



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ Dr MOULAY TAHAR – SAÏDA -

Faculté des Sciences

Département Chimie

MEMOIRE

Présenté par

Lakhache Sofiane

En vue de l'obtention du

Diplôme de MASTER

En Chimie Inorganique & l'Environnement

Thème :

**Adsorption de Blue Méthylène sur des
argiles brute et sodée**

Soutenu le 08 / 06 / 2017 devant le jury composé de :

M^{me} S. MILOUDI	Présidente	MAA	Université de Saïda
M^{me} A. RAMDANI	Examinatrice	MCA	Université de Saïda
M^{me} F. YAHIA CHERIF	Examinatrice	MAA	Université de Saïda
M^{me} A. MOSTEFAI	Encadreure	MCA	Université de Saïda

Année universitaire 2016 - 2017

Remerciement

Tout d'abord, nous remercions le bon Dieu pour nous avoir menés jusqu'ici. Pourquoi ne pas le dire, dans cette épreuve où seuls le courage et la maîtrise des connaissances ne suffisent pas, la force qui donne l'impulsion ne peut provenir que de Dieu.

Le présent travail a été effectué au laboratoire de chimie minérale à l'université de Dr. Moulay Tahar Saida.

A travers ce modeste travail, nous tenons à remercier vivement notre rapporteure Mme MOSTÉFAI Asmaa Pour L'intéressante documentation qu'il a mise à notre disposition, pour ses conseils précieux et pour toutes les commodités et l'assistance qu'il nous a apportées durant notre étude et réalisation de ce travail.

Nos remerciements les plus vifs s'adressent aussi aux messieurs le président et les membres de jury d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer notre travail.

Un grand merci au Co-encadreur Mme RAMDANI A. Pour nous avoir aidés à finaliser de ce mémoire. Nous exprimons également notre gratitude à tous les enseignants qui ont collaboré à notre formation depuis notre premier cycle d'étude jusqu'à la fin de notre cycle universitaire.

Nous remercions également monsieur le vice doyen et notre enseignant Kaid M'hamed pour ses précieux conseils, ses encouragements et surtout ses efforts consacrés pour nous donner le meilleur encadrement.

Et je remercie Ma chère docteure Lila Charef hematologue à EHU d'oran pour me courager durant ma maladie pour finalises ce travail

A tous nos collègues d'université et nos camarades du laboratoire, Nous leur sommes redevable des meilleures moments qu'on a passés ensemble.

On terminera en pensant, sans les nommer, à tous ceux que nous avons croisés sur notre chemin et qui ont contribué à rendre possible notre parcours.

Dedicace

Je dédie ce travail:

A mes parents qui mes sont très chers et dont le soutien m'ont toujours aidé à réussir dans la vie J'espère qu'ils sont fières de moi et de mon travail, car je suis fierte d'avoir des tels parents.

A mes chers frères et sœurs et tous ma famille.

A tous mes amis et mes collègues, surtout mes deux frères K.Kheireddine et M.Mohamede.

A tous ceux qui m'ont aidé, de prés ou de loin, même avec un mot d'encouragement et de gentillesse.

A tous ceux et celles qui sont chères à mon cœur.

Lakhache Sofiane

Liste des Figures

Figure I.1. Structure chimiques des colorants azoïques.....	8
Figure I.2. Structure chimiques des colorants triphénylméthane.....	8
Figure I.3. Structure chimiques des colorants anthraquinoniques.....	9
Figure I.4. Structure chimiques des colorants indigoïdes.....	9
Figure I.5. Structure chimiques des phtalocyanines.....	10
Figure I.6. Structure chimiques des colorants nitrés et nitrosés.....	10
Figure I.7. Structure chimiques des colorants xanthènes.....	11
Figure I.8. Structure chimique du bleu de méthylène.....	18
Figure II.1. Structure des deux feuillets élémentaires d'argiles.....	26
Figure II.2. Structure present le rôle des argiles dans l'environnement.....	27
Figure II.3. Structure d'adsorption et absorption.....	28
Figure II.4. Structure de rôle des argiles dans la migration des éléments traces: processus d'adsorption.....	28
Figure II.5. Structure de transport des éléments traces par les colloïdes.....	29
Figure II.6. Structure de représentation schématique d'un feuillet de smectite.....	33
Figure II.7. Structure de la montmorillonite d'après Hoffmann (a) (b).....	36
Figure III.1. Structure de schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.....	41
Figure III.2. Structure de schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.....	45
Figure III.3. Structure des différents types d'isothermes d'adsorption.....	47
Figure III.4. Structure des étapes de la cinétique d'adsorption.....	51
Figure IV.1. Structure de schéma des transitions électroniques en fonction de l'énergie.....	62
Figure IV.2. Structure de principe du spectrophotomètre UV-Visible.....	63
Figure IV.3. Structure de spectrophotomètre UV-Visible.....	63

Figure.V.1.Structure de spectre Infrarouge de l'argile brute et sodée.....	66
Figure.V.2.Structure de diffraction RX.....	69
Figure.V.3.Structure de vue sur MEB des argiles brute et sodé.....	70
Figure.V.4.Structure de spectre d'EDS de la Montmorillonite brute.....	71
Figure.V.5.Structue de spectre d'EDS de la Montmorillonite sodée.....	72
Figure VI.1.Structure moléculaire du Bleu de Méthylène.....	75
Figure VI.2.Structure de courbe de balayage du Bleu de Méthylène.....	77
Figure VI.3.Structure de courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène.....	78
Figure VI.5.Structure d'effet du temps de contact sur l'adsorption du Bleu de Méthylène sur l'argile brute et sodée.....	80
Figure VI.6.Structure d'influence du pH sur l'adsorption du Bleu de Méthylène sur l'argile brute et sodée.....	82
Figure VI.7.Strucutre d'influence de la masse d'argile sur l'adsorption du BM.....	84
Figure VI.8.Strucute d'influence de la température sur BM sur différents types d'argiles.....	85
Figure VI.10.Structure de linéarisation de l'équation du pseudo premier ordre de la bentonite brute.....	87
Figure VI.11.Structure de linéarisation de l'équation du pseudo premier ordre de l'argile sodé.....	87
Figure VI.12.Structure cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de colorant par la bentonite brute.....	88
Figure VI.13.Strucutre cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de colorant par la bentonite sodé.....	88
Figure VI.14.Structure d'isotherme d'adsorption de colorant par la bentonite brute et sodé.....	90
Figure VI.15.Structure d'ajustement à la loi de Freundlich.....	92
Figure VI.16.Structure d'ajustement à la loi de Langmuir.....	93

Liste des Tableaux

Tableau I.1.principaux groupements chromophores et auxochromes, classé par intensité Croissante.....	6
Tableau I.2.Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles.....	13
<i>Tableau II.1.Classification des phyllosilicates.....</i>	<i>31</i>
<i>Tableau III.1. Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....</i>	<i>44</i>
<i>Tableau.V.1.Quelques paramètres de l'argile.....</i>	<i>64</i>
<i>Tableau.V. 2.Résultats de l'analyse chimique d'un échantillon de l'argile.....</i>	<i>65</i>
<i>Tableau.V.3.Caractérisation de l'argile brute par RX.....</i>	<i>68</i>
<i>Tableau.V.4.Caractérisation de l'argile purifiée par RX.....</i>	<i>69</i>
<i>Tableau.V.5.Analyse chimique de l'argile brute.....</i>	<i>70</i>
<i>Tableau.V.6.Analyse chimique de l'argile sodée.....</i>	<i>71</i>
<i>Tableau VI.2.Constantes de Freundlich et de Langmuir.....</i>	<i>94</i>

Liste des abréviations:

Int.Sp: interfoliare space.

MEB: microscopie électronique à balayage.

C.E.C: capacité d'échange cationique.

BET: Brunauer, Emmett et Telle .

UV-Visible: ultra violet-visible.

IRTF: infrarouge à transformée de fourrier.

EDS: Spectroscopie de rayons X dispersive en énergie

BM: Blue methylene

Sommaire

Remerciements

Dedicace

Liste des Figures

Liste des Tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale.....	1
Partie I : Etude bibliographique	
Chapitre I : Les Colorants	
I.1. Introduction.....	3
I.2. Les colorants.....	4
I.2.1. Généralités.....	4
I.2.2. Les colorants synthétiques.....	5
I.2.2.1. Couleur et structure chimique.....	5
I.2.2.2. Utilisation et application des colorants.....	7
I.2.3. Classification des colorants.....	7
I.2.3.1. Classification chimique.....	7
I.2.3.1.a. Les colorants azoïques.....	7
I.2.3.1.b. Les colorants triphénylméthanes.....	8
I.2.3.1.c. Les colorants anthraquinoniques.....	9
I.2.3.1.d. Les colorants indigoïdes.....	9
I.2.3.1.e. Les phtalocyanines.....	10

I.2.3.1.f. Les colorants nitrés et nitrosés.....	10
I.2.3.1.g. Les colorants xanthènes.....	11
I.2.3.2. Classification tinctoriale.....	11
I.2.3.2.a. Colorants acides ou anioniques.....	11
I.2.3.2.b. Colorants basiques ou cationiques.....	12
I.2.3.2.c. Colorants à complexe métallique.....	12
I.2.3.2.d. Colorants réactifs.....	12
I.3. Impacts environnementaux.....	12
I.4. Normes algériennes.....	13
I.5. Toxicité des colorants synthétiques.....	13
I.5.1. Toxicité des colorants azoïques.....	13
I.5.2. Toxicité des colorants triphénylméthanes.....	15
I.5.3. Pourquoi les rejets textiles sont-ils dangereux ?	15
I.5.3.a. Les dangers évidents.....	15
I.5.3.b. Les dangers à long terme.....	16
I.6. Procédés de traitements des rejets liquides.....	17
I.7. Bleu de méthylène.....	18
I.8. Conclusion.....	18
Références Bibliographiques.....	20

Chapitre I : Les Argiles : Minéralogie, structure et propriétés physico-chimiques

II. Introduction	25
II.1 Définitions.....	25
II.1.1 Les roches argileuses.....	25
II.1.2 Les minéraux argileux.....	25
II.1.3. Argiles et environnement.....	26
II.2 Les mécanismes de genèse des argiles.....	29
II.2.1. La néoformation ou anthigenèse.....	29
II.2.2. L'héritage.....	29
II.2.3. Les transformations.....	29
II.3 Les grandes familles de minéraux argileux.....	30

II.3.1 Classification.....	30
II.3.1.1.Les types de minéraux argileux.....	30
II.3.2 la kaolinite.....	32
II.3.3 Les smectites.....	32
II.4 Les bentonites.....	33
II.4.1 Origine de la bentonite.....	33
II.4.2 Les différents types de bentonite.....	34
II.4.2.1.Bentonites calciques.....	34
II.4.2.2.Bentonites sodiques.....	34
II.4.2.3.Bentonites permutées.....	34
II.4.2.4.Bentonites activées.....	34
II.4.3 Propriétés et caractéristiques des bentonites.....	34
II.4.3.1. Propriété de gonflement.....	34
II.4.4 Domaine d'utilisation de la bentonite.....	34
II.5. Aspects, structure et composition.....	35
II.5.1.Hypothèse d'Hoffman.....	35
II.5.2.Hypothèse de Mc Conald.....	36
II.5.3.Hypothèse d'Edelmann.....	36
II.6. Propriétés des minéraux argileux.....	36
II.6.1. La capacité d'échange cationique CEC.....	37
II.6.2. Gonflement.....	37
II.6.3. Charge des surfaces argileuses.....	37
II.6.4. Surface spécifique des argiles.....	38
II.6.5. Degré d'hydratation.....	38
II.7. Conclusion.....	38
Références bibliographiques.....	39

Chapitre III : Phénomène d'adsorption

III.1.Introduction.....	41
III.2.Historique.....	42
III.3.Définition de l'adsorption.....	42

III.4.Nature de l'adsorption.....	43
III.4.1.Physisorption.....	43
III.4.2.Chimisorption.....	43
III.5.Mécanismes d'adsorption.....	44
III.6.Les facteurs influençant des paramètres d'adsorption.....	45
III.7.Isothermes d'adsorption.....	46
III.7.1.Classification des isothermes d'adsorption.....	46
III.7.1.1. Isotherme de type I.....	46
III.7.1.2.Isotherme de type II.....	46
III.7.1.3.Isotherme de type III.....	46
III.7.1.4.Isotherme de type IV.....	47
III.7.1.5.Isotherme de type V.....	47
III.7.2.Modélisation des isothermes d'adsorption.....	48
III.7.2.1.Modèle de Langmuir.....	48
III.7.2.2.Modèle de Freundlich.....	49
III.7.2.3.Isotherme de Temkin.....	50
III.7.2.4.Isotherme BET (Brunaue, Emmett, Teller)	50
III.8.La Cinétique d'adsorption.....	51
III.9.Domaine d'application de l'adsorption.....	52
III.10.Les adsorbants.....	53
III.10.1.Les facteurs d'adsorbat.....	53
III.10.2.Les facteurs liés à l'adsorbants.....	53
III.10.3.Les facteurs liés à l'adsorbat.....	53
III.10.4.Les facteurs extérieurs.....	53
III.11.conclusion.....	54
Références bibliographiques.....	55

Partie II : Etude expérimentale

Chapitre IV : Matériels et Méthodes

IV.1. Introduction.....	57
-------------------------	----

IV.2.Préparation de l'adsorbant.....	57
IV.2.1. Préparation de la montmorillonite sodée.....	57
IV.2.1.a. Sédimentation de l'argile.....	57
IV.2.1.b. Epuration chimique de l'argile.....	58
IV.2.1.c. Préparation de l'argile sodée (A-Na).....	58
IV.3.Méthodes d'analyses.....	58
IV.3.1. Spectroscopie infrarouge.....	58
IV.3.2. Diffraction des rayons X.....	59
IV.3.3. Microscope électronique à balayage (MEB)	59
IV.3.4. La spectroscopie dispersive des rayons X en énergie.....	59
IV.3.5.Mesures texturales (Méthode BET).....	60
IV.3.6.Spectrophotométrie UV-Visible.....	61

Chapitre V: : Caractérisation Des Absorbants : Résultats et Interprétations

V.Introduction	64
V.1.Méthodes d'analyses et de caractérisation.....	64
V.1.1.Paramètres de l'argile.....	64
V.1.2.Analyse chimique de l'argile.....	65
V.2.Interprétation des résultats.....	65
V.2.1.Caractérisation des matériaux argileux.....	65
V.2.1.1.Examen par Spectroscopie infrarouge.....	65
V.2.1.2.Diffraction RX.....	68
V.2.1.3.Examen par la Microscopie Electronique à Balayage.....	69
V.2.1.4.Examen par la Spectroscopie de rayons X dispersive en énergie (EDS)	70
Références Bibliographiques.....	73

Chapitre VI: : Tests de sorption du Bleu de Méthylène sur les différents types d'argiles :
résultats et discussions

VI.1.Introduction.....	74
VI.2.Application à l'adsorption.....	74
VI.2.1.Adsorbant.....	74

VI.2.2.Méthode d'analyse (balayage).....	75
VI.3.Protocoles expérimentaux.....	79
VI.3.1.Adsorption du BM sur argile brute et sodée.....	79
VI.3.1.a. Influence du temps de contact.....	80
VI.3.1.b. Influence du pH.....	81
VI.3.1.c. Influence de la masse d'adsorbant.....	83
VI.3.1.d. Influence de la température.....	85
VI.4.Modalisation de cinétique d'adsorption du colorant.....	86
VI.4.1.Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....	87
VI.4.2.Modèle cinétique du pseudo second ordre.....	88
VI.5.Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	89
VI.6.Cinétique d'adsorption.....	91
Conclusion.....	94
Références Bibliographiques.....	95
Conclusion Générale.....	96

Introduction générale

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes. Pratiquement, tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau [1].

« Au cours de l'histoire, la disponibilité globale d'eau est restée plus ou moins constante, il y a 2000 ans, 200 à 300 millions d'habitants sur terre utilisaient les ressources disponibles. » Aujourd'hui, plus de 6,5 milliards d'être humains doivent se contenter de la même quantité d'eau, c'est pourquoi la matière première qu'est l'eau, pendant longtemps librement disponible dans de nombreuses parties de la terre, est de plus en plus sérieusement menacée. De plus, les systèmes naturels de purifications de notre planète sont considérablement surchargés [1].

En effet, les effluents d'origine industrielle, agricole et domestique sont de plus chargés de polluants peu ou non biodégradables. Leur impact sur la faune et la flore est très néfaste. Une sensibilisation des acteurs socio-économiques et du public, accompagnée d'une sévère réglementation en rapport avec les rejets, contribueraient à lutter contre cette dérive et permettraient ainsi de sauvegarder ce qui peut encore l'être.

Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, on trouve celle du textile avec celle de la tannerie en tête de liste, les secteurs de teintures, de l'impression ou du finissage du textile y occupent une place de choix. Ces activités génèrent une pollution importante en eaux résiduaires. Ces effluents sont très chargés en colorants acides ou basiques, des sels et des adjuvants [2].

Les recherches actuelles sont alors orientées vers des procédés de traitement de faible coût en utilisant des matériaux comme les argiles ; les zéolites et d'autres matériaux adsorbants qui

peuvent être une bonne alternative pour l'élimination des colorants et des adjuvants organiques [3,4].

Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés au traitement des eaux contenant un polluant organique colorant, et de valoriser une argile naturelle algérienne très abondante. Dans ce contexte, nous avons étudié l'élimination du Bleu de Méthylène (BM) choisi comme modèle de polluant par une argile brute et sodée.

Ainsi, ce manuscrit sera présenté de la manière suivante :

Deux grandes parties, dont la première comportera 3 chapitres :

- Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les colorants synthétiques et l'intérêt de développement d'une technique peu onéreuse de dépollution des eaux usées.
- Le deuxième chapitre est consacré à une étude minéralogique et morphologique plus approfondie sur les matériaux argileux, classification, propriétés de surface, organisation texturale.
- Le troisième chapitre présentera un aperçu sur la méthode d'élimination utilisée dans ce travail, l'adsorption.

Quant à la deuxième partie, elle sera divisée en 3 chapitres aussi:

- Dans le quatrième chapitre nous allons présenter, les méthodes de caractérisations des complexes argileux, les méthodes de quantifications du colorant et les protocoles expérimentaux utilisés.
- Le chapitre V sera consacré à la discussion des résultats de caractérisation des matériaux.
- Le chapitre VI comportera une étude détaillée de l'adsorption du BM sur les argiles utilisées.

Partie I
Etude bibliographique

CHAPITRE I

LES COLORANTS

1.1. Introduction

Les effluents industriels désignent tous les rejets liquides issus des procédés d'extraction ou de transformation des matières premières en produits industriels [1]. Ces rejets sont extrêmement hétérogènes. Leurs compositions chimiques varient en fonction des procédés mis en œuvre et notamment du domaine industriel. Ils couvrent un large spectre de polluants chimiques de nature différente : matières organiques (hydrocarbures, phénol, pesticides, colorants,...) et minérales (métaux lourds, radioéléments, fluorures, phosphore,...) à divers degrés de toxicité.

Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, on trouve celle du textile avec celle de la tannerie en tête de liste. Les secteurs de teintures, de l'impression ou du finissage du textile y occupent une place de choix. Ces activités génèrent une pollution importante en eaux résiduaires.

Selon un rapport publié en 2000 par la fédération des industries de textile, la consommation en pigment et colorants de ce secteur en Algérie dépasse les 4012 tonnes annuellement, la consommation de produits chimiques auxiliaires atteint 16356 tonnes/an. L'alimentation en eau des unités de textile ayant des activités de teintures et d'impression se fait à partir des réseaux de distribution publics, avec un total de 4 808 700m³/an et à partir de puits ou de forages privés, avec un total de 763 000 m³/an [2].

La grande diversité des effluents requiert un traitement spécifique pour chaque type de polluants. Dans notre étude nous nous intéressons plus particulièrement à l'élimination des colorants industriels en raison de leurs implications dans plusieurs problèmes environnementaux et sanitaires.

I.2. Les colorants

I.2.1. Généralités

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes, animaux et minéraux. Le coût d'obtention a été souvent très élevé et les procédés d'application plus ou moins reproductibles sont très fastidieux. Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du 19^{ème} siècle. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture et de la chimie en général.

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 7.10^5 tonnes/an, dont 140 000 sont rejetés dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [3,4]. La teinture des textiles a été effectuée depuis les temps les plus anciens. On employait alors uniquement des colorants naturels.

