et les écarter [8].

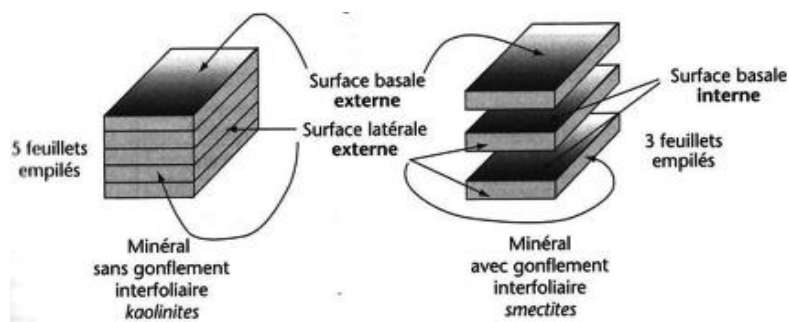


Figure 26 : Argile gonflante

III.6.2. La capacité d'échange cationique CEC

La substitution isomorphique dans les couches octaédriques par des cations de valences inférieure à celle des cations Al^{3+} , crée un déficit de charge positive et confère au feuillet une charge globale négative. La neutralisation de cette charge est assurée par des cations échangeables (de compensation), localisés dans l'espace interfoliaire, il s'agit généralement

des cations Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Ba^{2+} . Si maintenant des substitutions isomorphiques de Si^{4+} par Al^{3+} ont lieu au niveau de la couche tétraédrique, l'excès de charge négative est localisé beaucoup plus près des oxygènes de la surface, permettant la formation de complexes cette fois très forts avec des cations ou des molécules d'eau. Cet échange est quantifié par une grandeur appelée capacité d'échange cationique (CEC). Elle est exprimée en milliéquivalent-gramme par 100 grammes d'argile [9-10].

III.7 La Bentonite

Le terme bentonite désigne les matériaux argileux à usage industriel, essentiellement composés de smectites et plus particulièrement de montmorillonite. Les propriétés de gonflement et de perméabilité des bentonites dépendent étroitement de la nature du cation compensateur. Le terme bentonite a été proposé en 1898 pour désigner une argile au toucher savonneux appartenant à la formation « Benton shale » et affleurant dans la région de Rock River (Wyoming, Etats Unies) ou la première exploitation de bentonite aurait été découverte en 1890, connue aussi sous le terme de terre à foulon. Cette formation tire son nom de FortBenton situé à 650 Km environ au Nord d Rock River [11].

III.7.1 Origine de la bentonite

La bentonite est une argile issue de l'altération et la transformation hydrothermale des tufs volcaniques, elle fait partie principalement du groupe des smectites. Elle contient plus de 75% de montmorillonite, une argile dont son nom dérive d'un dépôt chez Montmorillon, en France méridionale [12].

III.7.2 Domaine d'utilisation

La bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels. Elle a de ce fait de larges applications, elle est utilisée sous forme pâteuse ou à l'état de poudre pour la réalisation de barrières étanches pour les déchets industriels et ménagers (géo-membranes bentonitiques) et radioactifs (barrières ouvragées, poudre compactées), la bentonite est utilisée également dans l'industrie agroalimentaire et dans la composition des produits cosmétiques et pharmaceutiques. A l'état liquide, la boue de bentonite se définit comme une suspension eau-argile, elle joue généralement le rôle d'un composant "viscosifiant" dans les boues de forage des puits pétroliers. La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage [13-14-15].

III.7.3 Types de bentonites

On distingue trois types de bentonites naturelles par rapport à leur pouvoir de rétention de molécules organiques qui sont [16 -17] :

a- Bentonites calciques :

Elles constituent la plus grande part de gisements exploités dans le monde. Elles contiennent essentiellement des ions (Ca^{2+}) en position interfoliaire. Ces argiles présentent un taux de gonflement de 3 à 7 fois le volume initial

b- Sodiques :

Ce sont des argiles rares. Leur ion interfoliaire ou échangeable est Na^+ . Elles ont un pouvoir de gonflement très élevé (12 à 18 fois).

c- Bentonites permutées :

Ce sont des bentonites calciques et dopées par des ions Na^+ .

Les Bentonites activées sont des bentonites permutées activées par des adjuvants tels que les polymères hydrosolubles.

III.8 Argiles et environnement

Dans le domaine environnemental, les argiles ont un rôle important dans divers problèmes environnementaux et leur utilisation augmente significativement :

- Rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs et leur réactivité vis-à-vis de ceux-ci (exemple : rétention du ^{137}Cs après l'accident de Tchernobyl) ;
- Rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols ;
- Rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges ;
- Rôle dans la santé. Suite aux propriétés d'adsorption des argiles et leur capacité à former des complexes organominéraux, ils interviennent dans l'élimination des polluants dans les eaux naturelles et dans les sols. Ces polluants peuvent être rapidement piégés, mais l'efficacité du processus d'adsorption dépend des propriétés et de la concentration de ces derniers et d'autres facteurs environnementaux qui affectent les propriétés de surface des argiles [18].

Références

- [1] S. Caillère, S.Hénin, M. Rautureau, (1982) *Minéralogies des argiles : Structures et propriétés physico-chimiques*. Tome 1, 2^{ème} édition Masson, Paris.
- [2] M. Ferhat., «Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de floculants minéral et biologique », Thèse d'Université Mouloud Mammeri Tizi- Ouzo P. 140, (2012).
- [3] Khenifi, A ; Etude de la fixation d'un colorant industriel jaune supranol 4gl sur argile pontée au chrome, thèse de magister, université des sciences et de la technologie d'Oran (2002).
- [4] S. Caillère, S. Henin, M. Rautureau., «Minéralogie des argiles», 1^{ère} édition, Masson, Paris, (1963).
- [5] Eslinger. E; Peaver. D, Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course 22, Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA (1988).
- [6] M'bodj O., N. K. Ariguib, M. T. Ayadi and A. Magnin.2004 « Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xantha J. Colloid Interface Sci. 273, 675-684 »
- [7] Lipatov, I.U.r.S., Colloid chemistry of polymers1988: Elsevier.
- [8] CeydaBilgic, « Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicate minéral », Journal of colloid and Interface Science ; 281, 33-38, 2005.
- [9] M. Dalibant, L. Servant, (2000) *Spectroscopie dans l'infrarouge*. Technique de l'ingénieur, P2845.
- [10] M. Soustelle, (1975) *Cours de cinétique hétérogène fascicule (1)*. Ecole Normale Supérieure des Mines ST-Etienne, France.
- [11] H.V. Terrisse, *Interaction des silicates de calcium hydratés, principaux constituants du Ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles*, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2000.
- [12] B. Zaghuan, H. Boutahala, M. 2011 « Adsorption of 2, 4, 5-trichlorophenol by organo montmorillonites from aqueous solutions: kinetics and equilibrium studies. Chem. Eng. J. 170, 120–126 ».
- [13] O. Bouras, (2003) *Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation*. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges.
- [14] A. Besq, (2000) *Ecoulements laminaires de suspensions de bentonite industrielles. Caractérisation rhéométrique - Ecoulements en conduites axisymétriques. Applications aux activités du Génie Civil*. Thèse de doctorat de l'Université de Poitiers.

[15] A. Benchabane (2006) Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles – polymères. Effets de l'ajout de polymères. Thèse de doctorat de l'Université Strasbourg I, France.