Depuis le siècle dernier, ces composés ont été presque totalement remplacés par des colorants de synthèse, qui ont fourni d'excellents résultats dans la teinture des textiles naturels. L'apparition des textiles chimiques a posé de sérieux problèmes aux teinturiers, qui n'ont pu être résolus qu'à la suite de la création de nouveaux produits [5] mieux adaptés à la teinture de cette classe de matières textiles. Il existe actuellement des milliers de colorants de synthèse. Nous définirons les grandes familles auxquelles ils appartiennent, en adoptant le point de vue pratique de l'utilisateur.

I.2.2. Les colorants synthétiques

Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile.

Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : auxochromes.

I.2.2.1. Couleur et structure chimique

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 800 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule qui les contient devient alors chromogène et celle-ci n'a pas de possibilité tinctoriale que par l'adjonction d'autres groupements d'atomes appelés : auxochromes [6]. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense.

Le tableau I.1 donne les groupements chromophores et auxochromes classé par intensité croissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaison conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants différents les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propre à chaque molécule [7,8].

<i>Groupements chromophores</i>	<i>Groupements auxochromes</i>
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 (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

Tableau I.1. principaux groupements chromophores et auxochromes, classé par intensité croissante [9 - 12].

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre, cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués :

Résistance à l'abrasion

Stabilité photolytique des couleurs

Résistance à l'oxydation chimique (notamment des détergents) et aux attaques microbiennes.

L'affinité des colorants pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique. Ces caractéristiques propre aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [13].

I.2.2.2. Utilisation et application des colorants

Pour se convaincre de l'importance des matières colorantes, il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés soumis à une opération de coloration. Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants :

- Textiles : 60%
- Papier : 10%
- Matières plastiques et élastomères : 10%
- Cuirs et fourrures : 3%

Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois et la photographie.

I.2.3. Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique plus précisément de la nature des groupements chromophores (classification chimique) et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, ect ...) et de la couleur qui dépend à son tour aux groupements auxochromes (classification tinctoriale).

I.2.3.1. Classification chimique

I.2.3.1.a. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques ont pour chromophore le groupe $-N=N-$. Ce chromophore a été découvert par P. Griess en 1858. Suivant le nombre de chromophore azo rencontrés dans la molécule on distingue les mono-azoïques, les bis-azoïques et les poly-azoïques. Ces colorants sont produits en général par diazotation d'amines aromatiques et par réaction de copulation avec des amines aromatiques ou des phénols. Ces réactions offrent un très grand nombre de possibilités de liaisons entre molécules et cela explique le développement considérable de la classe des colorants azoïque qui comporte plus de 1000 produits commercialisés et représente 50% [14,15] environ de la production mondiale de colorants. Or ces composés organiques cancérigènes sont

réfractaires aux procédés de traitement habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [13].

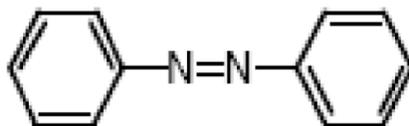


Figure I.1. Structure chimiques des colorants azoïques.

I.2.3.1.b. Les colorants triphénylméthanes

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényles liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes 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.

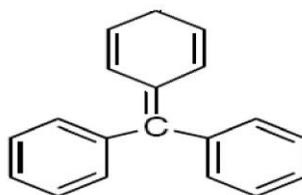


Figure I.2. Structure chimiques des colorants triphénylméthanes

I.2.3.1.c. 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'antracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyesters, acétate et tri-acétate de cellulose.

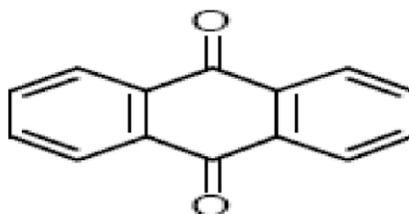


Figure I.3. Structure chimiques des colorants anthraquinoniques

I.2.3.1.d. Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygéné 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 [16,17].

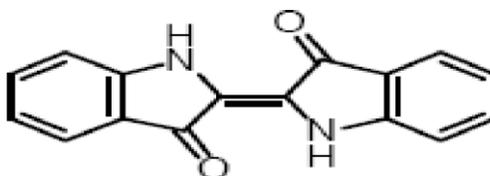


Figure I.4. Structure chimiques des colorants indigoïdes

I.2.3.1.e. Les phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, ect).

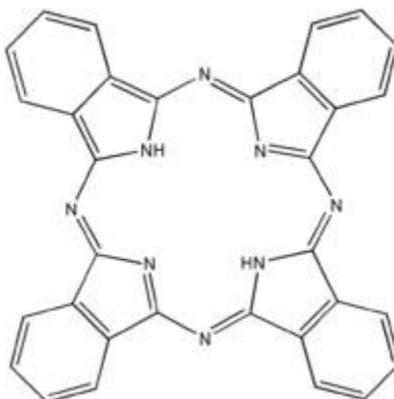


Figure I.5. Structure chimiques des phtalocyanines

I.2.3.1.f. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitées 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).

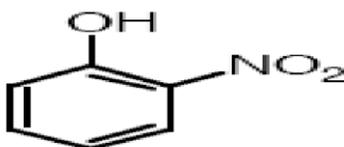


Figure I.6. Structure chimiques des colorants nitrés et nitrosés

I.2.3.1.g. 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 [18,19].

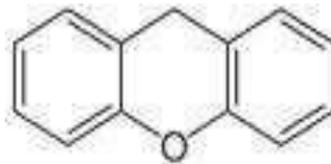


Figure I.7. Structure chimiques des colorants xanthènes

I.2.3.2. Classification tinctoriale

I.2.3.2.a. Colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonâtes ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textile [9,20].

I.2.3.2.b. Colorants basiques ou cationiques

Sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du di et triphénylméthane. Ces colorants ont reçu le nom de colorants cationiques, mais présentent des structures différentes [20,21]. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres.

I.2.3.2.c. Colorants à complexe métallique

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des azoïques et des anthraquinoniques. Ils sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium. Ces sels sont appelés des mordants. Un mordant est donc un composé chimique, habituellement un sel métallique ou un acide, avec lequel traité avant teinture la fibre. Durant le processus de teinture, le complexe insoluble se forme au sein des pores de la fibre, ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre [20].

I.2.3.2.d. Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive de types triaziniques ou vinylsulfones assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres. Ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [19, 22, 23].

I.3. Impacts environnementaux

Plusieurs colorants sont visibles dans l'eau même à des très faibles concentrations ($< 1 \text{ mg.L}^{-1}$). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [24]. Le rejet de ces eaux résiduaires

dans l'écosystème est une source de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

I.4. Normes algériennes

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée d'une réglementation **06-141** sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu hydrique [25]. Le Tableau I.2 précise les limites algériennes de ces rejets.

Tableau I.2. Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles

Paramètre	Unité	Valeurs limites	Tolérance aux valeurs limites anciennes installations
Température	°C	30	35
pH	-	6,5-8,5	6-9
DBO₅	mg.L ⁻¹	150	200
DCO	-	250	300
Matière décantable	-	0,4	0,5
Matière non dissoute	-	30	40
Oxydabilité	-	100	120
Permanganate	-	20	25

1.5. Toxicité des colorants synthétiques

1.5.1. Toxicité des colorants azoïques

Une étude effectuée sur le recouplement des DL avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [3,26]. Or le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobie [27].

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. 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 [27]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontrés que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [29, 20,31].

L'azo benzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme [32] et ils ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines [20]. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique des organismes mammifères incluant l'homme ; pour se transformer en composé amino cancérigène [20,32].

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituant sur le noyau et l'halogène (particulièrement le Cl). Selon aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) l'EPA [32]; l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 µg.L⁻¹ en colorant azoïques dans l'eau potable.

I.5.2. Toxicité des colorants triphénylméthanes

Les composés de la famille des triphénylméthanes sont des composés reconnus comme étant génotoxique pour les cellules bactériennes et mammifères [33,34]. La nature cancérigène des triphénylméthanes se manifeste principalement par leurs métabolites leuco dont les dérivés N-déméthylé sont obtenus par voie bactérienne [35] ou levure [36,37]. Ces composés peuvent subir une activation métabolique semblable à celle observée avec les amines aromatiques, avant de réagir directement sur l'ADN [34]. Or ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes [38]. Par conséquent, le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ.

I.5.3. Pourquoi les rejets textiles sont-ils dangereux ?

I.5.3.a. Les dangers évidents

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

*Sous-oxygénation : Lorsque des charges importantes de matières organiques sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan [39] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

*Couleur, turbidité et odeur : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeur pestilentielle et colorations anormales. Willmott et al. [40] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue 6g.L^{-1} . En dehors de l'aspect inesthétique, les agents par l'œil humain à partir de 510 colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

I.5.3.b. Les dangers à long terme

*La persistance : Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradation biologiques naturelles [4]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique : Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés, Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques. La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants, les substituants halogène augmente plus la persistance des colorants que les groupes alkyles.

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

* Cancer : Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [41]. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [42], leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [43].

* Sous-produits de chloration (SPC) : Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes photogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhane (THM) [44] pouvant atteindre plusieurs centaines de mg.L^{-1} . Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, de poumons, des reins et de la peau chez l'homme [45,46].

1.6. Procédés de traitements des rejets liquides

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 prétraitement (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimique assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay, Buckley, Kurbus et al [47,48] se divisent en trois types :

Physique :

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation et sédimentation) [49],
- Adsorption [50],
- Osmose inverse et filtration,
- Incinération.

Chimique :

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydant tel que NaOH et H_2O_2),
- Réduction ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), - Méthodes de complexations,
- Résine échangeuse d'ions.

Biologique :

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie.

1.7. Bleu de méthylène

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique d'indice CI 52015, sa formule est $C_{16}H_{18}N_3SCl$ et sa masse molaire est de 319.85 mol/g. C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines [51;52]. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne et sa structure chimique représente dans la figure (I.8).

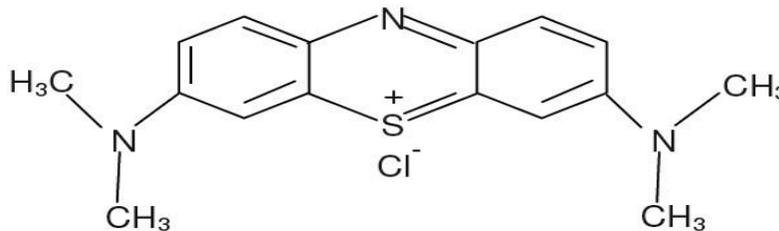


Figure I.8. Structure chimique du bleu de méthylène.

1.8. Conclusion

Cette étude bibliographique montre que les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels, On les retrouve ainsi dans le domaine automobile, chimique, papeterie et plus particulièrement le secteur textile, où toutes les gammes de nuance et de familles chimiques sont représentées. Les affinités entre le textile et les colorants varient selon la structure chimique des colorants et le type de fibres sur lesquelles ils sont appliqués. Il n'est pas rare de constater qu'au cours des processus de teinture, 15 à 20 des colorants, est évacué avec les effluents qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau

sans traitement préalable. Les rejets chargés de colorants posent deux problèmes majeurs, l'un esthétique et l'autre lié à la santé publique. Des études ont montrés que lorsque ces polluants ne sont pas directement mis en cause, ce sont leurs métabolites qui induisent des maladies comme le cancer. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation

totale.

L'objectif principal de cette étude consiste à l'élimination de colorant cationique « Bleu de Méthylène » sur une Argile naturelle et modifiée, particulièrement d'origine Algérienne. De ce fait le chapitre suivant est dédié à une revue bibliographique sur les argiles et les minéraux argileux.

Références Bibliographiques

- [1] MELQUIOT, P; BERTOLINI, G; Atlas & dictionnaires : 1.001 mots et abréviations de l'environnement et du développement durable. Lyon : Ed. RECYCONSULT, 190 p, 2003. [2] Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre (CAR/PP). Prévention de la pollution dans l'Industrie textile dans la région méditerranéenne, 2002.
- [3] RAGHUVANSHI, S. P; SINGH. R; KAUSHIK, C. P. Kinetics study of methylene blue dye bioadsorption on baggase. J. Applie. Ecolo. Environ resear. 2(2), 2004, p. 35-43.
- [4] AY EGÜL, A; AYNUR, Ç; YASEMIN, B; ZÜBEYDE, ÇETIN, A. Removal of methylene blue from aqueous solutions onto Bacillus subtilis: determination of kinetic and equilibrium parameters. J. Desal. Water. Treat. 51, 2013, p. 7596- 7603.
- [5] LUNHONG, A; YOU, Z; JIANG, J. Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillonite / CoFe₂O₄ composite with magnetic separation performance. Desal. 266, 2011, p. 72-77.
- [6] GUIVARCH E, Z. Traitements de polluants organiques en milieu aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de Doctorat, 2004.
- [7] GUILLARD, C; DISDIER, J; HERRMANN, J.M; MONNET, C; DUSSAUD, J; MALATO, S; BLANCO, J. Serie Ponencias, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (Ciemat). Ed (madrid). 2002, p. 59-66.
- [8] DONZE, J.J. Colorants et textiles : techniques de l'ingénieur, traité constantes physicochimique, 1998.
- [9] GUILLARD, C; DISDIER, J; MONNET, C; DUSSAUD, J; MALATO, S; BLANCO, J; MALDONADO, M.I; HERRMANN, J.M. Appli. Catal. B: Environ. 46, 2003, p. 319-332.
- [10] HARRELEKAS, F. Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile. Thèse de Doctorat, 2008.
- [11] CREPY, M.N. Dertamoses professionnelles aux colorants, D.M.T, fiche d'allergologie – dermatologie professionnelle, INRS, 4^e semestre, 2004.

- [12] EL NEMR, A; OLA, A; EL-SIKAILY, A; KHALED, A. Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel. *J. Hazard. Mater.* 161, 102, 2009, p. 102-110.
- [13] CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUEBEC, MA. 315-DCO 1.0, Ministère de l'environnement du Québec, 2003.
- [14] ROBERT, D; PARRA, S; PULGARIN, C; KRZTON, A; J.V. Weber. Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface. *Appl. Surf. Scien.* 167, 2000, p. 51-58.
- [15] GUILLARD, C; LACHHEB, H; HOUAS, A; KSIBI, M; ELALOUI, E; HERRMANN. Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A- Chem.* 158, 2003, p. 27-36.
- [16] AL-QODAH, Z. Adsorption of dyes shale oil ash. *Water. Res.* 34 (17), 2000, p.42954303.
- [17] MEENA, K; MISHRA, G.K; RAI, P.K; RAJAGOPAL, C; NAGAR, P.N. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. *J. Hazard. Mater.* 122, 2005, p. 161–170.
- [18] ATTOUTI, S. Activation de deux algues méditerranéennes par diverses méthodes pour l'élimination de colorants. Thèse de Doctorat en Science, 2013.
- [19] BARKA, N; QOURZAL, S; ASSABBANE, A; NOUNAH, A; AIT-ICHOU, Y. Adsorption of disperse blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxylapatite. *J. Environ. Scien.* 20 (10), 2008, p. 1268-1278.
- [20] RAY-CASTRO, C; LODEIRO, P. Propriétés acide-base de biomasse d'algue, Un modèle reflétant des effets électrostatiques et hétérogénéité chimique. *Entour. Scien. Technol.* 37, 2003, p. 5159-5167.

- [21] MAATHER, F; SAWALHA, R; PERALTA-VIDEA, J; ROMERO-GONZALEZ, J; DUARTE-GARDEA, M; JORGE, L; GARDEA, T. Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*). J. Chem. Thermo. 39, 2007, p. 488–492.
- [22] VIPASIRI, V; SHAOMIN, L; BO, J; CHRIS, W.K.C; CHRIS, S. Adsorption of congo red by three Australian kaolins. J. Appl. Clay. Scien. 43, 2009, p. 465-472.
- [23] VENKAT, S.M; INDRA, D.M; VIMAL, C.S. Dyes and Pigments. 73, 2007, p. 269–278.
- [24] BENGUELLA, B. Valorisation des argiles algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution. Thèse de doctorat, 2009.
- [25] JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE ALGERIENNE NA 26 Décret exécutif n 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.
- [26] OULDMOUMNA, A; REINERT, L; BENDERDOUCHE, N; BESTANI, B; DUCLAUX, L. Characterization and application of three novel biosorbents « *Eucalyptus globulus*, *Cynara cardunculus*, and *Prunus cerasifera* » to dye removal. J. Desal. Water. Treat. 51, 2013, p.3527- 3538.
- [27] NEMCHI, F. Elimination des polluants organiques et inorganiques par des algues marines. Thèse de Doctorat, 2012.
- [28] ERRAIS, E. Réactivité de surface d'argiles naturelles : étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de Doctorat, 2011.
- [29] MENGJIA, Y; SHENGTIAN, W; XIAOHONG, W; LINGLING, Z; TIANHONG, H. Removal of organic dye air and macroporous ZnO/MoO₃/SiO₂ hybrid under room conditions. J. Appl. Surf. Scien. 257, 2011, p. 7913-7919.
- [30] TERMOULE, M. Préparation et Caractérisation d'un Charbon actif à partir de noyaux d'olive pour l'adsorption de substances organiques et inorganiques. Thèse de Doctorat, 2009.
- [31] BOUBARKA, Z; KHENIFI, A; BENDERDOUCHE, N; DERRICHE, Z. Removal of

Supranol Yellow 4GL by adsorption onto Cr-intercalated montmorillonite. *J. Hazard. Mater. B* 133, 2006, p. 154-161.

[32] XIAOYAN, Y; AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. *J. Colloi. Inter. Scien.* 287, 2005, p. 25-34.

[33] YUNUS, . Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. *J. Hazard. Mater. B137*, 2006, P. 1719-1728.

[34] BARKA, N. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation supporté photocatalytique sur TiO₂. Thèse de doctorat, 2008.

[35] AKAR, S.T; UYSAL, R. Untreated clay with high adsorption capacity for effective removal of C.I. Acid Red 88 from aqueous solutions: Batch and dynamic flow mode studies. *J. Chemic. Engin.* 162, 2010, p. 591-598.

[36] DOGAN, M; KARAOGL, M.H; ALKAN, M. Adsorption kinetics of maxilon yellow 4GL and maxilon red GRL dyes on kaolinite. *J. Hazard. Mater.* 165, 2009, p. 1142-1151.

[37] ONAL, Y. Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated Carbon prepared from waste apricot. *J. Hazard. Mater. B137*, 2006, p. 1719–1728.

[38] CARTY, Mc; L.B. Activated charcoal for pesticide deactivation University of Florida Cooperative Extension Service (http://edis.ifas.ufl.edu/Body_WG065). 2002.

[39] SUHAS, P.J.M; CARROT, M.M.L; CARROTT, R. Lignin from natural adsorbent to activated carbon. *Bio .Technol.* 98, 2007, p. 2301-2312.

[40] IOANNIDOU, O; ZABANISTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production. *Rene. Sus. Energy Rev.* 11, 2007, p. 1966-2005.

[41] MARSH, H; RODRIGUEZ-REINOSO, F. Activation Processes (Chemical), Activated Carbon. Elsevier Ltd Oxford. 2006, p. 322–349.

[42] NEMCHI, F; BESTANI, B; BENDERDOUCHE, N; BELHAKEM, M; DE

MINORVAL, L.C. Adsorption of Supranol Yellow 4GL from Aqueous Solution onto Activated Carbons Prepared from Seawater Algae. *Adsorp. Scien. Techno.* 30 (1), 2012, p. 81-95.

[43] REFFAS, A; BERNADET , V; DAVID, B; REINERT, L; BENCHEIKH, L; DUBOIS, M; BATISSE, N; DUCLAUX, L. Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. *J.*

Hazar. Mater. 175, 2010 p. 779–788.

[44] BENADJEMIA, M; MILLIERE, L; REINERT, L; BENDERDOUCHE, N; DUCLAUX,

L. Preparation ,characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid Activated carbons from globe artichoke leaves. Fuel. Process. Techno. 2011, p. 1203–1212.

[45] ALTÉNOR, S. Etudes physico-chimiques d'algues et charbons actifs issus de déchets lignocellulosiques de la Caraïbe et Faisabilité de leur application pour le traitement des eaux. Thèse de doctorat, 2008.

[46] LIANG, Y.Y; L ; ZHANG, M ; JIANG, W; LI, W. Embedding Magnetic Nanoparticles into Polysaccharide-Based Hydrogels for Magnetically Assisted. Bioso. Chem.PhyChem. 8(16), 2007, p. 2367-2372.