[16] Koch D., 2002. Bentonites as a basic material for technical base liners and siteencapsulation cutoff walls, *Applied Clay Sci.* 21, 1-11.

[17] Bérend, I., "Mécanismes d'hydratation des montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures à 0.95," Thèse d'Université (Institut National Polytechnique de Lorraine) (1991).

[18] B. Meroufel, Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles Kaolin, racines de *Calotropis procera* et Noyaux de dattes, These de Doctorat Université de Lorraine 2015.

Partie expérimentale

Introduction :

Les différents réactifs et appareils sont présentés, dans cette partie, ainsi que les différentes méthodes de caractérisation et d'analyse quantitative. Les différents protocoles de préparation des échantillons, essentiellement la modification de la bentonite, sont présentés. Une étude cinétique a été menée par la suite. Les analyses de caractérisation ont été réalisées au niveau du laboratoire des technologies de séparation et de purification (LTSP) Université de Tlemcen.

I Réactifs et Appareils utilisés**I.1 Réactifs utilisés**

Nous avons été amenés à utiliser les réactifs dont les données sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 6 : Récapitulatif des réactifs utilisés

Réactifs	Formule brute	Fournisseur	Pureté (%)
Bentonite	–	ENOF	–
Chlorure de trioctylméthylammonium (Aliquat 336)	$\text{CH}_3\text{N} [(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_3\text{Cl}$	Merck	100
Hydroxyde de sodium	NaOH	Riedel-de Hean	100
Noir Eriochrome T	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{NaO}_7\text{S}$	Merck	100
Acide chlorhydrique	HCl	Riedel-de Hean	35
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2	Bqiochem	30
Nitrate d argent	AgNO_3	Riedel-de Hean	100

I.2 Présentation du colorant utilisé Noir Eriochrome T

Dans cette étude la molécule cible utilisée est un colorant azoïque sulfonique appartenant à la classe des colorants acides anioniques,

Nom: Acide 3-hydroxy-4-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphtylazo)-naphtalene-2-carboxy

Formule chimique : $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{NaO}_7\text{S}$ - Masse molaire : $461,38 \pm 0,025$ g/mol

Groupe chimique : indicateur, teintures, taches.

Apparence : Poudre Noir, inodore

Solubilité : 50 g.L^{-1} (dans l'eau à 20°C) et 2 g.L^{-1} (dans l'éthanol à 20°C)

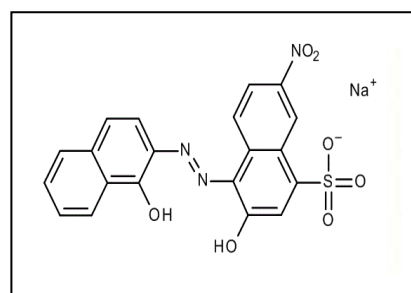
Dans un contexte scientifique plus approfondi, le Noir Ériochrome T a également été utilisé pour détecter la présence des terres rares [1].

C'est un colorant synthétique. C'est un polyacide noté H₂In avec des valeurs de pka de 6,6 et 11,6. Le NET est utilisé comme un indicateur coloré dont la couleur dépend de pH, il est :

- Rose pâle en milieu nettement acide (pH<5);
- Bleu violet en solution de pH comprise entre 5 et 9;
- Bleu en solution de pH comprise entre 9 et 11.

Sa structure chimique est la suivante :

Figure 27 : Structure du Noir Eriochrome T



I.3 Présentation du composé Aliquat 336

L'Aliquat 336 est un sel d'ammonium quaternaire utilisé comme un catalyseur de transfert de phase et de réactif d'extraction de métaux [2]. L'Aliquat 336 est une amine quaternaire insoluble dans l'eau, on l'obtient de la méthylation mixte de l'octylamine/tridécyle, qui est capable de former des sels solubles dans le solvant organique à pH neutre ou légèrement alcalin.

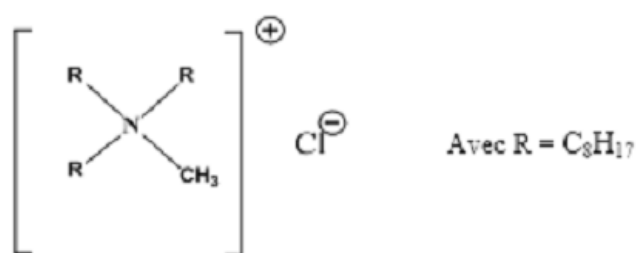


Figure 28 : Structure de l'Aliquat 336

La structure ammonium quaternaire possède une charge positive permanente, il peut former des sels avec des anions sur une gamme très large de pH. Pour cette raison l'Aliquat 336 trouve des applications environnementales.

Quand il est utilisé comme réactif dans l'extraction par solvant, il extrait les espèces ciblées à partir des solutions aqueuses et après se régénère pour récupérer sa forme initiale tout en pré-concentrant (épuration) les espèces mises en jeu.

Les domaines d'application de l'Aliquat 336 sont les suivants [3-5] :

- Extraction par solvant,
- Traitement des déchets,
- Décoloration et désodorisation des bouillons de fermentation,
- Utilisation comme un agent antistatique pour la fabrication de textiles et de moquettes.

Les propriétés de l'Aliquat 336 sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 7 : Propriétés de l'Aliquat 336

Formule chimique	$C_{25}H_{54}NCl$
Masse moléculaire (g/mol)	404.16
Densité	0.884
Viscosité (mPa.s)	1500
Tension de surface (dyn/cm)	28
Température d'ébullition (°C)	225
Température de fusion (°C)	-20
Point d'éclair (°C)	132

I.4 Appareils et instruments utilisés :

- Spectrophotomètre UV- Visible modèle « Shimadzu, UV mini-1240 ».
- Spectrophotomètre IR modèle « Perkin Elmer » à transformée de Fourier (FTIR-8300CE)
- Analyse thermogravimétrique (ATG) type Perkin Elmer TGA-7 thermogravimétrie analyser
- Agitateur magnétique a plateforme agitatrice type ARE (HeatingMagnetiquestirer)
- Balance analytique électronique type DENVER INSTRUMENT.
- PH-mètre type HANNA HI 83141.
- Centrifugeuse type Hettich Zentrifugen EBA 20

II Préparation des échantillons argileux :

II.1 Origine de l'échantillon argileux

L'échantillon argileux utilisé dans cette étude a été prélevée du site dénommé Roussel du gisement de Hammam Boughrara situé au nord de de la ville de Maghnia (Algérie) et dont les réserves actuelles en matériaux argileux sont estimées à 8,2 millions de tonnes. Le gisement est exploité actuellement par l'entreprise nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles (ENOF).

II.2 Préparation de la bentonite sodique

II.2.1 Préparation des échantillons

L'échantillon argileux utilisé, est extrait du gisement sous forme de blocs, de couleur blanc grisâtre, faible par temps sec et bourgeonnant en gonflant par temps humide. Après traitement mécanique, l'échantillon brut, est réduit en grains de diamètre inférieur ou égal à 0,2 mm [6].