[47] BENDERDOUCHE, N; BENSTAALI, N; BELHAKEM, B; ADDOU, M. A Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. Bio. Techno. 99, 2008, p. 8444.

[48] PELEKANI, C; SNOEYINK, V.L. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. Carbon. 38, 2000, p.1423-1436.

[49] BOUALLA, N; SAAD, F. H; HADJ HASSAN, B; DERRICH, Z; BENZIANE, A.

Elimination kinetics of methylene blue dye by an activated sludge. 4 , N ° 120305 : 2012.

[50] AYLA, A; CAVUS, A; BULUT, Y; BAYSAL, B; AYTEKIN, C. Removal of

methylene blue from aqueous solutions onto Bacillus Subtilis : determination of kinetic and equilibrium parameters. Desal. Water. Treat. 51, 2013, p. 7596-7603.

[51] Madani M.A. Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) Sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), Mémoire de Master, Université Mohamed khaidr-Biskra, Juin 2014.

[52] Zhenwang L. Zhenluc L. Jranjan L. The pt dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanisme, 15th word conference on non-destructive testing 15-21 october (2000), rome.

Chapitre II
Les Argiles : Minéralogie, structure et
propriétés physico-chimiques

II.Introduction

Les adsorbants microporeux sont abondamment utilisés dans l'extraction d'espèces chimiques en phase aqueuse à cause de leur excellente capacité d'adsorption, capacité liée à leur grande surface spécifique et au développement de leur porosité. A cet effet, le charbon actif est, le premier matériau adsorbant utilisé à grande échelle. Les argiles, grâce à leur abondance, sont appliquées dans différents problèmes environnementaux.

L'argile est une matière première utilisée depuis la plus haute antiquité. Le mot argile vient du grec "argilos" dérivé de "argos" qui veut dire blanc, ou du latin "argila"; c'est la couleur du matériau utilisé en céramique qui a conduit les anciens à lui donner ce nom.

A l'état de fines particules, les minéraux argileux sont les constituants de nombreuses formations géologiques et des sols particulièrement recherchés pour certains types de cultures. De nos jours, l'utilisation des argiles, notamment celles qui sont riches en SiO_2 et Al_2O_3 , connaît un nouvel essor dans la construction, la céramique industrielle et artisanale, l'industrie pharmaceutique, la poterie et dans divers autres applications.

II.1 Définitions

II.1.1 Les roches argileuses

Les argiles, ou roches argileuses sont un mélange de minéraux et d'impuretés cristallines. Souvent hydratés, de forme lamellaire ou fibreuse. Telles que les argiles sableuses, les argiles calcaires ou marnes, les argiles bitumeuses.

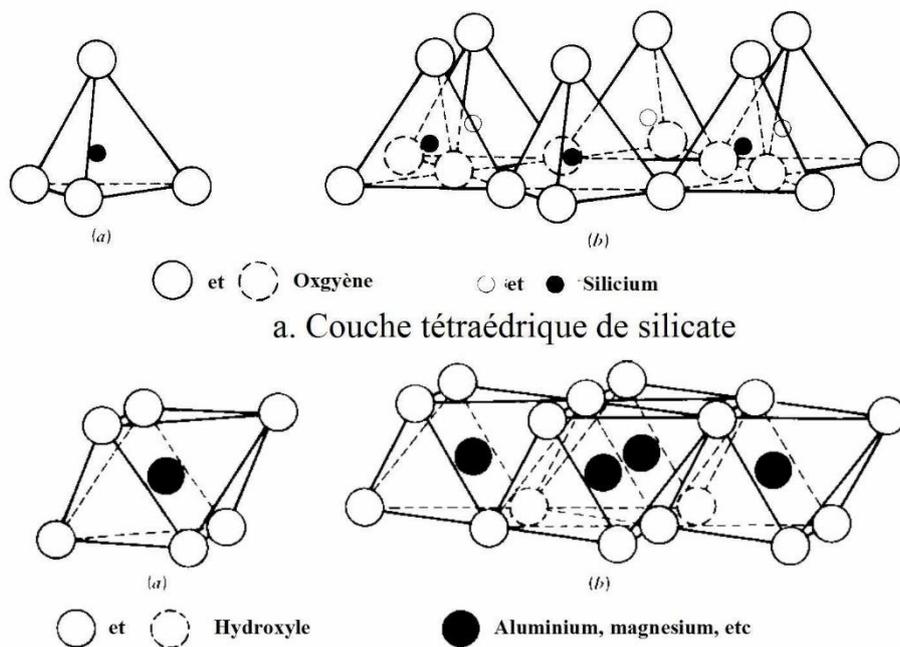
Le terme argile désigne aussi un domaine granulométrique comprenant une proportion élevée des particules minérales (plus de 50%), dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$) [1]. Ces deux critères communiquent au matériau ses propriétés principales : Finesse, fragilité, plasticité, propriétés adsorbant, durcissement au cuisant. Il est donc indispensable de distinguer les constituants que sont les minéraux argileux de leur assemblage que sont les argiles.

II.1.2 Les minéraux argileux

Les argiles sont des aluminosilicates plus ou moins hydratés et la majorité des minéraux argileux appartiennent au groupe des phyllosilicates.

Les minéraux argileux sont formés par l'empilement de feuillets, eux même constitués d'un empilement de couches planes infinies caractérisées par l'équidistance basale d est la somme des épaisseurs du feuillet et de l'inter feuillet et constituées d'unités structurales tétraédriques

et octaédriques reliées par leurs sommets. La structure de base des phyllosilicates comme de tous les silicates est l'ion SiO_4^{4-} , où le silicium est tétra coordonné par rapport à l'oxygène. L'ion aluminium Al^{3+} peut être éventuellement tétra coordonné, jouant ainsi le même rôle que Si^{4+} ; mais il est le plus souvent le centre d'un octaèdre et est alors hexa coordonné [2] figure (II.1). Ce type de structure à très grande surface spécifique associée à des caractéristiques physicochimiques très particulières, explique la capacité des argiles à admettre de nombreux échanges de cations et d'anions dans le réseau ou adsorbés en surface.



b. Arrangement octaédrique de la couche d'hydroxyde d'aluminium ou de magnésium

Figure II.1 : Les deux structures élémentaires des feuillets d'argiles [3]

II.1.3. Argiles et environnement

Dans le domaine environnemental, les argiles ont un rôle important dans divers problèmes environnementaux et leur utilisation augmente significativement (figure II.2):

- 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 Cs^{137} après l'accident de Tchernobyl) ;
- rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols comme un support solide;
- rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges.

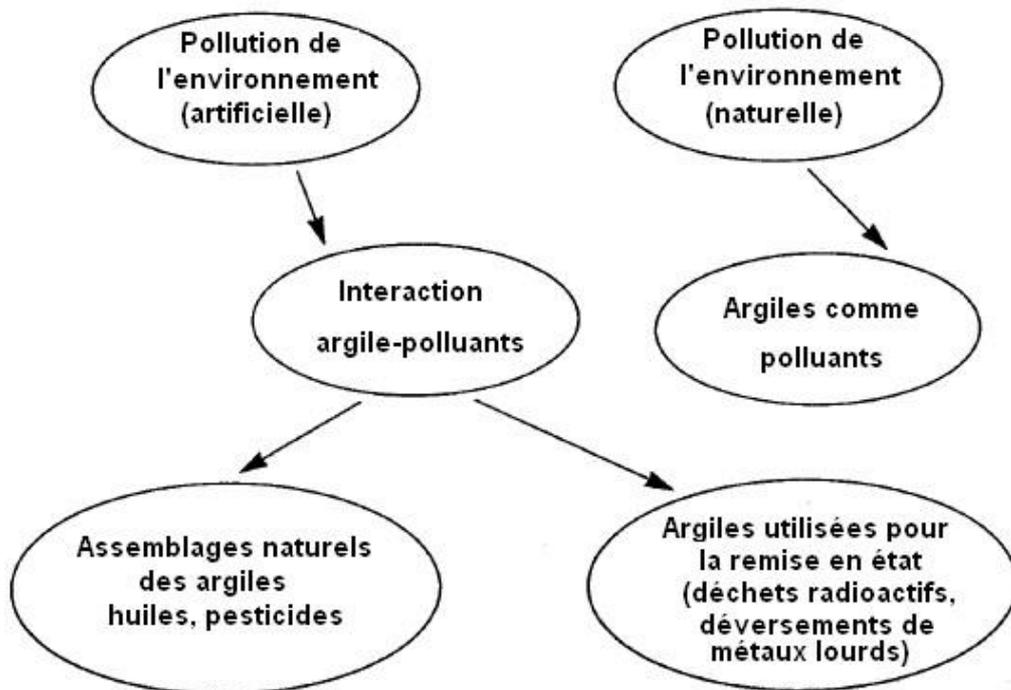


Figure II.2 : Rôle des argiles dans l'environnement.

Suite aux propriétés d'adsorption et d'absorption des argiles et leur capacité à former des complexes organo-minéraux (figure II.3), ils interviennent dans l'élimination des éléments traces dans les eaux naturelles et dans les sols. Ces éléments peuvent être rapidement piégés par la phase particulaire par des colloïdes, mais l'efficacité du processus dépend des propriétés et de la concentration du polluant et de facteurs environnementaux qui affectent les propriétés de surface des colloïdes. L'adsorption de ces éléments est une accumulation d'espèces chimiques à la surface des argiles, tandis que l'absorption est le processus d'incorporation des polluants dans la structure argileuse. La surface argileuse, étant chargée négativement, est neutralisée par des cations positifs venant de la solution en contact, qui constituent la charge diffuse ou couche de Gouy.

S'il s'agit d'une adsorption spécifique, cas où les ions adsorbés sont fortement liés aux argiles, la couche de Gouy devient chargée négativement puisque la couche incorpore des ions. (Figure II.4)

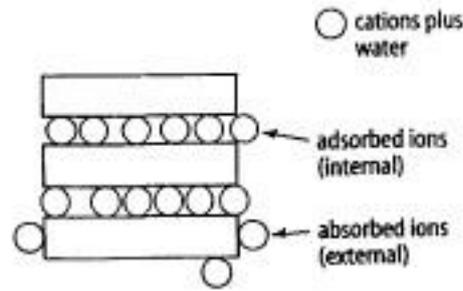


Figure II.3 : Adsorption et absorption.

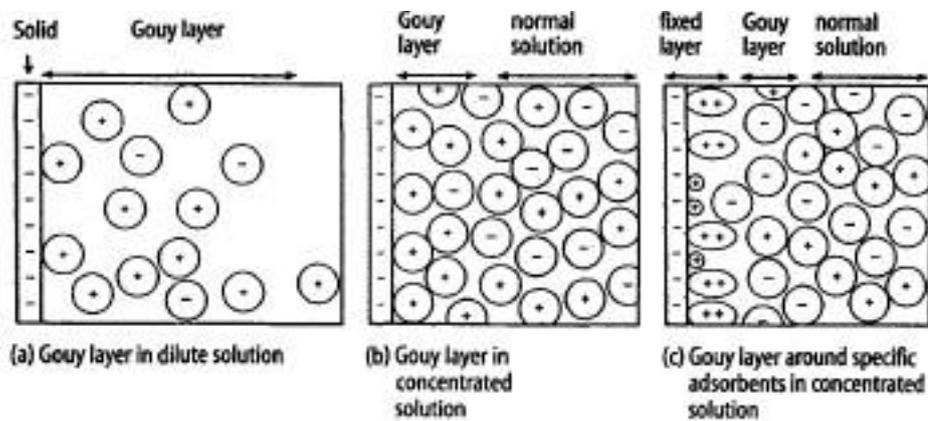


Figure II.4 : Rôle des argiles dans la migration des éléments traces: processus d'adsorption.

La figure II.5 montre que le cation métallique garde sa sphère d'hydratation et n'est pas en contact direct avec la surface de l'argile puisque les molécules d'eau et les groupements hydroxyles ne forment pas de liaisons hydrogènes avec les atomes d'oxygènes de la surface de l'argile. Le cation métallique se rapproche donc de l'argile, la liaison devient plus forte vu la perte de la sphère d'hydratation. La réversibilité du processus dépend d'un cation à un autre (taille, charge, degré d'hydratation) et de la nature du minéral et des conditions environnementales. Les propriétés d'adsorption varient selon la nature de l'argile, en particulier selon la capacité d'échange cationique [4].

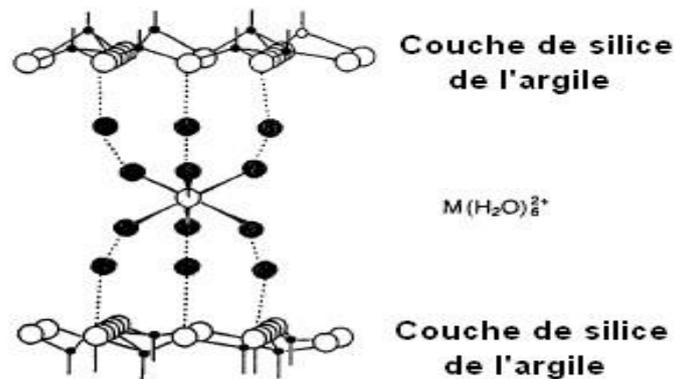


Figure II.5 : Transport des éléments traces par les colloïdes.

II.2 Les mécanismes de genèse des argiles [5]

La genèse des argiles peut être exprimée en trois principaux mécanismes.

II.2.1. La néoformation ou anthigenèse

Les minéraux argileux sont nés par combinaison des ions présents dans les solutions. Ils sont caractéristiques du milieu qui leur a donné naissance.

II.2.2. L'héritage

Les minéraux argileux résultant de la destruction des roches, peuvent soit rester sur place (argiles résiduelles, ex: argiles à silex, argiles de décalcification), soit être transportées sur de longues distances et accumulées dans un autre endroit (ex: argiles des fonds océaniques).

II.2.3. Les transformations

Les minéraux néoformés ou hérités peuvent évoluer pour prendre un nouveau statut en équilibre avec le nouveau milieu. On distingue les transformations par dégradation (soustraction d'ions) et par aggradation (par fixation d'ions supplémentaires) ou par recristallisation. Ces transformations ont lieu aussi bien au cours de l'altération que de la diagenèse.

Les argiles ne se trouvent pas dans les zones profondes de l'écorce terrestre. Ce sont des silicates caractéristiques des zones plus superficielles qui sont en nombre de trois.

- ◆ La zone d'altération météorique qui est celle des altérations et des sols.
- ◆ La zone de sédimentation lacustre ou marine.
- ◆ La zone de diagenèse

II.3 Les grandes familles de minéraux argileux

II.3.1 Classification

Selon les critères suivants, il est possible de distinguer les types de minéraux argileux phylliteux par [6]:

- ◆ Le nombre de couches d'octaèdres et de tétraèdres dans le feuillet élémentaire (une ou deux);
- ◆ L'équidistance entre deux feuillets dans les conditions naturelles;
- ◆ La variabilité de l'équidistance entre deux feuillets sous l'action de traitements variés.

II.3.1.1. Les types de minéraux argileux [7]

Selon le nombre de couches octaédriques (O) et tétraédriques (T), on distingue trois principaux types de minéraux:

les minéraux de type 1:1 (ou T-O) à une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1 Å. A ce type correspond le groupe de la kaolinite; les minéraux de type 2:1 (ou T-O-T) à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å selon le contenu de l'inter feuillet. A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et celui des micas; les minéraux de type 2:1:1 (ou T-O-T-O) à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuillet constitué par une couche d'octaèdres ; l'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å ; à ce type correspond le groupe du chlorite.

La plupart des groupes de minéraux argileux se divisent en deux sous-groupes principaux : les minéraux dioctaédriques et les minéraux trioctaédriques. La distinction entre les deux sousgroupes se fait à partir de la composition des couches d'octaèdres : si les six valences négatives du site octaédrique sont compensées par trois cations divalents tels que Fe^{2+} ou Mg^{2+} , la couche est dite trioctaédrique. Si la compensation est assurée par deux cations trivalents comme Fe^{3+} ou Al^{3+} , on a une structure dioctaédrique. Le tableau (II.1) donne la classification des phyllosilicates.

Tableau II.1 : Classification des phyllosilicates [8].

Type	Groupe	Sous-groupe	Espèces	Formules
1:1	kaolinite	kaolinites	dichite nacrite kaolinite métahalloysite halloysite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $4H_2O$
		serpentine	antigorite	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
	talc	pyrophyllite	pyrophyllite	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
		talc	talc	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
	smectite	smectites dioctaédriques	montmorillonite	$(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$
		smectites trioctaédriques	saponite	$Mg_3(Si_3,67Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$
2:1	Vermiculites	vermiculite dioctaédrique	vermiculite dioctaédrique	$(Al,Fe\dots)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
		vermiculite trioctaédrique	vermiculite	$(Mg,Fe\dots)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
	micas	micas dioctaédrique	muscovite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
		micas trioctaédrique	phlogopite	$KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
2:1:1	chlorite	chlorite trioctaédrique	espèces différentes	$(Mg,Fe\dots)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$

II.3.2 la kaolinite

C'est le minéral le plus abondant de la famille 1:1, souvent associée à d'autres minéraux. La présence de quartz est quasi systématique, provenant des processus géologiques de formation des argiles. Pour les mêmes raisons, on rencontre souvent des impuretés sous forme d'oxydes, de micas et / ou de feldspaths. Les argiles kaolinitiques sont constituées pour l'essentiel, de kaolinite dont le feuillet est toujours neutre, d'une épaisseur de 7,15 Å.

Dans les particules de la kaolinite les feuillets sont empilés de telle sorte que le plan d'oxygène se trouve en face d'hydroxyles du feuillet voisin. Il en résulte l'apparition des liaisons d'hydrogènes, se qui donne une certaine rigidité aux particules de kaolinite.

La composition chimique d'une kaolinite correspondant à la formule structurale théorique $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ est la suivante: SiO_2 : 46,5%; Al_2O_3 : 39,5%; H_2O : 14,0% [9].

La classification des argiles kaolinitiques se fait selon la teneur en Al_2O_3 du matériau calciné.

II.3.3 Les smectites

Les minéraux les plus importants de cette famille sont les montmorillonites, la beidellite, l'hectorite et la saponite.

Ce type de pylosilicates est constitué de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. L'épaisseur totale du feuillet et de l'épaisseur interfeuillet associé est d'environ 14 Å [10]. A pH supérieur à 2 ou 3, les smectites portent une charge négative à la surface, neutralisée par des cations dits compensateurs. La principale origine de cette charge de surface provient de substitutions isomorphiques, résultant du remplacement des cations métalliques du réseau par des cations de la même taille mais de charge inférieure (la plus fréquente est la substitution d' Al^{3+} par Mg^{2+}) (fig II.6). Ces charges entre feuillets sont responsables à 80% de la capacité d'échange cationique (CEC) [11].

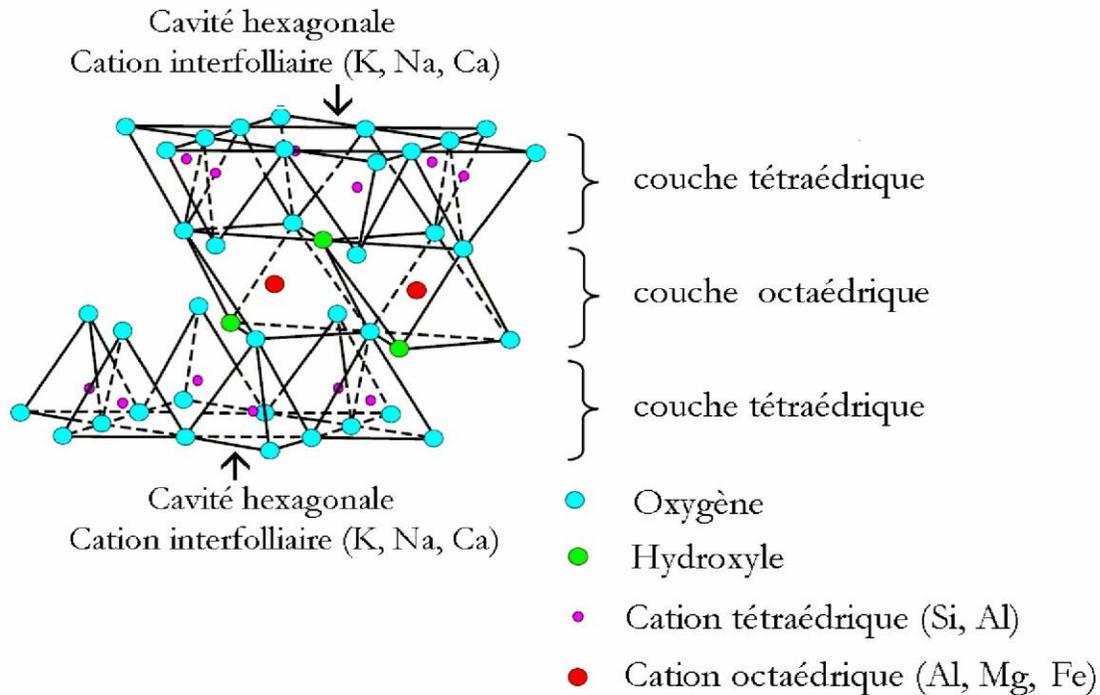


Figure II.6 : Représentation schématique d'un feuillet de smectite [12]

II.4 Les bentonites

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) où la première exploitation de bentonite aurait été découverte en 1890. Cette formation tire son nom de Fort-Benton situé à 650 km environ au Nord de Rock River.