II.2.2 Sédimentation

L'échantillon brut, qui provient du milieu naturel, renferme de ce fait des impuretés qui doivent être éliminées. La majeure partie de l'argile se trouvant dans la fraction inférieure à 2 μm , la séparation se fait généralement par sédimentations successives à partir d'une suspension d'argile dispersée. L'argile brute, de masse égale à 250 g, est délayée dans quatre litres d'eau distillée sous agitation magnétique (250 tr/min) pendant 24 heures à température ambiante. Après décantation, la partie surnageant est filtrée par centrifugeuse à 3000 tr/min pendant 10 min puis étuvé à 65°C. Le produit obtenu est broyé au mortier, tamisé et stocké.

II.2.3 Lavage avec HCl

60 g d'argile séchée (obtenue après sédimentation) sont immergés dans 250 ml de HCl 0,5 M et mis sous agitation magnétique à température ambiante pendant 4 heures. L'argile est ensuite filtrée par centrifugation à 3000 tr/min puis lavée à l'eau distillé jusqu'à disparition des chlorures testés aux nitrates d'argent AgNO_3 . L'argile est ensuite séchée, broyée, tamisé et stockée.

II.2.4 Lavage avec H_2O_2

Afin d'éliminer les matières organiques de l'échantillon argileux, l'argile séchée (obtenue après le traitement précédent), est dispersée dans 500 mL de H_2O_2 (0.1 M) sous agitation magnétique pendant 24 heures (250 tr/min). Le mélange est ensuite chauffé à 70° C pendant 30 min, puis filtré par centrifugation à 3000 tr/min et lavé à l'eau distillé. L'argile est séchée, broyée, tamisée et stockée.

II.2.5 Saturation avec NaCl

L'argile récupérée après lavage à H_2O_2 est dispersée dans 250 mL d'une solution de NaCl (0.5N), mis sous agitation magnétique (250 tr/min) et portés à 70°C durant 4 heures. Le mélange est filtré par centrifugation à 3000 tr/min. l'opération est répétée trois fois pour atteindre la saturation. L'argile sodique ainsi préparée est lavée à l'eau distillée jusqu'à disparition des chlorures, testés par nitrates d'argent AgNO_3 , elle est ensuite séchée, broyée, tamisée et stockée. Cette argile est désignée par la suite par la bentonite sodique (Ben-Na).

II.3 Préparation de la bentonite intercalée

Les échantillons argileux modifiés par l'utilisation du chlorure de trioctylméthylammonium (Aliquat336), sont obtenus en dispersant une masse de 5 g de la bentonite sodée (Ben-Na) contenant une masse adéquate d'Aliquat 336 dissous dans 100 ml d'éthanol, cette masse est l'équivalent de 100 % de la capacité d'échange cationique (CEC) [7].

Les solutions sont agitées pendant 24h à température ambiante (20°C). Les échantillons argileux modifiés sont récupérés par centrifugation, lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée (test négatif des ions chlorures avec AgNO_3) et séchés à 60°C pendant 48 h.

L'organigramme ci-dessous montre les différentes étapes de préparation des échantillons argileux.

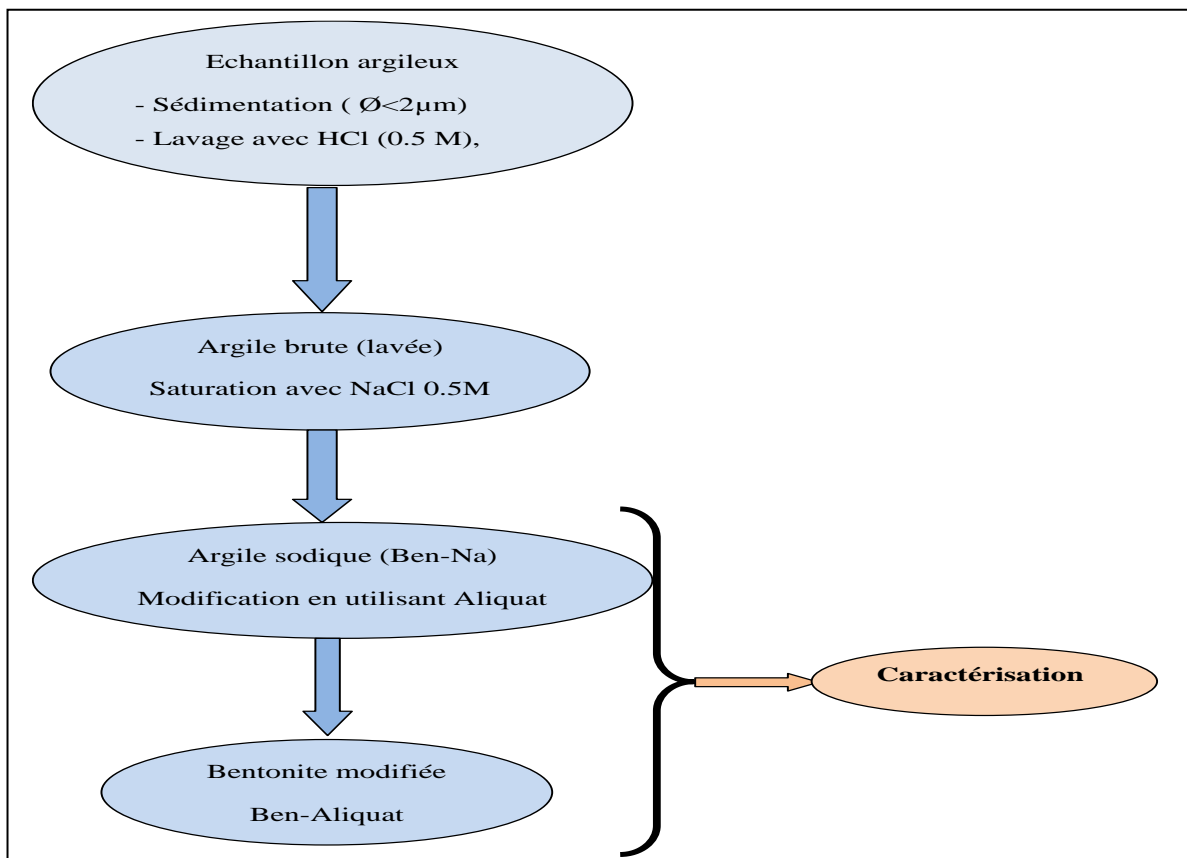


Figure 29: Organigramme expérimental (préparation des échantillons et caractérisation)

III Méthodes d'analyse de caractérisation et procédure du dosage du colorant

III.1 Méthodes de caractérisation

III.1.1 Analyse chimique

Les analyses chimiques sont effectuées par spectroscopie de fluorescence X en utilisant l'appareil de laboratoire de la cimenterie de SAIDA. Cette technique est basée sur l'interaction d'un rayonnement X avec les électrons des couches profondes des atomes.

III.1.2 Analyse par DRX

La diffraction des rayons X constitue aujourd'hui l'une des techniques les plus répandues, elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux à l'échelle de la maille cristalline avant et après divers traitements physiques et chimiques.

Cette technique d'analyse est fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière, la loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (6)$$

n : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction,

λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm)

d : distance (Å) entre deux plans adjacents des plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l

θ : angle de diffraction (°)

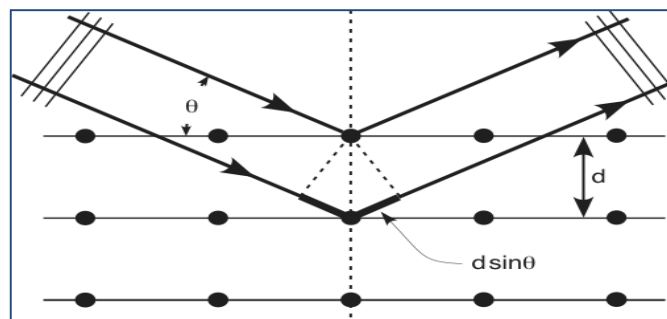


Figure 30 : Schéma représentatif du principe de la diffraction

La loi de Bragg permet d'associer chaque pic à un plan atomique. Ces plans sont désignés par des indices de Miller (hkl) qui sont associés aussi aux pics de diffraction .

III.1.3 Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge nous permet d'identifier les différentes liaisons et fonctions constituant la structure de notre argile.

Le principe de l'analyse consiste en la connaissance de la position des bandes de certains groupements caractéristiques des minéraux argileux.

III.1.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'appareil que nous avons utilisé est un Perkin Elmer TGA-7 thermogravimétrie analyser. Les bentonites que nous avons préparées ont été soumises à une rampe de température de 20°C à 1200°C. La vitesse de rampe de température est de 15 °C/min sous un flux d'azote de 20 ml/min.

III.2 Procédure du dosage du colorant

La concentration du colorant a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible qui est une technique d'analyse très utilisée pour le dosage des substances minérales et organiques. Le spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une solution, contenant le colorant, qui est proportionnelle à sa concentration selon la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon L C \quad (7)$$

Avec : A : Absorbance ; ϵ : Coefficient d'extinction
L : trajet optique C : Concentration de la solution

Appareillage : Le spectrophotomètre d'absorption est en général constitué de :

- ✓ Une source lumineuse
- ✓ Un système de sélection de la longueur optique
- ✓ Une cuve
- ✓ Un trajet optique
- ✓ Un détecteur de lumière
- ✓ Un système d'amplification et d'affichage de mesure
- ✓ Un système de l'appareil.

III.2.1 Détermination de la longueur d'onde maximale

Les mesures ont été faites sur des solutions préparées par dilution à partir des solutions mères de colorants à 50 mg/L

Les mesures de l'absorbance en fonction des longueurs d'ondes de (400 à 800nm) nous a permis de déduire la valeur de la longueur d'onde maximale notée λ_{max} du colorant.

III.2.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage

Nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage pour le colorant utilisé afin de déterminer le domaine de concentration pour lequel la loi de Beer-Lambert est valable, c'est-à-dire que l'équation de la droite obtenue après avoir tracer l'absorbance en fonction de la concentration, doit être de la forme $Y = a \cdot X$ avec un facteur de corrélation satisfaisant. Les mesures ont été faites sur des solutions préparées par dilution [2 à 50 mg/L] à partir d'une solution mère de colorant à 1g/L.



Figure 31 : Spectrophotomètre UV-Visible

III.3 Protocole expérimental d'adsorption du colorant sur la bentonite

Une masse de 0.025 g d'échantillon argileux (adsorbant) a été ajoutée à 25 ml d'une solution aqueuse ($m/v = 1g/L$) contenant le colorant NET à une concentration initiale $C_0 = 50 \text{ mg/L}$ sous une température ambiante et $pH_i = 6,5$.

Les mélanges Adsorbant/Adsorbat préparés sont agités avec une vitesse égale à 250 tours/min. Après chaque temps d'agitation bien définie, les deux phases liquide et solide sont séparées par centrifugation.

Les concentrations du colorant NET, dans la phase aqueuse séparée, ont été déterminées par spectrophotométrie (UV visible) à la longueur d'onde maximale trouvée auparavant.

La quantité adsorbée en NET par une gramme d'échantillon argileux à l'instant t (q_t) a été calculés par l'utilisation de l'équation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) (V / m) \quad (8)$$

D'autre part :

$$R(\%) = (C_0 - C_t) / C_0 \cdot 100 \quad (9)$$

d'où

$$q_t = RC_0 \cdot (V/m) \quad (10)$$

IV.4 Etude cinétique

- **Détermination du temps de contact**

Afin d'étudier l'effet du temps de contact entre les deux phases Adsorbant/Adsorbat sur le rendement d'élimination du colorant NET par adsorption sur les échantillons argileux Ben-Na et Ben-Aliquat et afin de déduire le temps d'équilibre d'adsorption, on a suivi l'évolution du rendement d'adsorption en fonction du temps d'agitation

Les paramètres opératoires des expériences d'adsorption réalisés sont les suivants :

$$C_0 = 50 \text{ mg/l} ; T = 293 \text{ K} ; m/v = 1 \text{ g/L} ; \text{pHi} = 6.5 , Va = 300 \text{ t/min}$$

Partie
Résultats et discussion

Cette partie présente les résultats de la caractérisation des échantillons d'argile ainsi que ceux des expériences d'adsorption du colorant en vue d'une étude cinétique.

I Caractérisation

I.1 Analyse chimique élémentaire

Les résultats de l'analyse chimique des échantillons sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 8 : Composition chimique des échantillons d'argile brute et sodique

Composés	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
massique (%) Ben-Brute	65,20	14,10	2,30	2,20	1,35	1,15	0,80	0,20
massique (%) Ben-Na	68.80	15.70	1.21	2.08	0.58	2.13	1.09	0.14

Les valeurs présentées dans le tableau ci-dessus montrent une forte teneur en silice SiO₂ dans les deux échantillons par rapport aux autres éléments. Des études antérieures ont lié ceci au degré de pureté de la bentonite en son contenu de montmorillonite par le suivi du rapport SiO₂/Al₂O₃[8].

I.2 Analyse par DRX

La figure ci-dessous représente les résultats de l'analyse par diffraction rayons X des deux échantillons argileux Ben-Na et Ben-Aliquat. Par comparaison on déduit que qu'il ya augmentation de la distance interfoliaire de 13.2 Å à 17.14 Å ceci s'explique par l'intercalation de l'Aliquat 336 au niveau des feuillets de l'adsorbant (Bentonite)

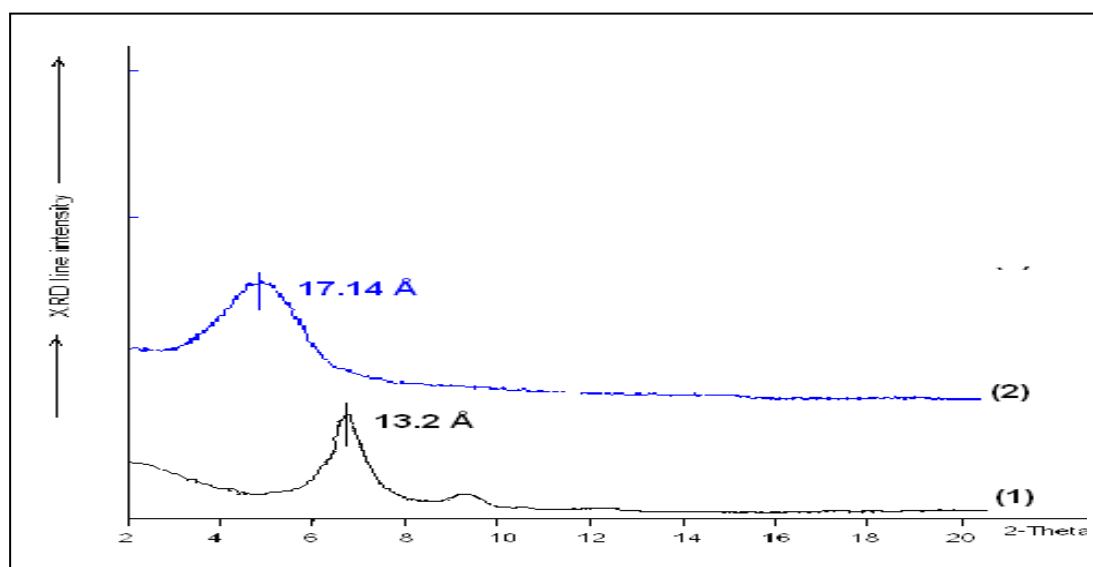


Figure 31 : Diffractogrammes de rayon X de la bentonite sodique Ben-Na (1) et la bentonite modifiée Ben-Aliquat (2)