II.4.1 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 [13].

Selon la nature de leur genèse, les bentonites contiennent une variété de minerais en plus de la montmorillonite. Ces minerais peuvent inclure le quartz, le feldspath, la calcite et le gypse. La présence de ces minerais peut affecter la valeur industrielle d'un dépôt, réduisant ou augmentant sa valeur selon l'application. La couleur de la bentonite s'étend du blanc au vert olive léger, à la crème, au jaune, au rouge terreux, au brun. La bentonite se sent et semble grasseux ou cireux.

II.4.2 Les différents types de bentonite

II.4.2.1. 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 [14].

II.4.2.2. Bentonites 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) [15].

II.4.2.3. Bentonites permutées

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

II.4.2.4. Bentonites activées

Bentonites permutées activées par des adjuvants tels que les polymères hydrosolubles

II.4.3 Propriétés et caractéristiques des bentonites

La bentonite présente les propriétés colloïdales fortes et son volume augmente plusieurs fois en entrant en contact avec de l'eau, créant un fluide gélatineux et visqueux

II.4.3.1. Propriété de gonflement

La bentonite présente un taux de gonflement très élevé. Ce phénomène est dû aux faibles énergies de cohésion interfoliaire, permet la pénétration des molécules d'eau entre les feuillets [16]. Il existe deux types de gonflements

- ◆ Gonflement cristallin de la montmorillonite C'est le cas de la bentonite calcique. il permet d'augmenter la distance interfoliaire de 9,6 à 20 Å.
- ◆ Gonflement osmotique C'est le cas de la bentonite sodique. Il est dû à la différence de concentration entre la solution interne (Na^+ dans l'espace interfeuille) et externe, avec une concentration inférieure en Na^+ [17].

II.4.4 Domaine d'utilisation de la bentonite.

Les propriétés spéciales de la bentonite (hydratation, gonflement, absorption d'eau, viscosité, thixotropie) font d'elle un matériel valable pour d'éventail utilisations et applications [18].

- ◆ La bentonite dans des applications de génie civil, est employée traditionnellement comme agent thixotropique, de soutien et de lubrifiant dans des murs.
- ◆ Les propriétés de l'adsorption/absorption de la bentonite sont très utiles pour la purification d'eau usagée. Les directives environnementales communes recommandent les bas sols de perméabilité, qui naturellement devraient contenir la bentonite, en tant qu'un matériel de cachetage dans la construction et de réadaptation des remblais pour assurer la protection des eaux souterraines contre les polluants.
- ◆ Une autre utilisation conventionnelle de bentonite, comme constituant de boue pour le forage de puits d'eau de pétrole.
- ◆ En médecine, la bentonite est employée comme antidote dans l'empoisonnement de métal lourd.
- ◆ Les catalyseurs Chimiques modifiés d'argile trouvent des applications dans une gamme diverse des fonctions où la catalyse acide est un mécanisme principal. de plus et en particulier, ils sont utilisés dans les processus d'alkylation pour produire des additifs de carburant.

II.5. Aspects, structure et composition

La bentonite est une roche tendre, friable, très onctueuse au touché, de teinte blanchâtre, grisâtre ou légèrement teintée de bleu. C'est une terre douée d'un pouvoir gonflant au contact de l'eau. Elle est constituée principalement, par un minéral argileux appelé Montmorillonite, dont la structure reste peu connue, c'est pourquoi diverses hypothèses sont admises, notamment celle d'Hoffmann et de Mc Conald.

-Hypothèse d'Hoffman

D'après Hoffman et ces collaborateurs [19], la montmorillonite est un aluminosilicate, composé d'unités structurales dites << feuillets. Celles-ci sont constituées d'une couche octaédrique (alumino-magnésienne) comprise entre deux couches tétraédriques (siliceoxygène). Certains atomes d'oxygènes sont communs aux couches de tétraèdres et d'octaèdres. Ils occupent une partie des groupements hydroxyles OH (**fig.II.7**).

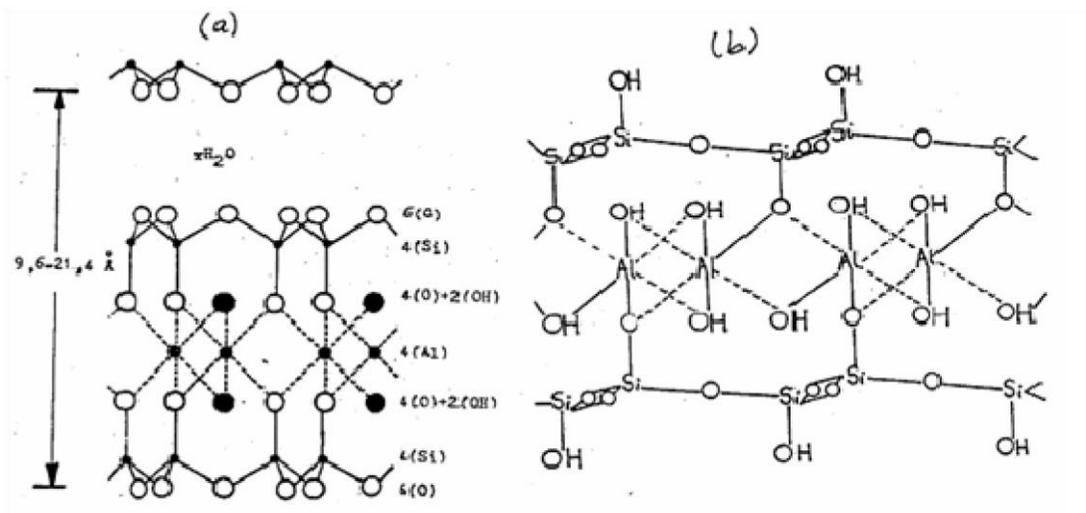


Figure.II.7. Structure de la montmorillonite d'après Hoffmann (a) (b)

- Hypothèse de Mc Conald

Mc Conald [20] a proposé, en s'appuyant sur des recherches basées sur la déshydratation thermique, une structure dans laquelle un nombre d'atomes oxygènes de la couche silice sont remplacés par des groupements OH qui peuvent ou non être groupés en tétraèdres. Le centre de ces derniers demeure vide au lieu d'être occupé par un ion Si ou Al.

-Hypothèse d'Edelmann

Edelmann et ses collaborateurs [19] ont proposé un autre schéma de structure de la montmorillonite où des tétraèdres de silicium dans les deux couches sont orientés dans des directions opposées (fig. 4 (b)).

Les mêmes auteurs, mentionnent que dans certains de ces tétraèdres de silicium, des groupements hydroxyles prennent la place des atomes d'oxygènes.

II.6. Propriétés des minéraux argileux

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille des particules, à la structure en feuillet et à leur charge variable

Les minéraux argileux se caractérisent par cinq propriétés principales :

II.6.1. La capacité d'échange cationique CEC

Un échangeur d'ions peut posséder plusieurs types de sites réactionnels constituant des groupes homogènes (ou quasi-homogènes). Le nombre de sites est déterminé par unité de masse ou de surface du solide. Cette caractéristique est intrinsèquement liée à la nature de l'échangeur [21]. Elle détermine la quantité maximale d'ions de la solution qui peut être adsorbée (effet de saturation) et régule dans une certaine mesure le phénomène de compétition entre les ions pour la neutralisation des sites.

La CEC correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative. En général, on introduit une montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cation, puis on réalise une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution. Cette mesure se fait généralement avec NH₄ ou Ba. Le dosage par microanalyse élémentaire des ions présents dans l'argile après substitution permet de déterminer.

II.6.2. 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 hydratés dans les galeries interfoliaires, des molécules d'eau peuvent pénétrer entre les feuillets et les écarter [21].

II.6.3. Charge des surfaces argileuses

La charge des surfaces argileuses est connue par les travaux de Brindley[22] et Bailey[23]. Cette charge est variable et dépend de la structure du feuillet.

Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre. Sa capacité d'échange cationique est très faible. Les feuillets adhèrent les uns aux autres par l'interaction des forces de Van Der Waals. Pour les Smectites, le feuillet est chargé négativement à cause des substitutions isomorphiques. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée.

Enfin pour l'illite, les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables ce qui donne une capacité d'échange cationique faible.

II.6.4. Surface spécifique des argiles

C'est la surface des feuillets et de celle de leurs bordures, exprimée en m^2 ou cm^2 par gramme d'argile. La mesure de la surface spécifique présente plusieurs difficultés :

- La disposition ou la superposition des feuillets n'est pas uniforme et ordonnée pour estimer théoriquement la surface spécifique.
- L'eau adsorbée par l'argile n'est jamais désorbée en totalité. Sing[24], lors de ses expériences d'adsorption d'azote sur les minéraux argileux, mesure une surface spécifique apparente inférieure à la surface réelle. Cette surface apparente croît à mesure qu'on désorbe l'eau contenue dans l'argile.

Pour Caillère et coll[25], il y a deux types de surfaces qu'on mesure par deux techniques différentes (azote et glycérol ou bleu de méthylène). L'azote présente une faible affinité pour les espaces interfoliaires et mesure par conséquent la surface externe. Le glycérol ou le bleu de méthylène peut au contraire solvater les cations échangeables. On met alors en évidence toutes les surfaces susceptibles d'entrer en contact avec le liquide; c'est la surface totale. La surface interne est calculée par soustraction de la surface externe à la surface totale[26].

II.6.5. Degré d'hydratation

Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau. Cette eau modifie la dimension de l'espace interfoliaire en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes qui constituent ainsi une réserve d'eau facilement échangeable. Les smectites et les vermiculites offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses

II.7. Conclusion:

Dans ce deuxième chapitre, nous avons rapporté une étude bibliographique sur les minéraux argileux, ainsi différents traitements réalisés sur les argiles, en l'occurrence le pontage par des cations métalliques, afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques de ces matériaux, en particulier, l'augmentation de la surface spécifique, du volume poreux, la capacité d'adsorption des polluants minéraux et organiques et l'organisation des feuillets. Dans le chapitre suivant, nous présentons une synthèse bibliographique sur les techniques de dépollution les moins onéreuses et adaptées à ces polluants, notamment l'adsorption.

Références bibliographiques

- [1] Beauchamp J. (1989) Sédimentologie. CRDP Grenoble.
- [2] Caillère, S., S. Hénin and M. Rautureau, "Minéralogie des argiles" Masson, Tomes 1 et 2, 184p et 189p (1982).
- [3] (4) Calvet, R. Le sol, propriétés et fonctions. Tome 1 : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces, Dunod, Paris, 2003.
- [4] Ibn Ghazala M.(2009).« synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds» Thèse de doctorat de l'université de Mohammed V - Agdal Rabat-Maroc.
- [5] Bonneau M. et Souchier B. (1979) - Pédologie. Constituants et propriétés du sol. Masson, Paris.
- [6] Jozja, N., "Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité." Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans (2003).
- [7] Baize D. (2000) - Guide des analyses en pédologie. INRA.
- [8] Duaufour P. (1977) - Pédologie. Pédogénèse et classification. Masson, Paris.
- [9] Pédro, G., "Les minéraux argileux" dans "Pédologie (2 - Constituants et propriétés du sol)". Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris 665p, 47-64 (1994).
- [10] Viallis-Terrisse, H., "Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles.," Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne (2000).
- [11] Luckham, P. F. and S. Rossi, "Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions" Adv. Colloid Interface Sci. 82, 43-92 (1999).
- [12] Grim, R.E., 1968. Clay Mineralogy, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 596 pp.
eds., Clay-Water Interface and its Rheological Implications. The Clay Minerals.
- [13] Katti, D.R., Shanmugasundaram, V., 2001. Influence of swelling on the microstructure of expansive clays, Can. Geotech. J. 38, 175-182.
- [14] Koch D., 2002. Bentonites as a basic material for technical base liners and site encapsulation cutoff walls, Applied Clay Sci. 21, 1-11.
- [15] 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).

- [16] Kozaki, T., A. Fujishima, N. Saito, S. Sato and H. Ohashi, "Effects of dry density and exchangeable cations on the diffusion process of sodium ions in compacted montmorillonite" *Engineering Geology* 81, 246-254 (2005).
- [17] Besq, A., "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 (2000).
- [18] Sigg., Sturmm W., Beha P., *Chimie des milieux aquatiques Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*, Edition Masson, 391p.1992
- [19] J.G. Eddelmann, J.C. Favejee ; On the cristal structure of montmorillonite and hallosite, Ed. Kriste, 102, 417, 1940.
- [20] A. Benedjama, thèse de Magister « Etude des bentonites Algériennes » ENP, Alger. 1982.
- [21] J.Ceyda Bilgic, « Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicate mineral », *Journal of colloid and Interface Science* ; 281, 33-38, 2005.
- [22] Brindley G.W. (1966). Discussion and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates. *Clay and Clay Minerals*, 14, 27-34.
- [23] Bailey S.W., Brindley G.W., Johns W.D., Martin R.T and Ross M. (1971). Summary of national and international recommendations on clay mineral nomenclature. *Clay and Clay Minerals*, 19, 129-132.
- [24] Sing K.S and Gregg J. (1982). *Adsorption, surface area and porosity*. Edition Academy Press, New York.
- [25] Caillère S., Hénin S and Rautureau M. (1982). *Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature Tome I*. Edition Masson.
- [26] Benguella B. (2009). « Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution » Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen-Algérie.

CHAPITRE III
Phénomène d'adsorption

III.1.Introduction

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption C'est un phénomène de surface, à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur.

Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës:(gaz / liquide), (gaz/solide), (liquide/liquide),(liquide/solide), (solide/solide), et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges.

Les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures.

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van der waals [1].

On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption [2], comme montre la (figure III.1).

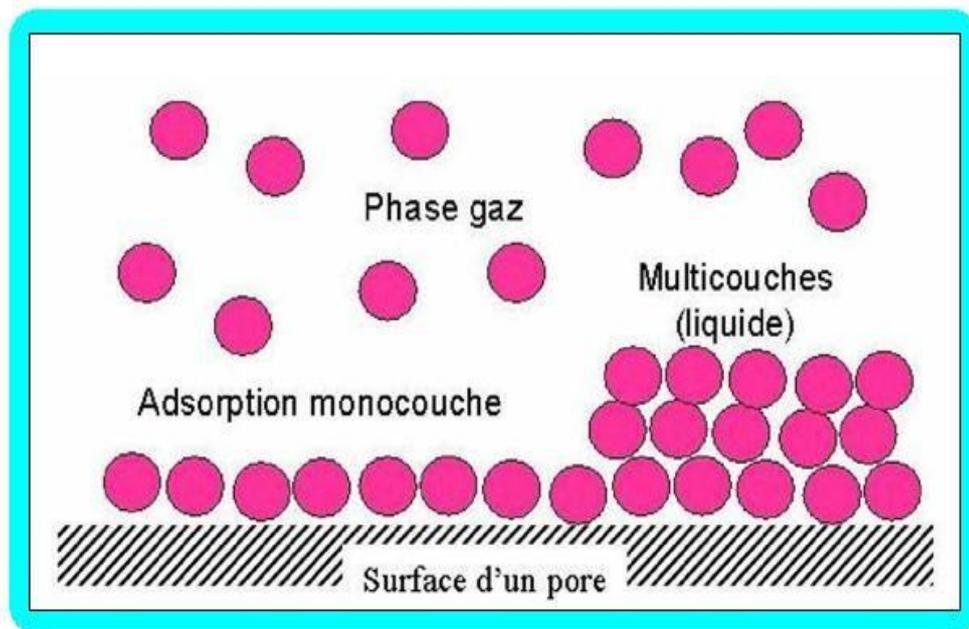


Figure III.1.Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [2].

III.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 20^{ème} siècle les techniques d'adsorption sont développées grâce aux connaissances scientifiques.

Durant la première guerre mondiale, les capacités de purification par le charbon actif ont été mises en évidence dans plusieurs applications [3].

III.3. Définition de l'adsorption

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

- ❖ L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de Concentration à l'interface de deux phases non miscible : (liquide / solide) ou (gaz / sol) On parlera donc de couples (adsorbât / adsorbant) ;
- ❖ L'adsorption par un solide est définie comme étant le phénomène de fixation des molécules d'une phase gazeuse ou liquide, sur la surface de ce solide ;
- ❖ L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre, dans laquelle elle se trouve concentrée à l'interphase [3].
- ❖ L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques [4].
- ❖ De manière générale, l'adsorption est définie comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases [5].

III.4. Nature de l'adsorption

L'adsorption est parfois différenciée en adsorption physique et chimique (Tableau III.1) :

III.4.1. Physisorption

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.

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 [6].
- ✓ Les valeurs d'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 kJ/mol [7].

Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température [8].

III.4.2. 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; 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 [6].

L'enthalpie relative à la chimisorption est plus grande que celle de la physisorption et les valeurs se situent généralement autour de 200 kJ/mol [7].

Tableau III.1. Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [7].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Températures du Processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la Température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

III.5.Mécanismes 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 telle que : C-à-d ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (fig.III.2.) [9].

1- Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.

2- Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

3- Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant [8].

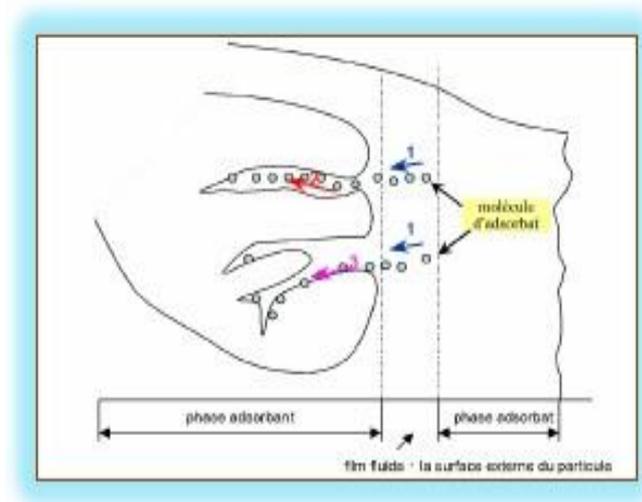


Figure III.2. Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain [9].

III.6. Les facteurs influençant des paramètres d'adsorption

L'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux [8] sont :

Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique et fonctions superficielles;

Les caractéristiques de l'adsorbat : polarité, solubilité et poids moléculaire ;

Les paramètres physico-chimiques du milieu : Température et pH.

III.7. Isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations précieuses sur la surface spécifique et la structure poreuse du solide analysé.

La quantité de gaz retenue par un échantillon donné, dépend de la nature du gaz et du solide, de la température T et de la pression de la vapeur P .

$$N_a = f(P, T, \text{gaz}, \text{solide}) \quad (\text{I-1})$$

N_a : représente le nombre de moles adsorbées.

Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression [10].

$$N_a = f(P, T, \text{gaz}, \text{solide}) \quad (\text{I-2})$$

III.7.1. Classification des isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat – adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Gilles et Coll [11].

III.7.1.1. Isotherme de type I

L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à une formation d'une couche mono moléculaire complète. Cette isotherme est relative à des solides microporeux de diamètre inférieur à 25 \AA [12].

III.7.1.2. Isotherme de type II

C'est la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macropores de diamètre supérieurs à 500 \AA .

III.7.1.3. Isotherme de type III

Cette isotherme est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbat est inférieure à la chaleur de liquéfaction. Cette isotherme est relativement rare, elle indique la formation de couches poly- moléculaires, dès le début de l'adsorption, et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche mono moléculaire.

III.7.1.4. Isotherme de type IV

Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores, avec des diamètres compris entre 15 et 1000 Å. La pente croît à des pressions relatives élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la polycouche démarre quand la monocouche est totalement réalisée.

III.7.1.5. Isotherme de type V

Cette isotherme donne aussi comme l'isotherme de type IV lieu à une hystérésis, elle est similaire à l'isotherme du type III, c'est-à-dire que la polycouche démarre, bien avant que la monocouche ne soit pas totalement réalisée. Ce type d'isotherme est aussi caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores du même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV et V présente à la fin, une pente différente attribuée, à la géométrie des pores [12].

De présents cinq types d'isothermes dans (la figure.III.3).

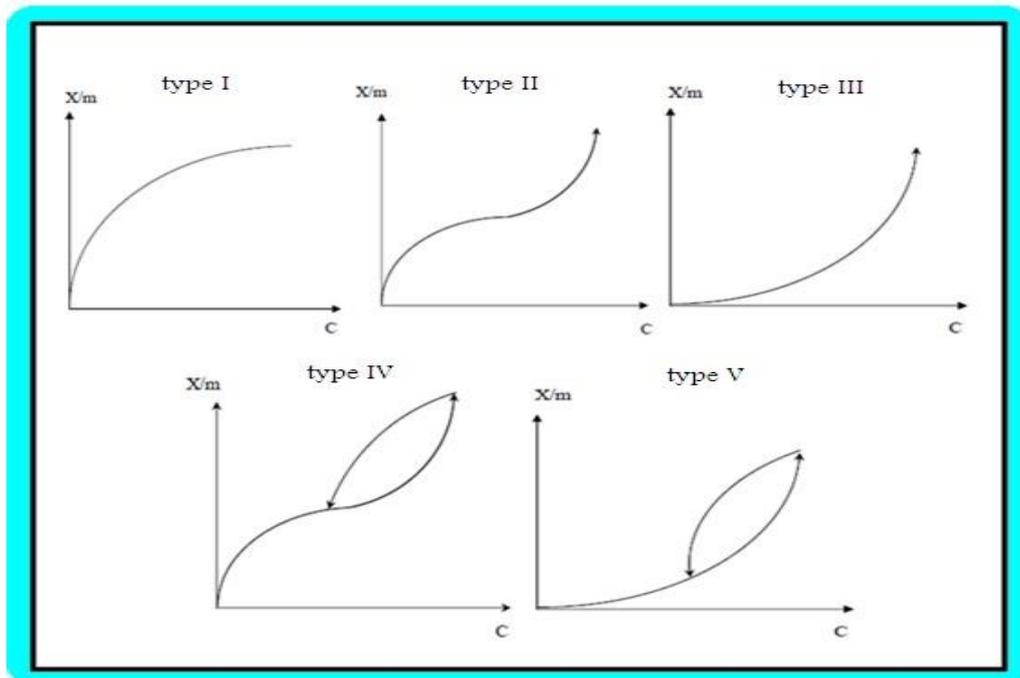


Figure III.3. Les différents types d'isothermes d'adsorption [3].

III.7.2.Modélisation des isothermes d'adsorption

III.7.2.1.Modèle de Langmuir

Langmuir [16] propose le modèle suivant :

$$q_e = q_m \frac{b.C_e}{1+b.C_e} \quad (I-3)$$

La linéarisation de l'équation de Langmuir selon Scatchard [13] donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m.b} \quad (I-4)$$

Où:

b : la constante de Langmuir.

q_m: La capacité maximale d'adsorption.

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, en traçant $\frac{C_e}{q_e}$ en fonction de C_e , une droite de pente $\frac{1}{q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_m.b}$.

Nous avons déterminé les paramètres de Langmuir à savoir q_m et K_L ; et déterminé aussi le facteur de séparation R_L défini par :

$$R_L = \frac{1}{1+c_0k_L} \quad (I-5)$$

Où:

R_L : facteur de séparation (adimensionnel).

K_L : constante de Langmuir (L/mg)

Selon les valeurs de obtenues le procédé d'adsorption est jugé comme :

Non favorable : si $R_L > 1$

Linéaire : si $R_L=1$

Favorable : si $0 < R_L < 1$

Irréversible : si $R_L = 0$

III.7.2.2. Modèle de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [14]. Le modèle de Freundlich se présente sous la forme :

$$q_e = K \cdot c_e^{\frac{1}{n}} \quad (I-6)$$

Où :

q_e: Quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g).

C_e: Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/l).

K et **1/n** : Constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (I-7)$$

En traçant **ln q_e** en fonction de **ln c_e** on obtient une droite de pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonnée à

l'origine **ln K** [14].

III.7.2.3. Isotherme de Temkin

Temkin et Pyzhev considèrent l'effet des interactions entre adsorbat/adsorbat sur l'isotherme d'adsorption, et suggèrent que, a cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption décroît linéairement avec la croissance du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant selon cette formule [15]:

$$q_e = B \ln(A C_e) \quad (I-8)$$

Linéairisée sous la forme :

$$q_e = B \ln A + B \ln c_e \quad (I-9)$$

$$B = RT/bT$$

B : constante de Temkin liée a la chaleur d'adsorption (J/mol),

A : constante de l'isotherme de Temkin (L/g),

R : constante des gaz parfaits (J/mol K),

T : température (K),

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

bT : fonction de la chaleur d'adsorption.

III.7.2.4. Isotherme BET (Brunaue, Emmett, Teller)

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du solide dans le solvant, sous la forme de concentration C_s de saturation.

L'isotherme de **BET** est représentée par l'équation suivante [16]:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K_B \left(\frac{C}{C_0}\right)}{\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \left[1 + (K_B - 1) \frac{C}{C_0}\right]} \quad (I-10)$$

C : concentration au temps t (mg/L).

C_0 : Concentration initiale (mg/L).

q_t : Capacité adsorbée au temps t en (mg/g).

q_m : Capacité de rétention monomoléculaire en (mg/g).

K_B : Constante de B.E.T.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (I-10) en $C/q_e(C_0-C)$ en fonction de C/C_0 permettent de déterminer le K_B et q_m .

$$\frac{C}{q_e (C_0 - C)} = \frac{1}{q_m k_B} + \frac{k_B - 1}{q_m k_B} \left(\frac{C}{C_0} \right) \quad (I-11)$$

III.8. La Cinétique d'adsorption

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support. La détermination des paramètres cinétique doit en plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Le transfert d'un adsorbant de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la figure (III.4), fait intervenir les étapes suivantes [17]:

✚ **1^{ère} étape** : transfert de l'adsorbant de la phase liquide vers la couche limite du film liquide liée à la particule solide (par convection ou diffusion). Etape très rapide.

✚ **2^{ème} étape** : Transfert de l'adsorbant à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant. Etape rapide.

✚ **3^{ème} étape** : Diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant selon deux voies, sous l'influence du gradient de concentration. Etape lente.

3a : Sous l'état adsorbé, par diffusion de surface.

3b : A l'état libre, par diffusion de pore.

✚ **4^{ème} étape** : adsorption dans un micropore. Etape très rapide.

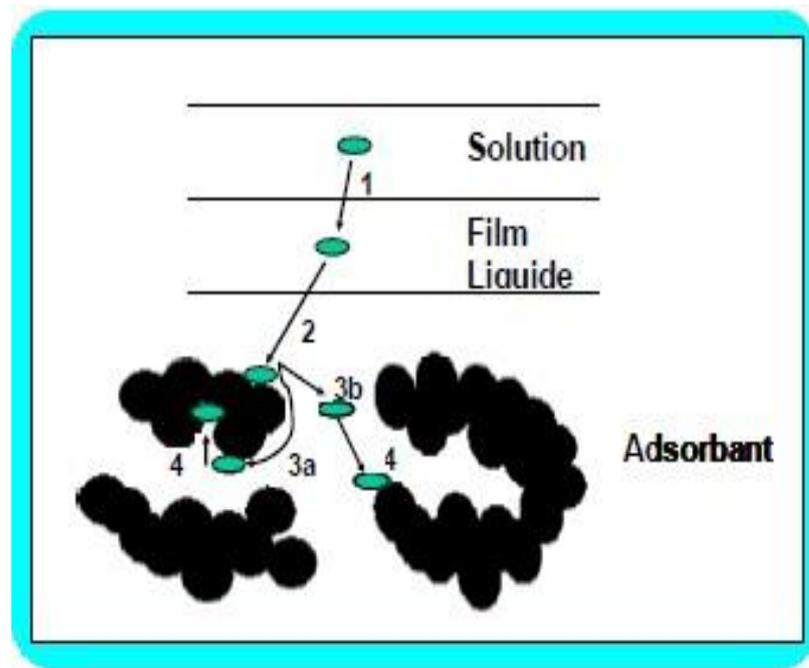


Figure III.4. Les étapes de la cinétique d'adsorption.

Le transfert, lors de l'adsorption ou de la désorption, est principalement dû à une différence de concentration. On peut donc faire varier le taux d'adsorption en faisant varier la concentration de l'adsorbant ou de l'adsorbat. Si le taux de charbon est augmenté dans la matrice, il va adsorber une plus grande quantité de pesticides et de matière organique.

De plus, ce phénomène est influencé par de nombreux facteurs, relatifs aux propriétés physico-chimiques du charbon, de l'adsorbat et des conditions extérieures.

Les phénomènes d'adsorption et de désorption sont instantanés [18].

III.9. Domaine d'application de l'adsorption

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace à l'industrie. En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants [19] :

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

III.10. Les adsorbants

Généralement, les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins, ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange. Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Ce pendant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, atteignant même quelques milliers de ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les alumines activées [20].

De plus, ce phénomène est influencé par de nombreux facteurs qui sont relatifs aux propriétés Physico-chimiques absorbant (charbon), et ainsi que l'adsorbat les conditions extérieures.

III.10.1. Les facteurs d'adsorbat

III.10.2. Les facteurs liés à l'adsorbant

-La granulométrie influence la cinétique d'adsorption ainsi que l'accessibilité aux pores.

-L'indice d'iode est un indicateur global de la capacité d'adsorption vis-à-vis des petites molécules. Il s'agit de la masse de diode (en g) capable de se fixer sur les instaurations de 100g de matière. Plus il est élevé, plus grande sera la capacité du charbon.

III.10.3. Les facteurs liés à l'adsorbat

-La solubilité est inversement proportionnelle à la capacité d'adsorption.

-L'augmentation de la masse moléculaire accroît la capacité d'adsorption. Cependant, si elle devient trop grosse, elle n'a plus accès aux micropores, donc cela va diminuer le nombre de sites possibles de façon conséquente.

-La structure de la molécule influence sa capacité d'adsorption. Plus une molécule se rapproche d'une structure symétrique ou coplanaire, plus elle sera adsorbable. De même pour la répartition des charges de façon homogène, par opposition aux molécules dont la charge est concentrée sur un atome.

III.10.4. Les facteurs extérieurs

-Etant donné que le phénomène d'adsorption est exothermique, l'augmentation de la température entraîne la diminution de la capacité d'adsorption.

-La présence de plusieurs molécules dans une solution va induire une compétition entre celles-ci. En eau naturelle, la compétition est importante entre les micropolluants (concentration maximum de quelques $\mu\text{g/L}$) et la matière organique naturelle (concentration de l'ordre du mg/L). Par conséquent, leur concentration respective désavantage les micropolluants présents dans l'eau. De plus, la matière organique occupe les macropores (plus de 50nm de diamètre) du charbon du fait de leur grande taille. Cette position entraîne la diminution du nombre de sites d'adsorptions accessibles aux plus petites molécules (pesticides). La matrice organique a donc pour effet de diminuer la surface spécifique du charbon [18].

III.11.conclusion

L'adsorption n'est pas une technique récente mais il reste encore beaucoup à comprendre des phénomènes qu'elle met en jeu, et beaucoup à faire pour améliorer ses applications industrielles. La recherche porte aujourd'hui sur le développement d'adsorbants plus performants, l'amélioration des techniques de régénération et la modélisation. L'objectif est de développer des matériaux sélectifs ou présentant simplement de plus grandes surfaces spécifiques tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques.

Références bibliographiques

- [1] Bougdah N. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister, Université 20 Août 55-Skikda, 2007.
- [2] Boulkrah H. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, 2008.
- [3] Daoud T. Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte « La Streptomyces Rimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassan badi, el-harrach -Alger, juin, 2007.
- [4] Chikhi K. Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master Académique, Université Kasdi Merbah -Ouargla, 19/06/2013.
- [5] Khalfaoui A. Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse de Doctorat, Université Mentouri -Constantine, 2012.
- [6] Sedira N. 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, 2012/2013.
- [7] Bouaziz A. Biosorption du nickel par la biomasse Pleurotusmutilus, Ecole Nationale polytechnique, juin, 2009.
- [8] Kanouri R. Labide A. Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, Mémoire master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 2012/2013.
- [9] Cherraye R. Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant), Mémoire Master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 16/06/2012.
- [10] SLASLI M A. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, Thèse de doctorant, Université de Neuchâtel, 3/12/2002.
- [11] Babakhouya N. Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Mémoire de Magister, Université M'hamed Bougara- Boumerdès, 2009-2010.
- [12] CHITOUR C. Physico-chimie des surfaces « l'adsorption gaz-solide et liquidesolide », Tomes 2, office des publications Universitaires, Edition n°4556,09/2013

- [13] Aksas H. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de Doctorat, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, 2012/2013.
- [14] Oubagha N. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou, 15/11/2011.
- [15] Djelloul A. Etudier de modéliser la sorption d'un colorant basique, le bleu de méthylène (BM), Thèse de Magister.
- [16] Lamri N. Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Mémoire de Magister, Université MentouriConstantine, 02/12/2010.
- [17] Bouziane N. Élimination du 2-mercaptopbenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Master, Université Mentouri-Constantine,30/05/2007.
- [18] Schrotter J-C.Daines C. Bozkaya B. Elimination de la matière organique dans les concentras membranaires, Anjou Recherche Chemin de la Digue-BP76, 2008.
- [19] Chouat M. laboubi F. Etude de l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif, Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider-Biskra, Juin 2013.
- [20] Ikhlass M.T. Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est Créteil ICMPE, 22/12/2012.

Partie II
Etude expérimentale

Chapitre IV :
Matériels et Méthodes

IV.1. Introduction

Le but de cette partie est de présenter les techniques analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés.

Nous décrivons en premier lieu, les protocoles expérimentaux utilisés pour la préparation de notre adsorbant sur l'argile naturelle algérienne.

En deuxième lieu, nous présenterons les techniques de caractérisation des solides obtenus ainsi que les conditions expérimentales de ces analyses. Il s'agit de la spectrophotométrie infrarouge, la diffraction des rayons X, microscope électronique à balayage (MEB), la spectrométrie de fluorescence X puis la mesure de la surface spécifique par la méthode de BET.

IV.2. Préparation de l'adsorbant

L'adsorbant utilisé est une bentonite provenant du gisement de Roussel (ville de Maghnia - Algérie). Pour améliorer sa capacité d'adsorption, nous avons fait subir à la bentonite un traitement chimique (purification et sodification).

IV.2.1. Préparation de la montmorillonite sodée

IV.2.1.a. Sédimentation de l'argile

Le procédé de sédimentation consiste à disperser une masse donnée de l'échantillon d'argile brute naturelle notée AB (10g) dans une éprouvette à robinet d'un litre de capacité remplie d'eau distillée. La suspension d'argile est soumise à une forte agitation jusqu'à l'homogénéisation complète de la suspension. Le surnageant est récupéré puis réajusté avec de l'eau distillée, laisser sécher à température ambiante. La poudre récupérée est une argile dont le diamètre est inférieur à 2 μm .

IV.2.1.b. Epuration chimique de l'argile

Cette opération consiste à éliminer les impuretés qui se trouvent dans l'argile comme les matières organiques, les sulfures de fer formés, et les hydroxydes et oxydes d'aluminium.

L'argile obtenue par sédimentation est traitée chimiquement avec HCl (0,5M), et avec de l'eau oxygénée H₂O₂. Après chaque opération, le culot argileux est filtré puis lavé jusqu'à élimination totale des chlorures (test aux nitrates d'argent).

IV.2.1.c. Préparation de l'argile sodée (A-Na)

La saturation par du sodium est effectuée pour assurer une homogénéisation de l'argile. Ceci se fait par échange avec une solution de NaCl (1N) L'opération est répétée jusqu'à ce que le surnageant ne contienne plus de chlorures (test au AgNO₃).

IV.3.Méthodes d'analyses

IV.3.1. Spectroscopie infrarouge

Les spectres d'absorption IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Spectromètre FTIR Impact 4000 de Nicolet sur des échantillons pastillés de l'alumine activée, l'argile et l'hydroxyapatite à l'aide d'une presse dans du bromure de Potassium (KBr) à raison de 2 mg de produit pour 300 mg de KBr. L'enregistrement est réalisé dans le domaine de nombre d'onde compris entre 4000 et 400 cm⁻¹. Cette analyse est effectuée par Eddy PETIT (IEM, Montpellier).

IV.3.2. Diffraction des rayons X

L'étude des échantillons des argile brute et sodée a été réalisée au Centre de Recherche et de Technologie de l'Energie avec un diffractomètre X'PERT Pro Philips Analytical fonctionnant à la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=1,5418$) sous une tension de 45 kV et une intensité de 40 mA. La durée d'exposition est de 10 min ou 30 min. Après traitement, nous avons obtenu des diffractogrammes qui ont été traités par le logiciel X'Pert HighScorePlus. Les spectres des matériaux après adsorption sont enregistrés sur un Diffractomètre **Bruker D5000** à l'IEM de Montpellier.

IV.3.3. Microscope électronique à balayage (MEB)

Cette technique a permis la caractérisation morphologique à l'échelle de quelques micromètres de certaines phases présentes. Le microscope utilisé est de type Hitachi S4500 équipé d'un canon à émission de champ. Les échantillons ont été déposés sur une pastille contenant de la laque d'argent et métallisés à l'or ou au carbone. La tension d'accélération est variable entre 0,5 et 30 kV en fonction de la qualité de l'image obtenue, du grandissement jusqu'à $\times 150000$ et de la résolution de 1,6 nm à 20 kV. L'observation est faite en détection d'électrons secondaires. La caractérisation de la morphologie des matériaux a été réalisée par Didier Cot (IEM, Montpellier).

IV.3.4. La spectroscopie dispersive des rayons X en énergie

La spectroscopie dispersive des rayons X en énergie est une technique de microanalyse qui utilise les rayons X émis par l'échantillon sous l'impact du faisceau d'électrons et permet de déterminer la composition élémentaire du volume irradié.

Le Microscope Electronique à Balayage Hitachi S-4500 est équipé d'un analyseur d'un détecteur EDX Thermofisher permettant l'analyse chimique sur les échantillons à partir de

l'élément Bore. En plus de l'analyse en un point ou de façon globale, des profils de concentration peuvent être réalisés ainsi que des cartographies donnant la répartition d'un élément chimique sur la zone observée. Les conditions d'utilisation sont en général: la tension d'accélération qui est variable entre 0,5 et 30 kV en fonction de la qualité de l'image obtenue, l'agrandissement jusqu'à x 150000 et de la résolution de 1,6 nm à 20 kV. L'observation est faite en détection d'électrons secondaires.

IV.3.5.Mesures texturales (Méthode BET)

La surface spécifique des argiles est estimée par la méthode BET (**Brunauer, Emmett et Teller**).

Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (-195 °C). Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut, en particulier, retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote.

Les mesures texturales sont effectuées à l'aide d'un appareil volumétrique d'adsorption d'azote automatisé de type Micromeritics ASAP 2000, par construction de l'isotherme en 4 points.

Les échantillons (100 mg) sont soumis au préalable à une désorption à pression réduite ($< 10^{-4}$ Torr), à une température comprise entre 160 et 210 °C, (généralement à 200 °C) pendant une durée de 5 heures. Toutes les mesures obtenues sont déterminées à la température de l'azote liquide soit -195 °C. Les mesures ont concerné les matériaux suivants: argile naturelle et argile sodée.

Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement ; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète puis de calculer l'aire de cette couche donc la surface spécifique est de la poudre ou du solide.