I.3 Analyse par IR

Les figures 32 et 33 montrent les spectres IR des deux échantillons argileux Ben-Na et Ben-Aliquat. Les bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse sont des bandes correspondent aux liaisons Si–O, Si–O–M, M–O–H où (M = Al, Fe et Mg) existantes entre les anions et les cations situés en sites octaédriques ou tétraédriques, ainsi qu'un grand nombre de groupements OH [9].

La bande moyenne qui s'étale entre 1600-1700 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence (allongement) de la liaison O–H de l'eau de constitution et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets.

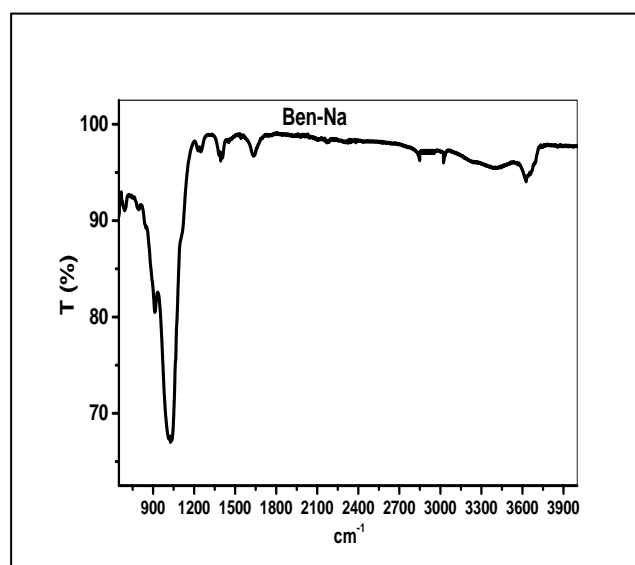


Figure 32 : Spectres IR des échantillons d'argiles sodique Ben-Na

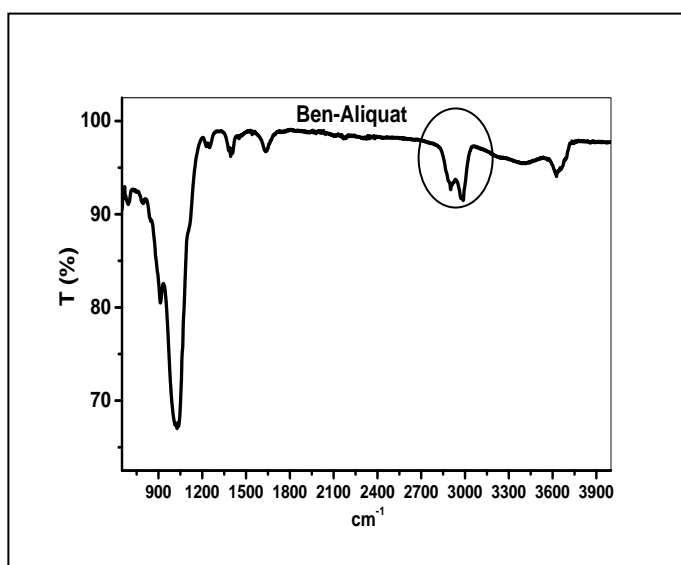


Figure 33 : Spectres IR des échantillons d'argiles modifiées Ben-Aliquat

Le spectre enregistré des échantillons argileux présentent une bande d'absorption intense entre 900-1200 cm^{-1} . Elle caractérise les vibrations d'allongement de la liaison Si–O, habituellement, présentes dans les montmorillonites.

On observe aussi l'apparition des bandes provenant de la substance organique (Aliquat 336) présente dans l'échantillon argileux modifié. La plage du nombre d'onde 2842-2925 cm^{-1} , permet d'enregistrer les bandes d'absorption des vibrations d'élongation des liaisons C-H dans un environnement CH_2 ou CH_3 .

I.4 Analyse par ATG

La figure 34, correspondante à l'ATG des deux échantillons Ben-Na et Ben-Aliquat, met en évidence une différence entre les taux de perte de masse des deux échantillons argileux

(Ben-Na) et (Ben-Aliquat) qui est justement liée à la présence du composé organique Aliquat 336 présent dans l'échantillon argileux modifié .

Au fait, la perte en masse, plus prononcée à partir d'une température de 340 °C, est liée à la décomposition de la fraction organique (Aliquat 336) intercalée dans les couches d'argile.

Des études antérieures ont montré des résultats similaires pour les argiles modifiées organiquement [10,11].

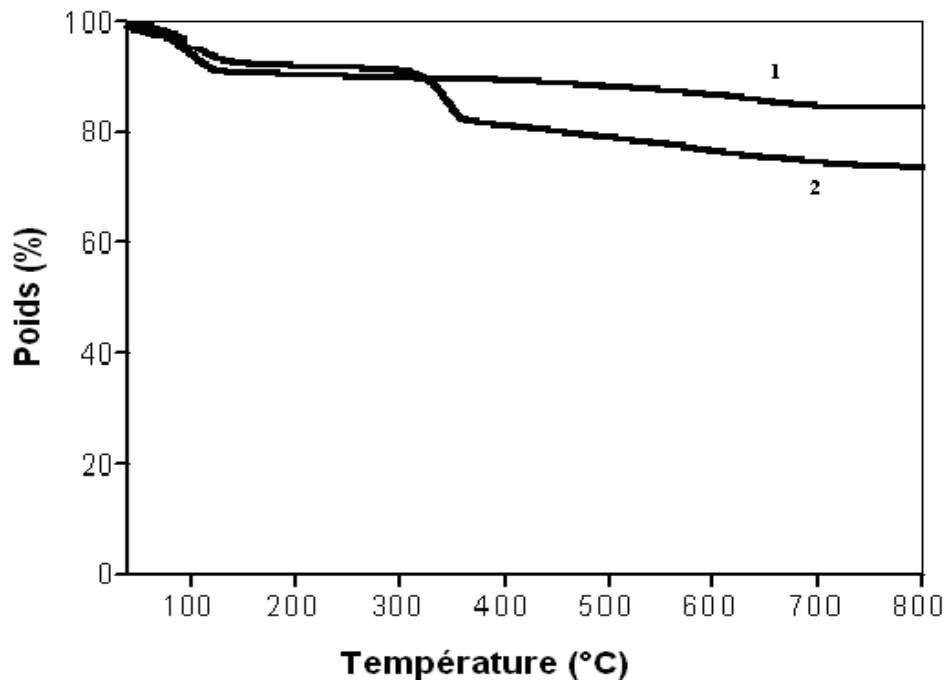


Figure 34 : ATG de la bentonite Ben-Na (1) et la bentonite modifiée Ben-Aliquat (2)

II Elimination du colorant Noir Eriochrome T par adsorption sur échantillons argileux

II.1 Détermination de la longueur d'onde maximale

Les résultats des mesures de l'absorbance des solutions aqueuses (Concentration en colorant NET, $C_0 = 50\text{mg/l}$) en fonction des longueurs d'ondes de (400 à 800nm) sont présentés dans le tableau 8.

La figure 35 représente la variation de l'absorbance avec la longueur d'onde. Les résultats obtenus montrent qu'une bande d'absorption à **615nm** présente un maximum, cette valeur correspond à la longueur d'onde maximale λ_{max} .

Tableau 9 : Variation de l'absorbance avec la longueur d'onde

λ (nm)	A	λ (nm)	A	λ (nm)	A	λ (nm)	A
350	0,313	490	0,187	565	0,294	680	0,266
360	0,288	500	0,197	570	0,302	690	0,223
370	0,259	505	0,202	575	0,308	700	0,175
380	0,233	510	0,209	585	0,312	710	0,129
390	0,212	515	0,216	595	0,315	720	0,096
400	0,199	520	0,223	605	0,321	730	0,073
410	0,191	525	0,232	615	0,329	740	0,059
420	0,188	530	0,239	625	0,328	750	0,051
430	0,186	535	0,247	620	0,329	760	0,046
440	0,185	540	0,254	630	0,325	770	0,042
450	0,183	545	0,262	640	0,316	780	0,041
460	0,179	550	0,270	650	0,311	790	0,039
470	0,178	555	0,278	660	0,305	800	0,037
480	0,18	560	0,287	670	0,294		

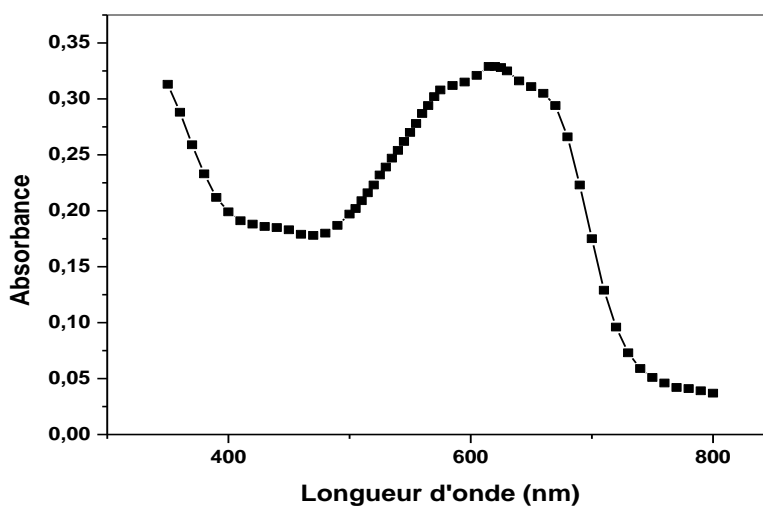


Figure 35 : Détermination de λ_{\max} du colorant NET

II.2 Courbe d'étalonnage

Pour tracer la courbe d'étalonnage, on a mesuré l'absorbance des solutions aqueuses à des concentrations connues en colorant NET ceci à la même longueur d'onde maximale qui est de 615 nm.

La courbe d'étalonnage, réalisée expérimentalement, est représentée dans la figure (36), elle nous permet de vérifier la validité de la méthode de dosage choisie.

La courbe obtenue est une droite qui passe par l'origine ce qui nous permet de déduire que la relation entre l'absorbance et la concentration du colorant obéit à la loi de Beer-Lambert dans le domaine de concentration étudié à savoir de 0 à 100 mg/L (coefficient de corrélation $R^2 = 0,997$).

Les valeurs des résultats trouvés sont groupées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 10 : Variation de l'absorbance avec la concentration initiale de la solution aqueuse

C_0 (mg/l)	5	10	15	20	25	50	75	100
Abs	0,038	0,069	0,118	0,159	0,177	0,357	0,53	0,778

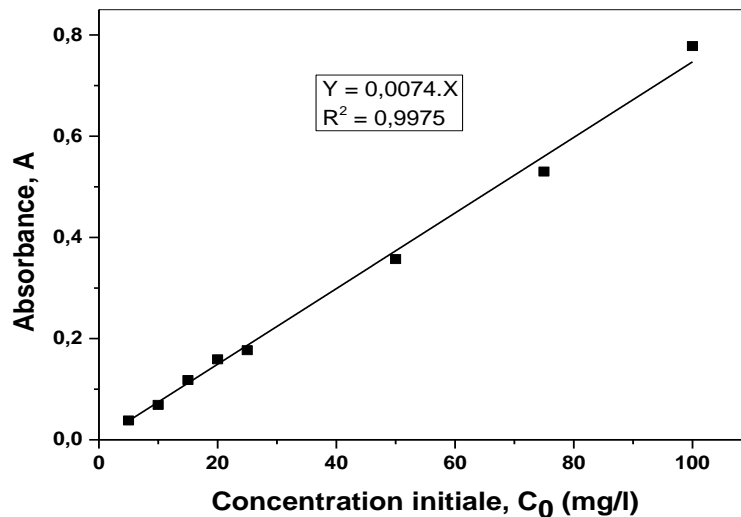


Figure 36 : Courbe d'étalonnage

III Etude cinétique

III.1 Effet du temps d'agitation

Dans le but de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption du colorant sur les échantillons argileux, une étude de l'évolution du rendement d'adsorption en fonction du temps d'agitation des deux phases (phase aqueuse et phase solide d'argile) a été menée.

Cette étude a été réalisée dans les deux cas d'adsorbant : bentonite sodique Ben-Na et bentonite modifiée Ben-Aliquat. Les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau 11.

Tableau 11: Evolution du rendement d'adsorption en fonction du temps d'agitation

Temps d'agitation (min)	2	4	6	10	15	20	30	60
Rendement (%) « Ben-Na »	11.27	14.67	17.33	21.65	27.14	28.34	27.69	25.98
Rendement (%) « Ben-Aliquat »	29.65	44.85	49.61	55.92	58.78	52.36	49.25	41.67

La figure 37 représente l'effet du temps d'agitation des deux phases adsorbant/adsorbat sur le rendement de l'élimination du colorant.

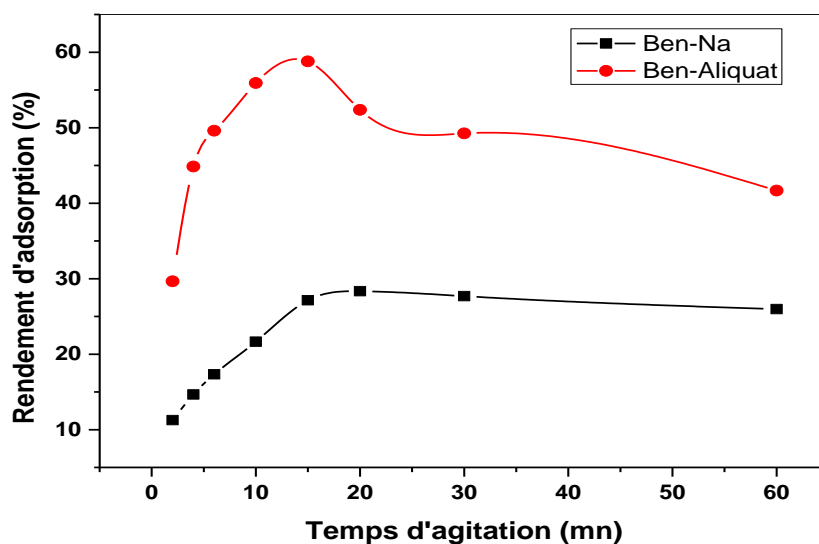


Figure 37 : Etude de l'effet du temps d'agitation

$C_0 = 50 \text{ mg/l}$; $T = 293 \text{ K}$; $m/v = 1 \text{ g/L}$, $\text{pHi} = 6.5$

Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption du colorant sur la bentonite modifiée Ben-Aliquat est nettement meilleure que celle qui correspond à la bentonite sodique Ben-Na, ceci s'explique par la nature de notre colorant qui anionique et par la charge de la surface de la bentonite sodique.