Les échantillons analysés sont prétraités sous vide (10^{-4} torr) à 150°C pendant une heure. En général, l'azote à une température voisine de son point d'ébullition (77 K) sous différentes pressions d'équilibre dont la transformée linéaire est :

$$P/V(P^0-P) = 1/CV_M + [(C-1)/V_M C * P/P^0] \quad (1)$$

Avec : P : la pression d'équilibre d'adsorption.

P^0 : la pression de vapeur saturante de l'adsorbat

V : volume de gaz adsorbé par gramme de solide à la pression d'équilibre P.

V_M : volume de gaz nécessaire par gramme de solide pour recouvrir l'adsorbant d'une couche monomoléculaire.

C : constante reliée à l'énergie d'adsorption.

On trace l'isotherme en considérant des valeurs de P/P^0 comprises entre 0,05 et 0,35.

La valeur de la surface S est déterminée en connaissant la surface couverte par la molécule d'azote égale à $16,27 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$.

$$D'où : \quad S = n_M \delta_M \quad (2)$$

Avec n_M : nombre de molécules par gramme de solide nécessaire pour recouvrir sa surface d'une couche mono moléculaire.

N : nombre d'Avogadro.

$$\text{On a donc : } S = (6,022 \cdot 10^{23} \cdot V_M / 22400) \cdot 16,27 \cdot 10^{-20}$$

$$S = 4,35 \cdot V_M \text{ (m}^2\text{/g)}$$

IV.3.6. Spectrophotométrie UV-Visible :

La spectrophotométrie UV-visible est une technique d'analyse quantitative qui permet de mesurer la concentration d'une solution selon le principe d'absorption de la lumière par les molécules ou ions d'un échantillon à chaque longueur d'onde des bandes ultraviolettes et visibles du spectre électromagnétique cette absorption provoque une transition électronique d'un niveau d'énergie

plus bas, état stable (correspondant à une orbitale liante σ ou π ou non liante n) à un niveau d'énergie plus élevée au état excité (celui d'une orbitale anti-liante σ^* ou π^*). On peut schématiser ces transitions comme suit :

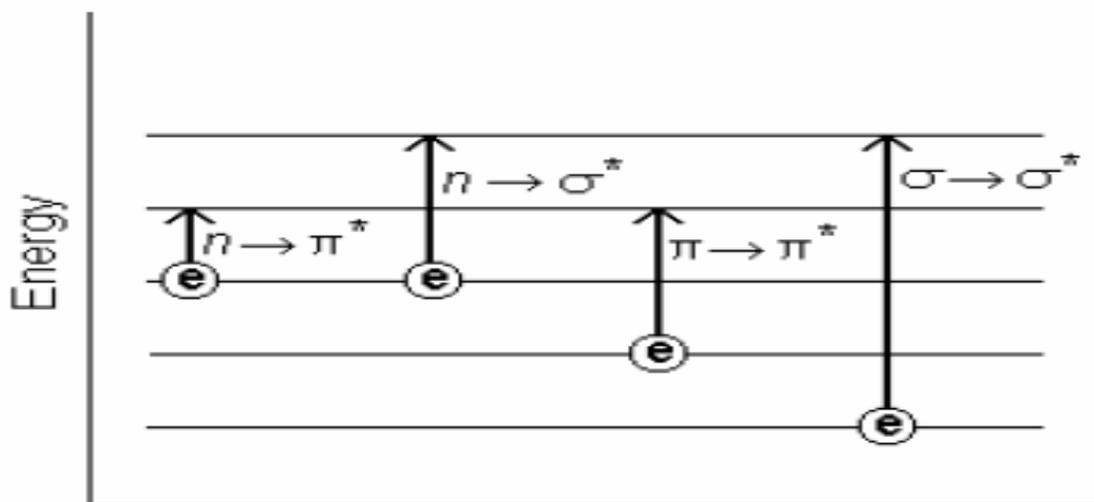


Figure.IV.1.schéma des transitions électroniques en fonction de l'énergie

Lorsque la molécule reçoit un rayonnement ultraviolet (ou visible), et qu'elle peut l'absorber, son énergie interne augmente en tant qu'énergie électronique. Cette dernière étant en effet généralement très supérieure aux énergies de vibration ou de rotation qui relèvent du domaine infrarouge. L'absorption a alors pour effet de faire passer de l'état fondamental à un état excité des électrons σ ou assurant les liaisons à l'intérieur de la molécule [1,5].

En effectuant un balayage d'un échantillon étudié à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (de 200 à 800nm) ce dernier indique l'absorbance à la longueur d'onde spécifique à cet échantillon ensuite la concentration pourra être déterminée à partir de la courbe d'étalonnage qui suit l'équation de Beer-Lambert : $A(\lambda) = \log (I_0/I) = \epsilon.l.C$

Avec

- $A(\lambda)$: Absorbance.
- ϵ : Coefficient d'extinction molaire [$\text{mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$].
- l : épaisseur de la cuve [cm].
- I_0 : intensité incidente.
- I : Intensité transmise.

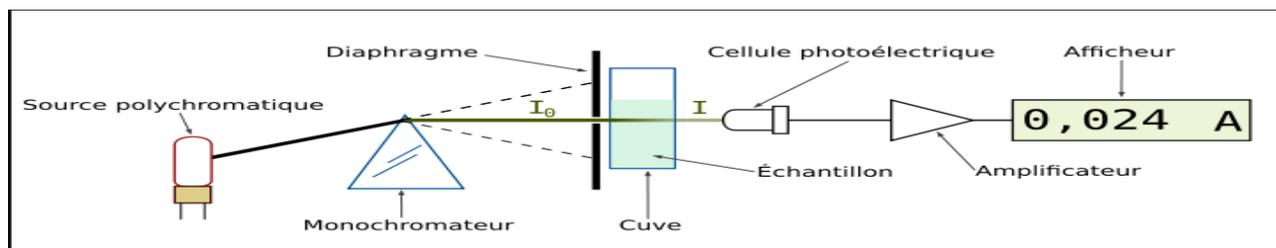


Figure.IV.2.principe du spectrophotomètre UV-Visible.

Dans le cadre de ce travail l'analyse effectuée était quantitative au domaine de l'UV (200 à 400nm) avec un spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU UVmini-1240.



Figure.IV.3.spectrophotomètre UV-Visible.

Chapitre V
Caractérisation Des Adsorbants : Résultats
et Interprétations.

V.Introduction

Le choix d'un adsorbant dépend de beaucoup de critères à commencer par sa capacité d'adsorption, le degré de sélectivité souhaité, la propriété mécanique et thermique, et bien sur le prix de l'adsorbant constitue aussi l'un des principaux critères (L'abondance). L'argile que nous avons utilisée est une bentonite riche en montmorillonite; elle provient du gisement de Roussel (Maghnia). Afin d'améliorer ses performances, l'argile a subi des traitements chimique et physique [1]; et pour bien augmenter son affinité pour les produits organiques, la montmorillonite a été modifiée avec une sédimentation. Le choix de ces modes de modification nous a été dicté par des résultats de travaux antérieurs qui laissent prévoir un accroissement considérable de la capacité d'adsorption de la montmorillonite [2].

Dans ce chapitre, nous allons exposer et discuter les résultats obtenus sur les caractérisations des adsorbants synthétisés à base de bentonite

V.1.Méthodes d'analyses et de caractérisation

V.1.1.Paramètres de l'argile

Tableau.V.1.Quelques paramètres de l'argile[3]

Paramètres	Perte au feu (%)	Humidité (%)	Densité	Indice de gonflement (%)	Colloïdalité (%)	pH
Valeurs	8,4	6,15	3,68	1,71	24	10,61

Le taux d'humidité explique le caractère hygroscopique de la bentonite. Il correspond à l'eau libre d'hydratation entre les feuillets de silicates, qui s'évapore à partir de 100°C.

Le pH du surnageant est basique qui due aux sels solubles comme les carbonates et bicarbonates alcalins, qui rentre dans la composition de la bentonite.

La colloïdalité est assez importante causé probablement à une forte ionisation des particules de notre argile.

V.1.2. Analyse chimique de l'argile

Les résultats de l'analyse chimique de l'échantillon de bentonite, sont donnés par le tableau.

Tableau. V. 2. Résultats de l'analyse chimique d'un échantillon de l'argile [4].

Composés	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Bentonite brute (% massique)	65,20	14,10	2,30	2,20	1,35	1,15	0,80	0,20
Bentonite traitée (% massique)	68,80	15,7	1,21	2,08	0,58	2,13	1,09	0,14

On remarque que les constituants prédominants sont: la silice et l'alumine. La valeur du rapport SiO₂ /Al₂O₃ est égale à 3.41. Cela s'explique par la forte teneur en silice libre. Certains auteurs présentent ce rapport comme étant le degré de pureté d'une bentonite en son contenu de montmorillonite, notamment lorsque sa valeur varie entre 2 et 5.5 [5]. Au vu de la prépondérance du pourcentage de sodium sur celui du calcium, ceci suggère que cette argile est de type sodique. On remarque que les constituants prédominants sont: la silice et l'alumine. Les valeurs du rapport SiO₂ /Al₂O₃ sont égale à 4,62 et 4,38. Cela s'explique par la forte teneur en silice libre. Certains auteurs présentent ce rapport comme étant le degré de pureté d'une bentonite en son contenu de montmorillonite, notamment lorsque sa valeur varie entre 2 et 5,5 [6]. La teneur en sodium augmente et celle de calcium diminue, comparativement à la bentonite brute. Cela peut être dû à l'échange cationique du calcium par le sodium après le lavage par NaCl.

V.2. Interprétation des résultats:

V.2.1. Caractérisation des matériaux argileux :

V.2.1.1. Examen par Spectroscopie infrarouge :

Nous préparons le mélange de poudre à analyser en le broyant finement avec du KBr (2 mg de la poudre avec 98 mg de KBr). La pastille est préparée en comprimant le mélange dans une matrice en acier.

L'examen des spectres IRTF des échantillons d'argile brute et argile sodé: ANC et ANa respectivement (Figure.V.1) laisse apparaître les bandes d'absorption des groupements hydroxyles OH, de la liaison Si-O et celle de M-OH avec (M= Al, Mg, Fe). La comparaison des spectres

obtenus avec ceux de la littérature révèle des similitudes, ce qui nous a permis facilement l'attribution des fréquences de vibrations observées.

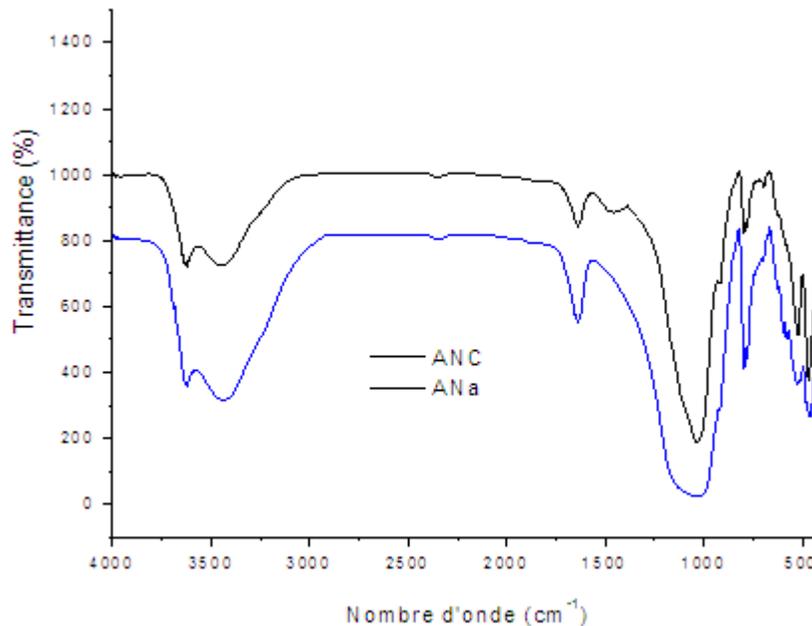


Figure.V.2.Spectre Infrarouge de l'argile brute et sodée [7].

Nous préparons le mélange de poudre à analyser en le broyant finement avec du KBr (2 mg de la poudre avec 98 mg de KBr). La pastille est préparée en comprimant le mélange dans une matrice en acier.

L'examen des spectres IRTF des échantillons d'argile brute et sodé : ANC et ANa respectivement, figure.V.1, laisse apparaître les bandes d'absorption des groupements hydroxyles OH, de la liaison Si-O et celle de M-OH avec (M= Al, Mg, Fe). La comparaison des spectres obtenus avec ceux de la littérature [8] révèle des similitudes, ce qui nous a permis facilement l'attribution des fréquences de vibrations observées.

Groupement OH :

Les spectres montrent deux bandes d'absorption entre 3200 et 3750 cm^{-1} ainsi qu'entre 1600 et 1700 cm^{-1} .

-Les bandes d'absorption situées dans l'intervalle 3200-3750 cm^{-1} , avec un pic intense à 3630 et 3657 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite, correspondent aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique.

-La bande d'absorption qui s'étale entre 1600-1700 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.

Liaison Si-O :

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'absorption suivantes :

-La bande intense située entre 900-1200 cm^{-1} et centrée vers 1040 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O. Dans l'argile purifiée (ANa), elle est située vers 1030 cm^{-1} entre 1115 et 1020 cm^{-1} .

-Les bandes situées à 400 et 600 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons SiOAl, SiOMg et Si-O-Fe.

Liaisons M-OH (M= Al, Mg, Fe)

-Des bandes caractéristiques des vibrations de déformation Al-OH apparaissent entre 775 et 800 cm^{-1} .

-Le partage du groupement OH entre les atomes Fe et Al en position octaédrique peut déplacer les vibrations Al-OH vers les basses fréquences aux environs de 797, 778 et 695 cm^{-1} . Ainsi, les vibrations Mg-O et Mg-OH (confondues avec celle de SiO) sont localisées respectivement à 515, 396 et 372 cm^{-1} .

La comparaison des spectres IRTF, figure.V.1, de l'argile brute et sodée, laisse apparaître la disparition de certaines bandes d'absorption du spectre de l'argile brute principalement la bande située à 1460 cm^{-1} caractéristique des carbonates, suite à la disparition des impuretés. En outre, nous constatons un déplacement des bandes fines de vibration d'élongation des groupements OH situées à 3625 cm^{-1} et un massif centré à 3430 cm^{-1} vers 3632 cm^{-1} et 3465 cm^{-1} respectivement. Les spectres révèlent en outre un glissement de la bande de valence des groupements OH centrés vers 1636 cm^{-1} à 1632 cm^{-1} [8]. Un affinement de la bande de déformation localisée vers 1062 cm^{-1} est observé, aussi, montrant la disparition de la quasi-totalité des groupements OH et molécules d' H_2O à savoir : l'eau de constitution, l'eau adsorbée et l'eau interstitielle.

V.2.1.2. Diffraction RX

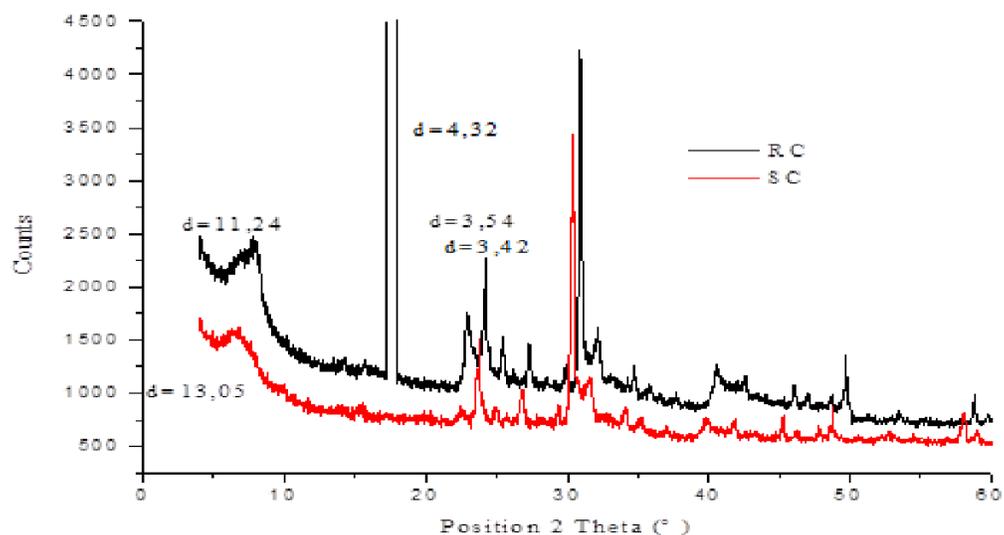


Figure.V.2.diffraction RX [8]

Tableau.V.3.Caractérisation de l'argile brute par RX [8]

Angle 2θ (°)	Distance (Å)	Plan (hkl)	Phases
7,00	12,61	(001)	Montmorillonite
12,48	7,08	(002)	Montmorillonite
19,99	4,43	(110), (020)	Montmorillonite
20,5	4,32	N.I	Quartz
25,08	3,54	(003)	Illite
26,00	3,42	N.I	Cristobalite
28,5	3,12	N.I	Calcite
35,41	2,53	(200)	Montmorillonite
36,00	2,45	(131)	Illite

Tableau.V.4.Caractérisation de l'argile purifiée par RX [8]

<i>Angle 2θ (°)</i>	<i>Distance (Å)</i>	<i>Plan (hkl)</i>	<i>Phases</i>
5,68	15,52	(001)	Montmorillonite
19,78	4,48	(110), (020)	Montmorillonite
25,61	3,47	(003)	Illite
35,13	2,55	(200)	Montmorillonite
36,00	2,13	(131)	Illite

D'après les résultats reportés dans les tableaux, nous remarquons que les impuretés tels que le quartz, la calcite et la cristobalite sont éliminées en grande partie lors de la purification.

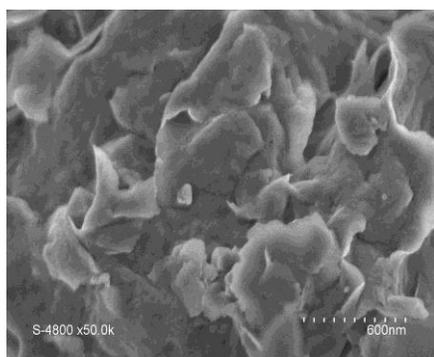
L'examen de ces spectres confirme la bonne purification de l'argile puisque l'on remarque :

- une intensification des raies d'ordre (001) localisées à $2\theta = 5,7$ et 29° relatives à la montmorillonite.
- une disparition ou l'atténuation de certaines raies relatives aux impuretés cristallines, particulièrement celle du quartz située à $2\theta = 26.8^\circ$.
- apparition de nouvelles raies masquées initialement par ces impuretés surtout vers $2\theta = 15$ et 17° . [8]

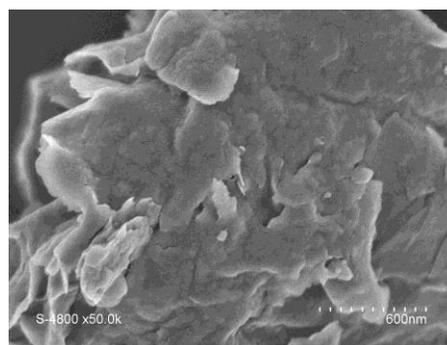
V.2.1.3.Examen par la Microscopie Electronique à Balayage

Afin de mieux voir la microstructure des matériaux avant et après l'adsorption, nous avons procédé à leur analyse par microscopie électronique à balayage. [8]

-Pour l'argile brute ANC et sodée ANa, l'échantillon présente la morphologie de type rose des sables habituellement observée dans le cas de la montmorillonite naturelle. L'observation de la montmorillonite par microscopie électronique à balayage met en évidence des particules de tailles très variables de 0,5 à 10 μm de diamètre, le plus souvent rassemblées en agrégat. [8]



ANC [8]



ANa [8]

Figure.V.3.vue sur MEB des argiles brute et sodée.

V.2.1.4.Examen par la Spectroscopie de rayons X dispersive en énergie (EDS) :

L'analyse est dispersive en énergie des rayons X des éléments présents dans des solides de la montmorillonite brute et sodée. L'analyse quantitative permet de déterminer et analyser leur composition face aux erreurs expérimentales. Les résultats de cette analyse sont regroupés dans les 3 tableaux.