Donc, la rétention du colorant se fait principalement dans l'espace intercalaire de la bentonite par simple échange d'ions ou par formation des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau de l'espace intercalaire.

Les résultats ont montré aussi que la cinétique d'adsorption, du colorant sur les deux types d'adsorbants, est rapide. Le temps d'équilibre est de 15 minutes dans la cas de Ben-Aliquat et 20 minutes dans le cas de Ben-Na.

III.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour pouvoir modéliser la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation (q_t) en fonction du temps. L'équilibre est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbat dit temps d'équilibre. La constante de vitesse est déduite à partir du modèle établi par Lagergen. Pour le premier ordre, la constante de vitesse d'adsorption (K_1) est donnée par la relation suivante:

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}q_e - \left(\frac{K_1}{2,303}\right) t \quad (11)$$

Pour le pseudo second ordre, la constante de vitesse K_2 est donnée par la relation suivante:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (12)$$

Avec :

t: temps de contact (minutes)

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

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

K_1 : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1})

K_2 : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre (g.min/mg)

Tableau 12: Evolution de la quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant avec le temps (cas de l'échantillon Ben-Aliquat)

Temps (min)	2	4	6	10	15	20	30	60
Rendement (%) « Ben-Aliquat »	29.65	44.85	49.61	55.92	58.78	52.36	49.25	41.67
q (mg/g)	14.82	22.42	24.80	27.96	29.39	26.18	24.62	20.83
t/qt (min.mg ⁻¹ .g)	0.134	0.178	0.241	0.357	0.510	0.763	1.218	2.880

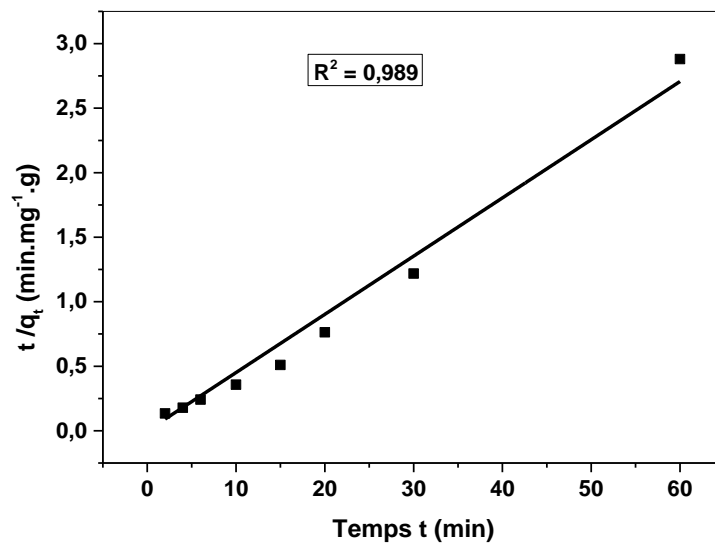


Figure 38 : Cinétique du pseudo-second ordre de l’adsorption du colorant NET par la bentonite modifiée

$$C_0 = 50 \text{ mg/l} ; T = 293 \text{ K} ; m/v = 1 \text{ g/L} , \text{pHi} = 6.5$$

D’après les résultats obtenus et présentés sur les figures 38 et 39, on remarque que le modèle de pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l’ordre de cinétique d’adsorption du colorant et qui représente un bon coefficient de corrélation R^2 qui est de l’ordre de 0,989.

Tableau 13 : Résultats de la cinétique pseudo-premier ordre de l’adsorption du colorant

Temps (min)	2	4	6	10	20	30	60
Rendement (%)	29.65	44.85	49.61	55.92	52.36	49.25	41.67
« Ben-Aliquat »							
Log (q _e -q)	0.139	0.460	0.643	1.161	0.795	0.627	0.370

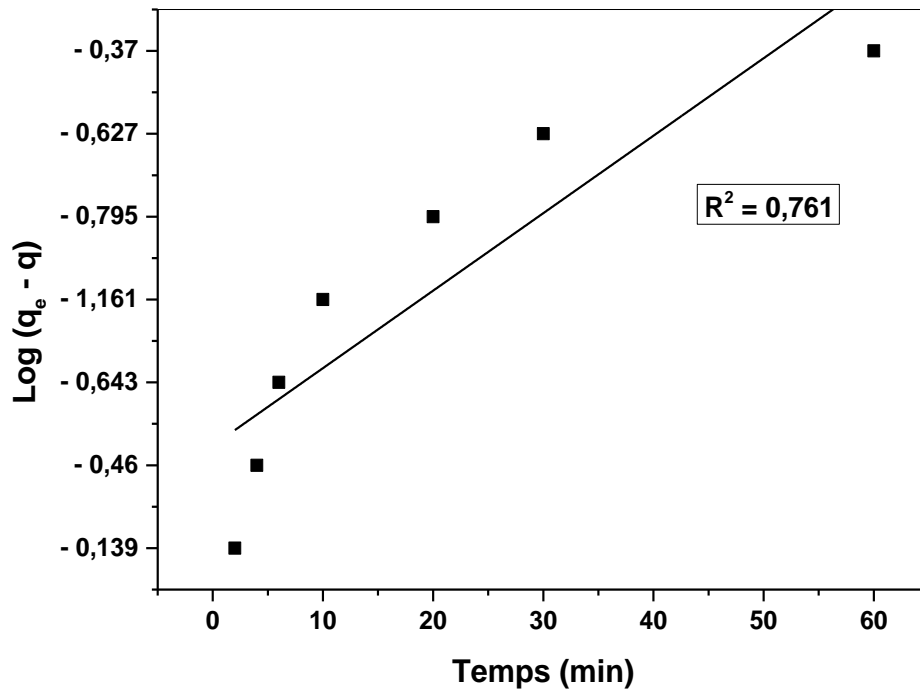


Figure 39 : Cinétique du pseudo-premier ordre de l'adsorption du colorant sur la bentonite modifiée

Références : Parties expérimentale et résultats

- [1] Dubenskaya, L. O. and Levitskaya, G. D., « Use of Eriochrome Black T for the polarographic determination of rare-earth metals », *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 54, n° 7, 1999, p. 655–657 ([ISSN 1061-9348](#)).
- [2] J. Buffle, N. Parthasarathy, N.K. Djane, L. Mathiasson, In Situ Monitoring of Aquatic Systems: Chemical Analysis and Speciation, Buffle J., Horvai G., Editors. John Wiley & Sons Ltd, Chichester., 407-493. (2000).
- [3]N. K. Djane, K. Ndung'u, C. Johnson, H. Sartz, T. Tornstrom, L. Mathiasson, Chromium speciation in naturel waters using serially connected supported liquid membranes, *Talanta* , 48 , 1121-1132. (1999).
- [4]S.M. Reed, J. E.Hutchison, Green chemistry in the organic teaching laboratory: an environmentally benign synthesis of adipic acid, *Journal of Chemical Education*, 77, 1627-1629. (2000).
- [5]A. J. Pezhathinal, K. Rocke, L. Susanto et al., Colorful chemical demonstrations on the extraction of anionic species fromwater into ether mediated by tricapyrylmethylammonium chloride (Aliquat 336), a liquid-liquid phase-transfer agent, *Journal of Chemical Education*, 83, 1161-1166. (2006).
- [6] K.,Bekkour M. Lounis, *Rhéologie* 6,38-44 (2004).
- [7]Sekkoum K, Rahali Z. Modification de la bentonite par l'hexadecyltrimethylammonium application à l'adsorption du rouge Congo mémoire master (2016).
- [8] A. Bendjama, Etude des bentonites Algériennes, Thèse de Magister, ENP, Alger (1982).
- [9] Benamar Makhoukhi, Mohamed Djab, Mohamed Amine Didi, Adsorption of Telon dyes onto bis-imidazolium modified bentonite in aqueous solutions, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3, 1384–1392. (2015).
- [10] A. Tabak, B. Afsin, B.Caglar, E. Koksai, Characterization and pillaring of a Turkish bentonite (Resadiye),*Journal of Colloid and Interface Science*, 313,5-11,2007.
- [11] Y. Xi, M. Mallavarapu, R.Naidu, Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption, *Applied Clay Science*, 48, 92-96, 2010.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude expérimentale a été menée dans le but de contribuer à l'étude de l'élimination du colorant NET par adsorption sur des échantillons argileux.

La première partie concerne la préparation des échantillons ainsi que la modification de la bentonite en utilisant un composé organique Aliquat 336 (chlorure de trioctylméthylammonium).

Des méthodes spectroscopiques de caractérisation ont été utilisées surtout pour confirmer la l'intercalation de l'Aliquat 336 dans l'argile.

- Les résultats de l'analyse par diffraction rayons X des deux échantillons argileux Ben-Na et Ben-Aliquat ont mis en évidence une augmentation de la distance interfoliaire due justement à l'intercalation du composé organique Aliquat 336 au niveau des feuillets de l'adsorbant (Bentonite).
- La caractérisation par spectroscopie Infrarouge a aussi confirmé l'intercalation de la substance organique (Aliquat 336) par l'apparition des bandes caractéristiques dans l'échantillon argileux modifié.

La seconde partie concerne l'utilisation des deux échantillons argileux sodique Ben-Na et modifiée Ben-Aliquat pour l'élimination du colorant « NET ».

L'étude comparative entre les rendements d'adsorption du polluant organique dans les deux cas a montré que l'élimination du colorant se fait nettement mieux par la bentonite modifiée (Ben-Aliquat) par rapport à celle par la bentonite sodique Ben-Na.

Les résultats ont montré aussi que la cinétique d'adsorption, du colorant sur les deux types d'adsorbants, est rapide. Le temps d'équilibre est de 15 minutes dans le cas de Ben-Aliquat et 20 minutes dans le cas de Ben-Na.

Les quantités maximales de colorant adsorbées sont 29.39 mg/g dans le cas d'adsorbant Ben-Aliquat et 14.17 mg/g dans le cas de Ben-Na ceci dans les conditions opératoires suivants :

$$C_0 = 50 \text{ mg/l} ; T = 293 \text{ K} ; m/v = 1 \text{ g/L} , \text{pHi} = 6.5$$

L'étude par modélisation de la cinétique d'adsorption du colorant NET sur la bentonite modifiée Ben-Aliquat a montré qu'elle suit le modèle du pseudo-second ordre.

دراسة امتزاز صبغة أنيونية في محلول مائي على بنتونيت معدل

ملخص :

يتعلق هذا العمل بدراسة تجريبية حول حركية الامتزاز لصبغة أنيونية NET على عينات من البنتونيت السوداني و البنتونيت العضوي. أولاً ، تم عرض نتائج التحليل الطيفي لتأكيد إقحام المركب العضوي Aliquat 336 على مستوى طبقات البنتونيت.

بعد مقارنة النتائج التجريبية أظهرت الدراسة أن مردود الامتزاز لصبغة NET في الحالتين يتم بشكل أفضل بواسطة البنتونيت العضوي (Ben-Aliquat) مقارنة بتلك التي تتم بواسطة البنتونيت السوداني (Ben-Na) كما أظهرت النتائج أن حركية الامتزاز للصبغة في الحالتين سريعة. زمن التوازن 15 دقيقة في حالة البنتونيت العضوي (Ben-Aliquat) و 20 دقيقة في حالة (Ben-Na). أظهرت دراسة نموذج حركية الامتزاز لصبغة NET على البنتونيت العضوي أنها تتبع النموذج الحركي من الدرجة الثانية .

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، بنتونيت ، صبغة -Aliquat 336

Etude d'adsorption d'un colorant anionique en solution aqueuse sur une bentonite modifiée

Résumé

Ce travail porte sur une étude expérimentale sur la cinétique d'adsorption d'un colorant anionique Noir Eriochrome T (NET) sur des échantillons argileux sodique et modifiée. En premier lieu les résultats de la caractérisation spectroscopique ont été présentés pour confirmer l'intercalation du produit organique Aliquat 336 au niveau des feuillets de la bentonite.

L'étude comparative entre les rendements d'adsorption du colorant NET dans les deux cas a montré que l'élimination de ce polluant organique se fait nettement mieux par la bentonite modifiée (Ben-Aliquat) par rapport à celle de la bentonite sodique Ben-Na.

Les résultats ont montré aussi que la cinétique d'adsorption, du colorant sur les deux types d'adsorbants, est rapide. Le temps d'équilibre est de 15 minutes dans la cas de Ben-Aliquat et 20 minutes dans le cas de Ben-Na.

L'étude par modélisation de la cinétique d'adsorption du colorant NET sur la bentonite modifiée Ben-Aliquat a montré qu'elle suit le modèle cinétique du pseudo-second ordre.

Mots clés : Adsorption, Bentonite, Colorant NET, Aliquat 336

Absorption study of an anionic dye in aqueous solution on a modified bentonite

Abstract: This work concerns an experimental study on the absorption kinetics of an anionic dye NET on sodium and modified clay samples. First, the results of the spectroscopic characterization were presented to confirm the intercalation of the organic product Aliquat 336 at the level of the bentonite layers. The comparative study between the adsorption yields of the NET dye in the two cases showed that the elimination of this organic pollutant is done much better by the modified bentonite (Ben-Aliquat) compared to that by the sodium bentonite Ben- Na.

The results also showed that the adsorption kinetic of the dye on the two types of adsorbents is rapid. The equilibrium time is 15 minutes in the case of Ben-Aliquat and 20 minutes in the case of Ben-Na. The modeling study of the adsorption kinetics of NET dye on the modified Ben-Aliquat bentonite showed that it follows the pseudo-second order kinetic model.

Keywords: Adsorption, Bentonite, NET dye, Aliquat 336