Avec l'argile brute et sodée nous notons aussi que les composants de l'argile par ordre d'abondance sont O, Si, Al, K, Na, Fe, Mg, Ca et Cl. Les tableaux montrent en outre que la valeur de l'abondance de Na de l'argile sodée est supérieure à celle de l'argile brute, ceci est dû à la bonne purification par NaCl.[8]

Tableau.V.5.Analyse chimique de l'argile brute[8]

<i>Etat naturel</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Cl</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Fe</i>
Composition chimique (% P)	3.33	57.52	1.85	1	6.83	24.72	0.16	2.52	0.36	1.70

Tableau.V.6.Analyse chimique de l'argile sodée[8]

<i>Etat naturel</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Cl</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Fe</i>
Composition chimique (% P)	3.96	60.62	2.8	1.60	9.18	18.96	0.17	1.04	0.58	1.09

Full scale counts: 3877

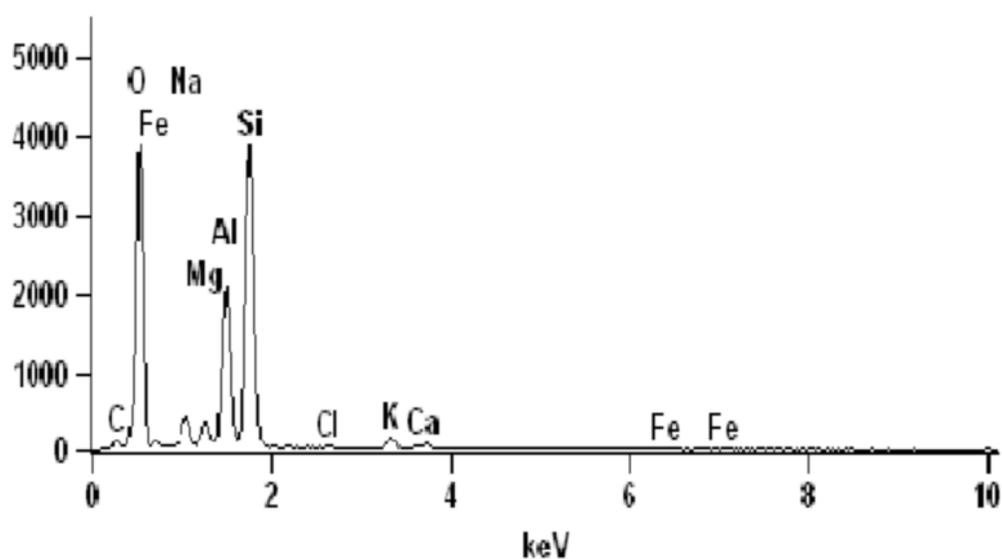


Figure.V.4.Spectre d'EDS de la Montmorillonite brute.[8]

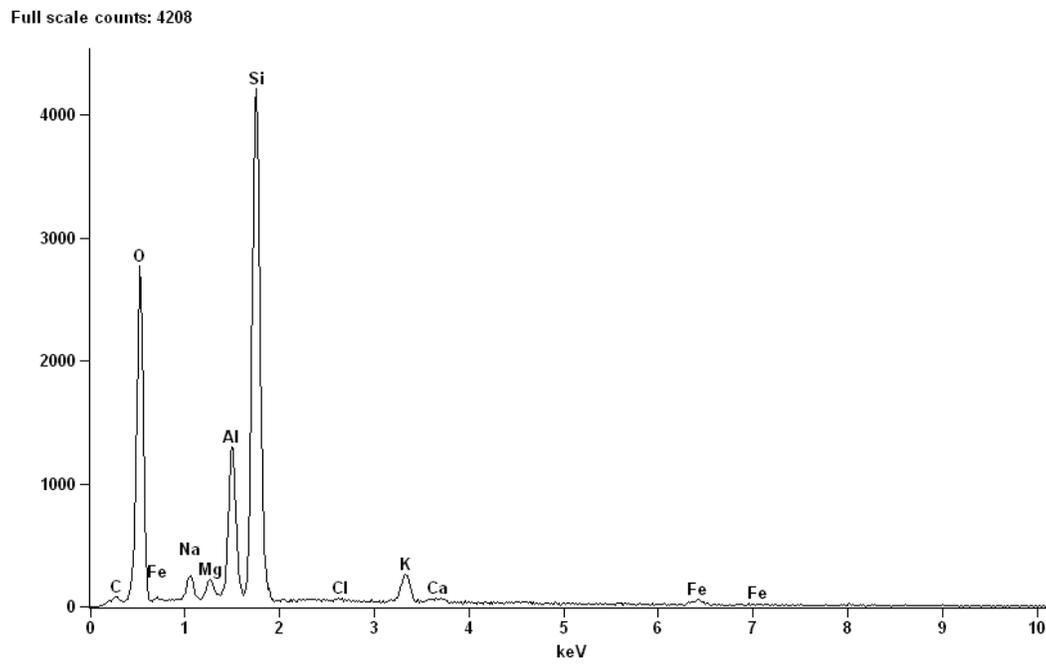


Figure.V.5.Spectre d'EDS de la Montmorillonite sodée [8]

Références Bibliographiques

- [1] Caillère S., Henin S. et Rautureau M., « minéralogie des argiles : Classification et Nomenclature (Tome 1) », Ed. Masson, pp. 9, 107 et 114, Paris, 1982.
- [2] AIPEA(association internationale pour l'étude des Argiles),newsletter n°32,february 1996.
- [3] Boucher ,meunier Aer sardinier p, « Minéraux argileux : structure cristalline,identification par diffraction de rayon X ,BULLETIN Elf Exploration production,memoires23 , p.136.pau.2000.
- [4] Caillère S., Henin S. et Rautureau M., « minéralogie des argiles : structure et propriétés physico-chimiques (Tome1) », Ed. Masson, p. 184, Paris, 1982.
- [5] Deng Y., White G.N. et Dixon J.B., « effect of structural stress on the intercalation rate of Kaolinite », Journal of colloid and interface science, Vol. 250, pp. 379-393, 2002
- [6] Jianfeng, M; Lizhong, Z. Simultaneous sorption of phosphate and phenanthrene to inorgano-organobentonite from water. J. Hazard. Mater. 136,2006, P. 982-988.
- [7] mailot G., « geologie des argiles : Altérations, Sédimentologie, géochimie », Masson et Cie, p. 35 Paris, 1964
- [8] A.Ramdani « reduction de la salinite des eaux saumates sahariennes par retention d'ions fluorures sur des materiaux naturels actives : comparaison avec les procedes membranaires »,thèse de doctorat

Chapitre VI

Tests de sorption du Bleu de Méthylène sur les différents types d'argiles : résultats et discussions.

VI.1.Introduction

Comme mentionné auparavant, l'élimination des colorants présents dans les effluents industriels peut avoir lieu par différents mécanismes tels que la précipitation, floculation et coagulation, l'échange d'ions et l'adsorption qui est considérée dans le présent travail pour la dépollution des eaux usées.

Notre objectif dans cette partie consiste à déterminer les caractéristiques du système adsorbant/adsorbat (Argile/Colorant). Nous avons choisi pour ce but, le Bleu de Méthylène qui est une molécule référence des polluants de taille moyenne de part, le nombre important d'étude de son adsorption sur les solides et son usage pour caractériser les matières adsorbantes [1] et pour déterminer la surface spécifique[2].

L'élimination des colorants organiques en particulier le Bleu de Méthylène (B.M) par des argiles à été étudié par plusieurs auteurs [3,4]. Ils ont montré que les argiles présentent une affinité d'adsorption vis-à-vis des formes hétéroaromatiques cationiques

L'adsorption du BM a été utilisée récemment pour la détermination des surfaces spécifiques des smectites et des zéolites [5].

VI.2.Application à l'adsorption

Cette partie présente l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène choisi comme polluant à partir d'une solution synthétisée, sur les bentonites : brute (AB) sodée (A-Na)

Le but de notre étude consiste à déterminer certains paramètres influençant l'adsorption tels que : temps de contact, pH, température et masse d'adsorbant sur la rétention de BM sur les argiles : brute et sodée.

VI.2.1. Adsorbant

Bleu de Méthylène ou chlorure de méthylthionium est un composé organique dont la formule chimique est bis-(diméthylamino)-3,7 phenazathionium chlorure (Figure VI.1) ; il est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool [2].

Le Bleu de Méthylène, colorant cationique, c'est une molécule organique appartenant à la famille des xanthines [2]. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif de polluants organique de taille moyenne d'une part, d'autre part pour le nombre important d'étude de son adsorption sur les solides et son usage pour caractériser les matières adsorbantes et pour déterminer la surface spécifique. L'adsorption du BM est utilisée depuis longtemps en vue d'évaluer les performances du charbon actif avant son emploi dans une installation d'épuration des eaux [5].

Formule brute $C_{16}H_{18}ClN_3S$

Masse molaire : 319.86 g/mole

Solubilité : 50g/L eau à 20°C ; 10g/L éthanol à 20°C

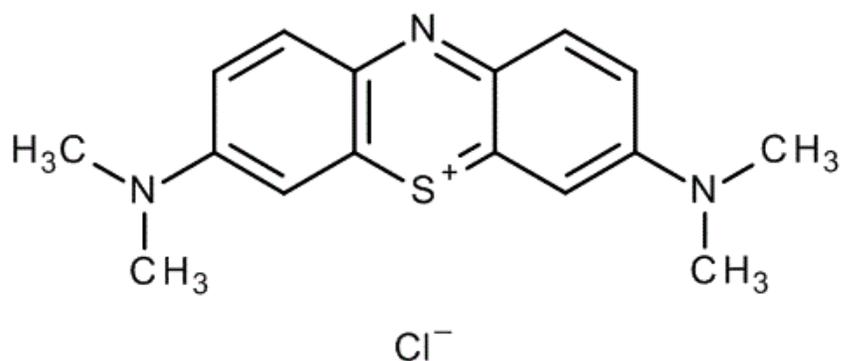


Figure VI.1. Structure moléculaire du Bleu de Méthylène

VI.2.2.Méthode d'analyse (balayage)

La détermination de la concentration du colorant est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log (I_0 / I) = \epsilon.l.c \quad \text{VI.1}$$

Avec :

A : Absorbance

ξ : Coefficient d'extinction spécifique du soluté (L.mol⁻¹.cm⁻¹)

L : Epaisseur de la cellule optique (cm)

C : La concentration du soluté (mol.L⁻¹)

La longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max}) a été obtenue par balayage des entre 400 et 750nm ; Elle est obtenue à 664nm.

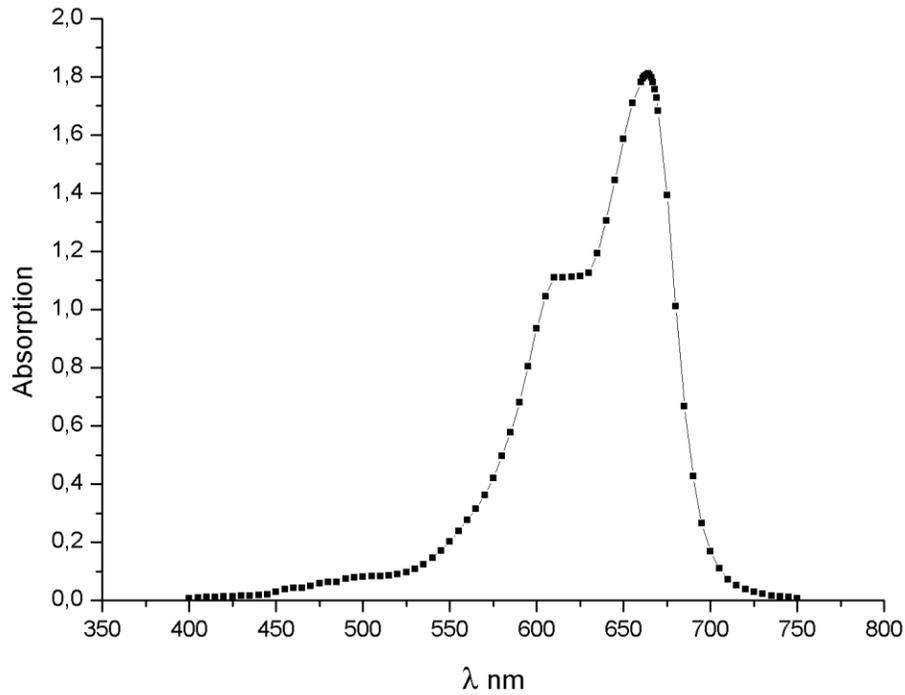


Figure VI.2. Courbe de balayage du Bleu de Méthylène.

L'étalonnage a été réalisé avec des concentrations variant de 0 à 45 mg/L, La courbe d'étalonnage du B.M est donnée par la courbe de ma Figure VI.3.

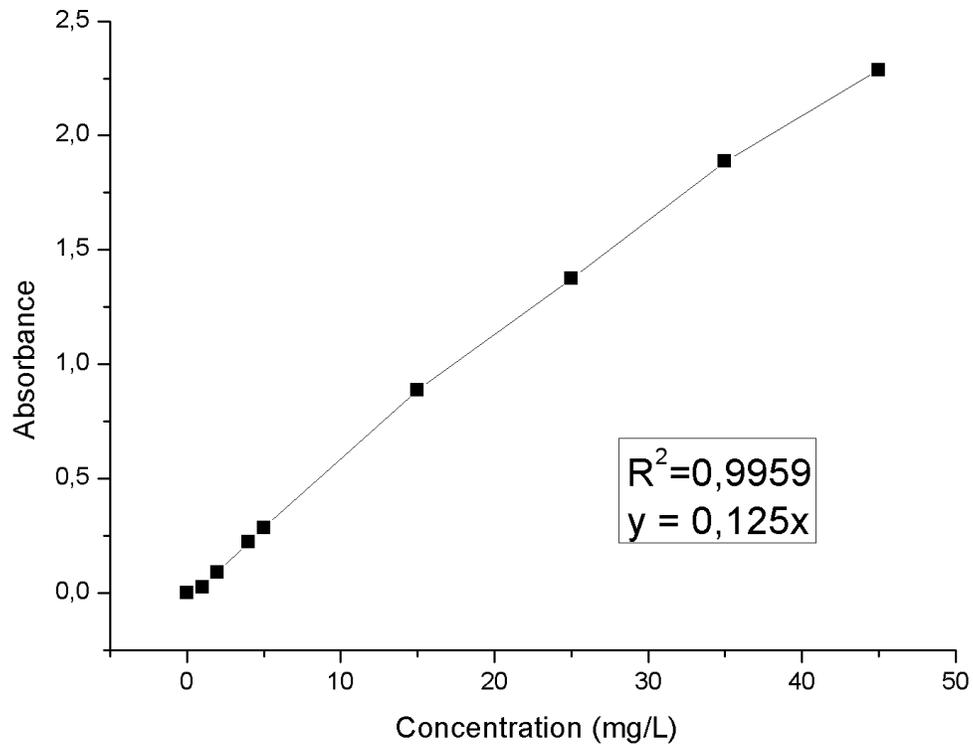


Figure VI.3. Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène.

L'équation de la droite donnant l'absorbance en fonction des concentrations étalons du bleu de méthylène est $A = 0.125 C$ avec un coefficient de régression R^2 qui est égal à 0.9959. Ce résultat est considéré comme un bon ajustement linéaire, cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution de bleu de méthylène donnée (C_{eq} en mg/L).

VI.3. Protocoles expérimentaux

VI.3.1. Adsorption du BM sur argile brute et sodée

Toutes les manipulations se font à température ambiante (25°C), le protocole se déroule comme suit : une masse connue d'argiles est mise en suspension dans un volume connu d'une solution du Bleu de Méthylène à la concentration désirée ; les suspensions sont alors agitées ; la phase solide et la phase liquide sont séparées par centrifugation. Le BM restant en équilibre est analysé par la spectrométrie d'U.V visible.

Les quantités adsorbées sont calculées en utilisant l'équation suivante :

$$Q_{ads} = \frac{C_0 - C_{eq}}{m} \cdot V \quad \text{VI.2}$$

Et le pourcentage de décoloration :

$$P(\%) = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \cdot 100 \quad \text{VI.3}$$

Avec :

Q_{ads} : Quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en mg/g.

C_0 : Concentration initiale en mg/L.

C_{eq} : Concentration à l'équilibre en mg/L.

V : Volume de la solution en L.

m : Masse d'adsorbant en g.

$P(\%)$: Pourcentage de décoloration.

VI.3.1.a. Influence du temps de contact

De la mise en contact d'une suspension d'argiles avec le colorant, résulte une interaction. A mesure que le temps s'écoule, la quantité adsorbée augmente.

Cette étude à été menée sur une série d'échantillons préparés selon le protocole suivant :

0,05g d'adsorbant dans 50 mL de solution du BM à pH initial de concentration initiale 50mg/L.

Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure VI.5, qui représentent l'évolution du pourcentage de décoloration du BM en fonction du temps de contact.

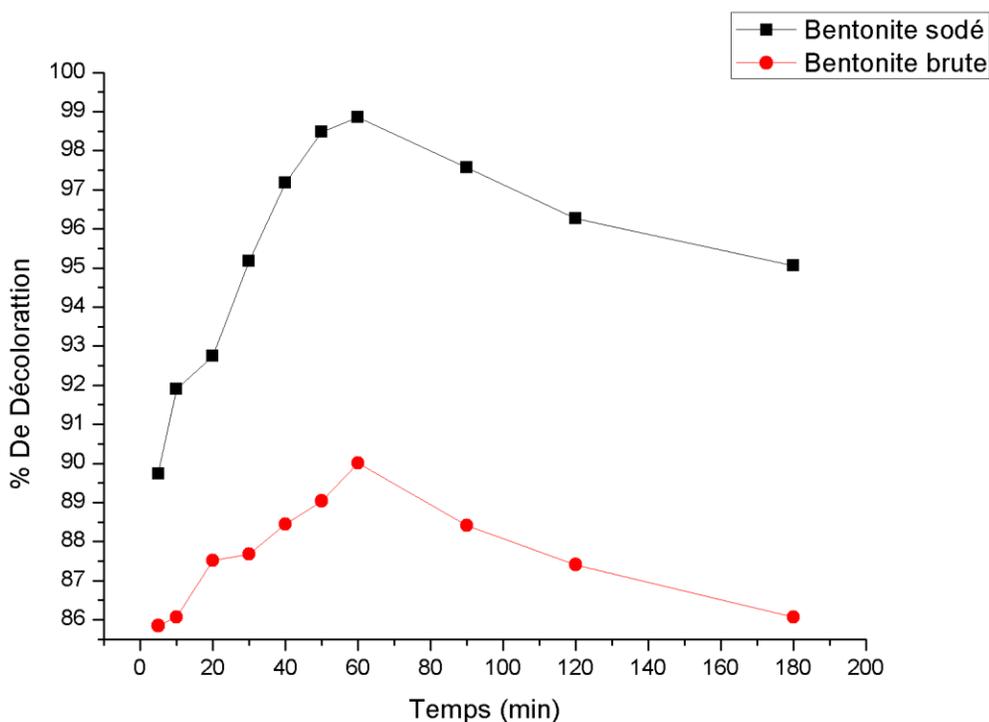


Figure VI.5. Effet du temps de contact sur l'adsorption du Bleu de Méthylène sur l'argile brute et sodée .

La figure VI.5 montrent que la vitesse d'adsorption est rapide au début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre. Cette étude a montré pour les deux concentrations que 60min d'agitation est suffisante pour atteindre

l'équilibre pour l'argile brute et sodée. Le maximum d'adsorption est atteint avec un pourcentage de l'ordre de 89% et 90% pour l'argile brute et 98% et 99% pour l'argile sodée. Et respectivement pour les concentrations initiales en BM 50mg/L

Ce temps sera fixé temps de contact adsorbant-adsorbât.

VI.3.1.b. Influence du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbât.

Afin d'évaluer l'influence du pH sur l'adsorption du BM sur les différents types d'argiles, nous avons menés une série d'échantillons du Bleu de Méthylène (50 mg/L) à différent pH compris entre 2 et 10 sous agitation constante pendant 60 min pour l'argile brute et sodée. L'acidification du milieu à été réalisée en y additionnant quelques gouttes d'acide chlorhydrique ; et la soude à été utilisée pour avoir pH basique.

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure VI.6.

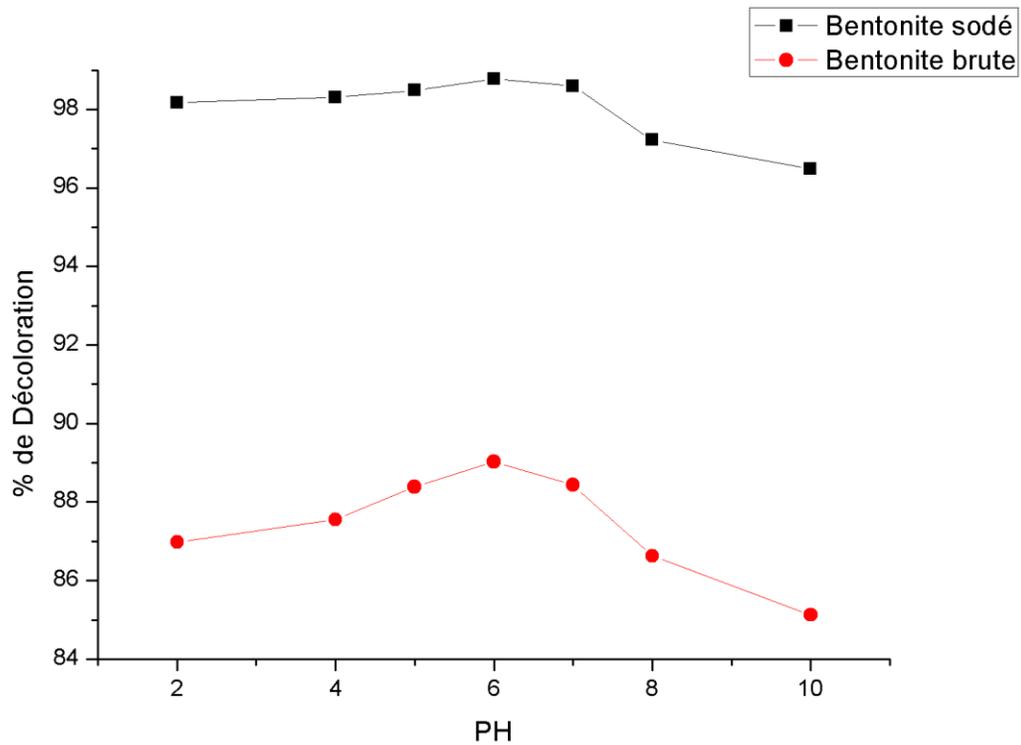


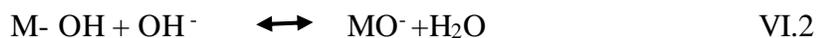
Figure VI.6. Influence du pH sur l'adsorption du Bleu de Méthylène sur l'argile brute et sodée.

Il ressort des résultats obtenus sur la Figure VI.6. que l'influence du pH sur l'adsorption est déterminante car :

- L'influence du pH est marquante pour l'argile sodée.
- L'adsorption croît avec le pH jusqu'à pH= 6,6 (pH initial de la solution du BM).
- L'adsorption particulièrement défavorisée à pH basique [2,6].

On peut expliquer ces évolutions comme suit [7]:

- *A pH faible* : l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique : L'ajout des cations H^+ crée une charge positive, les anions en solution seront donc plus attirés vers cette surface, ce qui défavorise l'adsorption du B.M cationique.
- *A pH élevé*, une capacité d'échange cationique se développe : les OH^- se lient davantage et une charge négative se développe, donc les cations en solution seront à leur tour attirés par la surface selon le schéma suivant



M est le cation (Si, Fe ou Al).

VI.3.1.c. Influence de la masse d'adsorbant

Pour étudier l'influence de la masse d'adsorbant une série d'expérience à été menée pour diverses masses d'argiles ; chaque masse est mise en contact avec 50mL de solution du BM (50 mg/L) sans agitation constante durant le temps d'équilibre pour chaque types d'argiles et à pH= 6,6. La courbe exprimant l'effet de la masse d'adsorbant sont représentées sur la Figure VI.7.

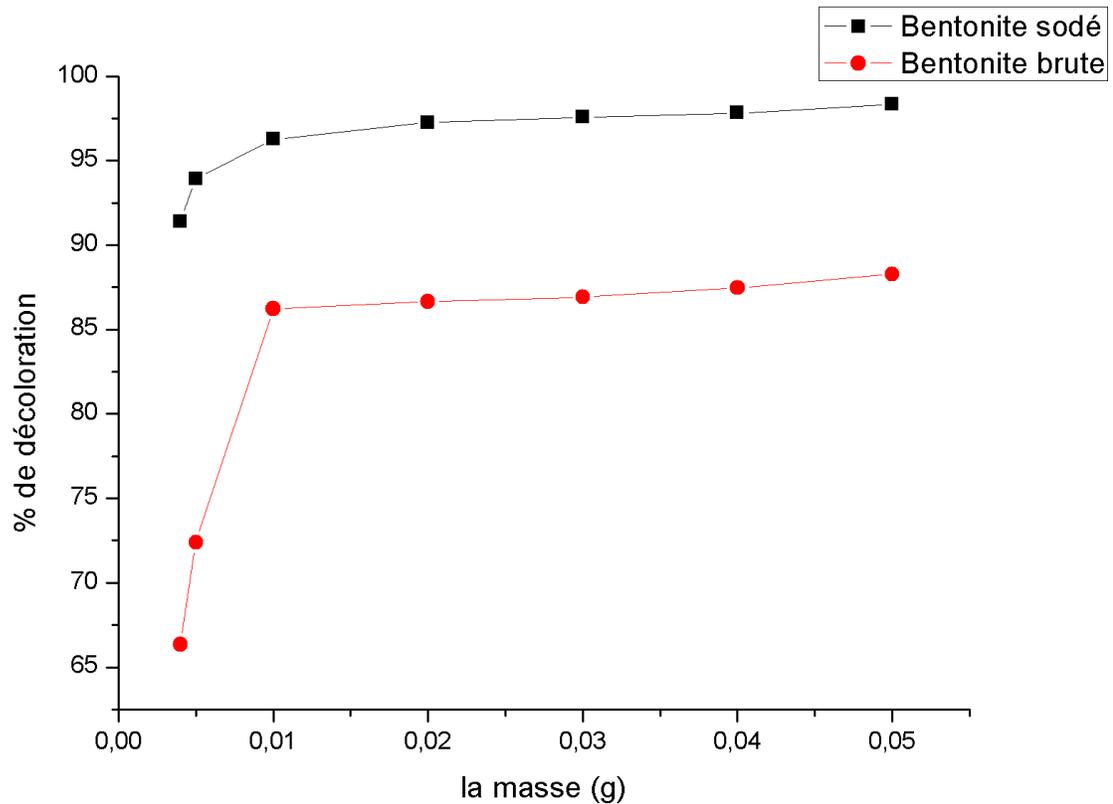


Figure VI.7. Influence de la masse d'argile sur l'adsorption du BM.

D'après les figures ci-dessus on remarque que la quantité du BM adsorbée croît avec la masse d'argile, l'équilibre d'adsorption est atteint 96% à partir de 0.05g d'adsorbant. Une quantité optimale de 0.05g pour l'argile sera nécessaire pour fixer le maximum de Bleu de Méthylène.

VI.3.1.d. Influence de la température

La température a un effet majeur sur le processus d'adsorption, son augmentation favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant, cette augmentation aurait aussi un effet sur la capacité d'adsorption [5].

L'effet de la température de la solution sur l'adsorption du Bleu de Méthylène sur l'argile a été étudié pour une gamme de température entre 20 et 80°C.

La courbe de Figure VI.8 traduit l'effet de la température sur le pourcentage de décoloration du BM.

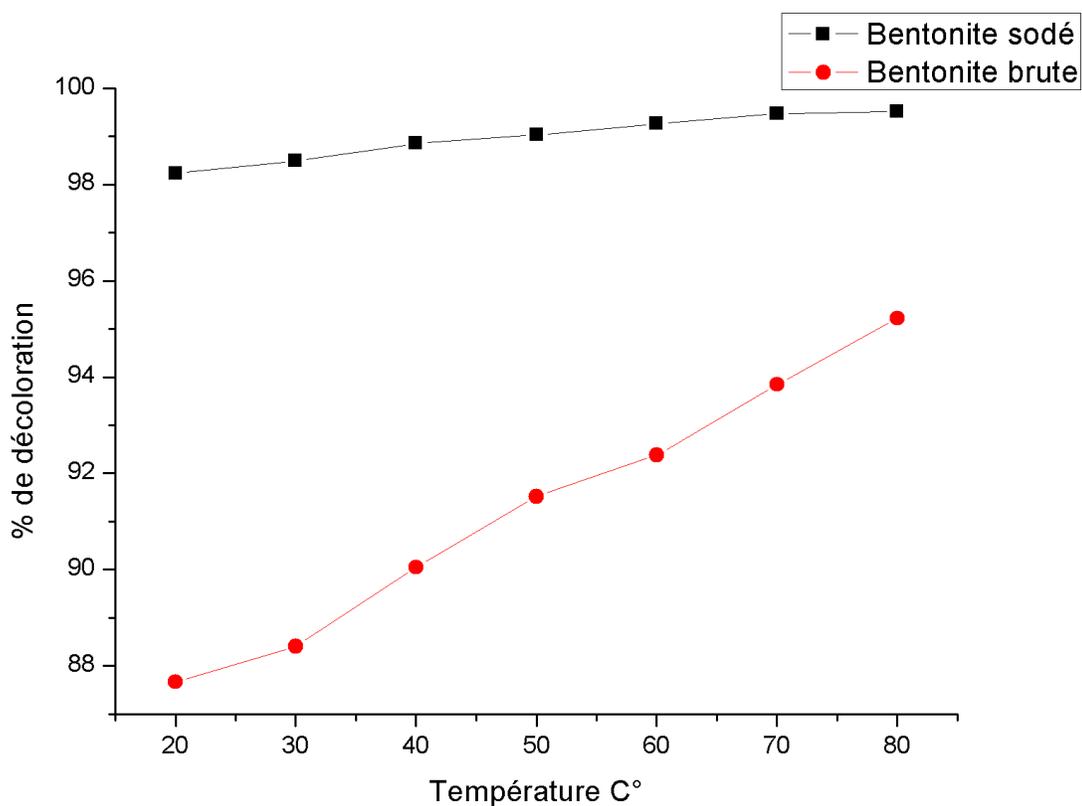


Figure VI.8. Influence de la température sur BM sur différents types d'argiles.

Les courbes montrent une différence plus au mois marquée de l'effet de la température :

-L'augmentation de la température favorise la rétention du Bleu de Méthylène.

-Le pourcentage de décoloration croît avec la température confirmant par là, un processus endothermique.

VI.4.Modalisation de cinétique d'adsorption du colorant

Pour modéliser la cinétique de sorption de colorant par la bentonite sodique, on a utilisé le modèle de pseudo seconde ordre suivant:

$$dQ_t / dt = K_2 (Q_e - Q_t) \quad \text{VI.3}$$

avec:

q_e : la quantité du colorant adsorbée au temps d'équilibre (mg.g⁻¹)

q_t : la quantité du colorant adsorbée au temps t (mg.g⁻¹)

K_2 : la constante de vitesse pseudo-2eme ordre (g. mg⁻¹min⁻¹)

Il a été possible aussi d'estimer la grandeur de la vitesse initiale d'adsorption h (mg. g⁻¹.min⁻¹).

$$h = Kq_e^2 \quad \text{VI.4}$$

La constante de vitesse d'adsorption du colorant sur l'argile brute et sodée pour le modèle est déterminée graphiquement. Nous avons calculé les constantes de vitesses à des concentrations initiales différentes (voir Figures VI.10. à VI.13.).

Les valeurs des constantes de vitesses d'adsorption (K), les valeurs des vitesses initiales (h), ainsi que les valeurs calculées des capacités d'adsorption à l'équilibre (q_e) sont groupées dans le Tableau

VI.4.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

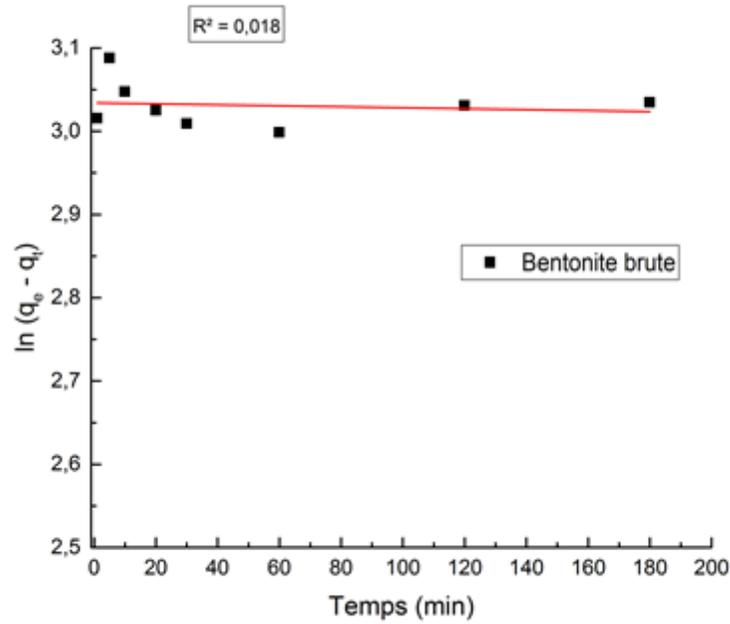


Figure VI.10. Linéarisation de l'équation du pseudo premier ordre de la bentonite brute.

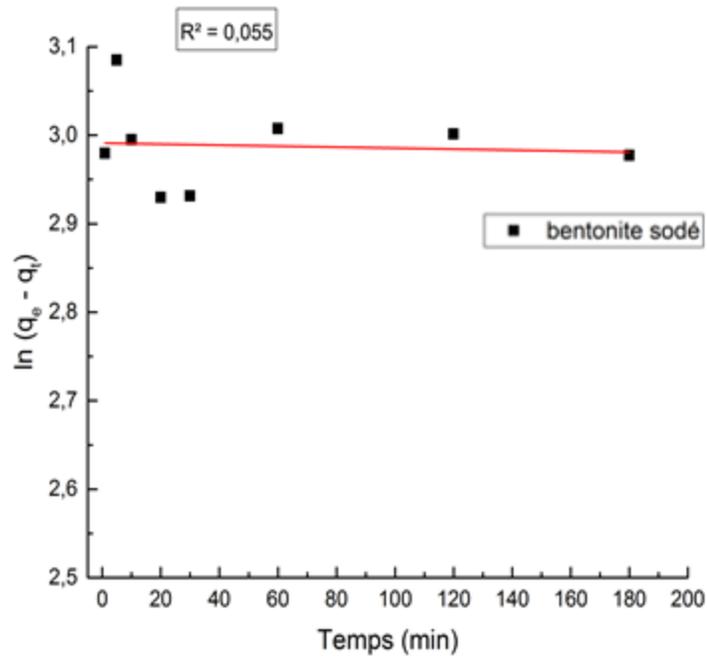


Figure VI.11. Linéarisation de l'équation du pseudo premier ordre de la bentonite sodé.

VI.4.2. Modèle du pseudo second ordre

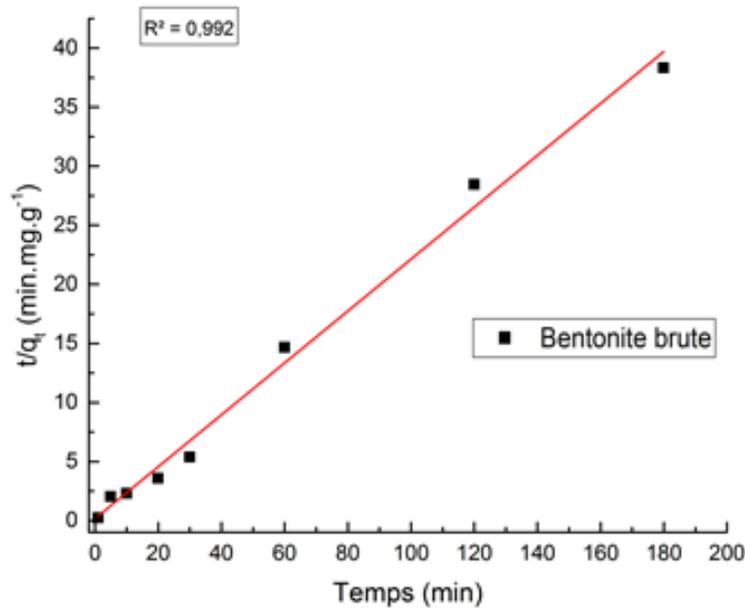


Figure VI.12. Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de colorant par la bentonite brute.

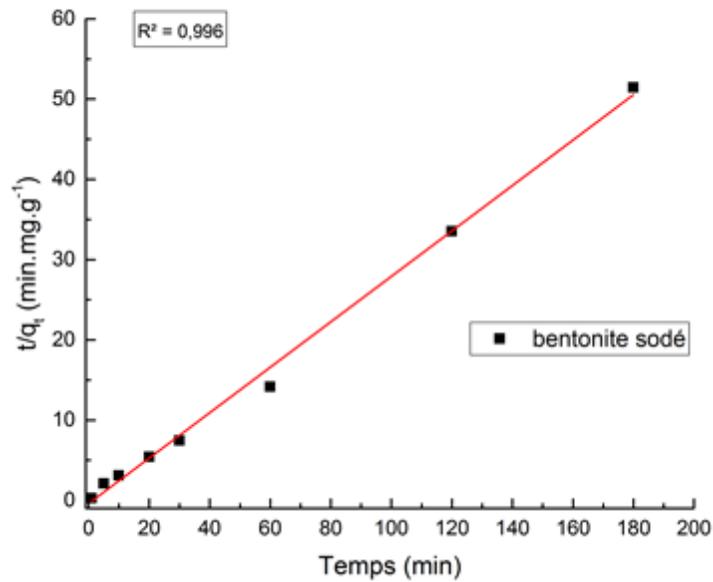


Figure VI.13. Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de colorant par la bentonite sodé.

D'après les résultats obtenus indiqués, nous remarquons que le modèle de pseudo second ordre est fiable pour déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption de colorant sur l'argile brute et sodée.

Dans le domaine de concentrations étudiées, la figure de l'isotherme d'adsorption nous montre que s'adsorbe sur la bentonite par une adsorption de type **L** (dite Langmuir) monocouche.

VI.5. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Cette étape de l'étude des isothermes consiste à modéliser la courbe, ou plus précisément, à rendre compte par une équation mathématique de l'ensemble de la courbe. Les modèles classiques de Langmuir et de Freundlich caractérisant la formation d'une monocouche seront utilisés pour leurs simplicités de mise en œuvre.

La modélisation des isothermes d'adsorption du colorant sur l'argile par les modèles de Langmuir et Freundlich, ont été réalisées avec les formes linéarisées (Eq 2 et 4).

Les graphes représentant les isothermes de Langmuir et de Freundlich sont tracés sur les Figures.

Grâce à un ajustement par la méthode des moindres carrés, nous obtenons pour chaque loi étudiée des droites avec des coefficients de corrélation satisfaisants. Les diverses constantes déduites des équations des droites obtenues sont regroupées dans le Tableau.

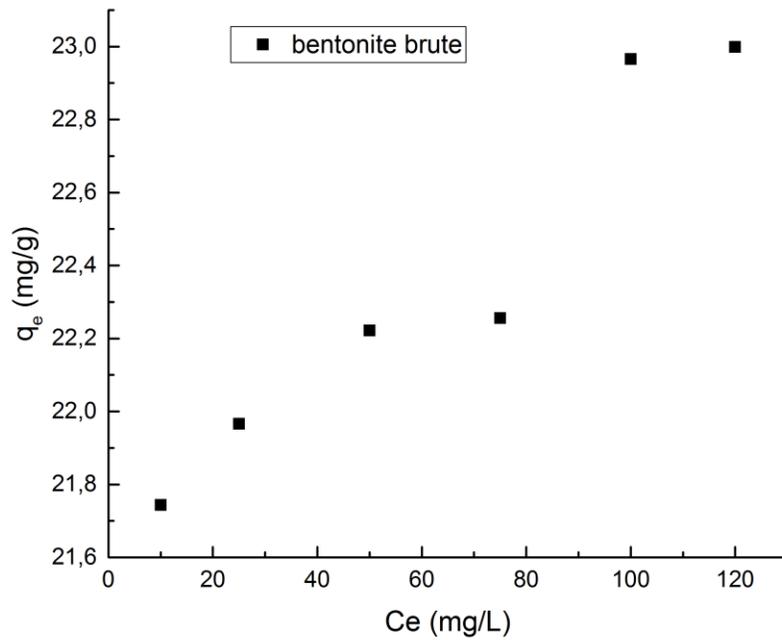
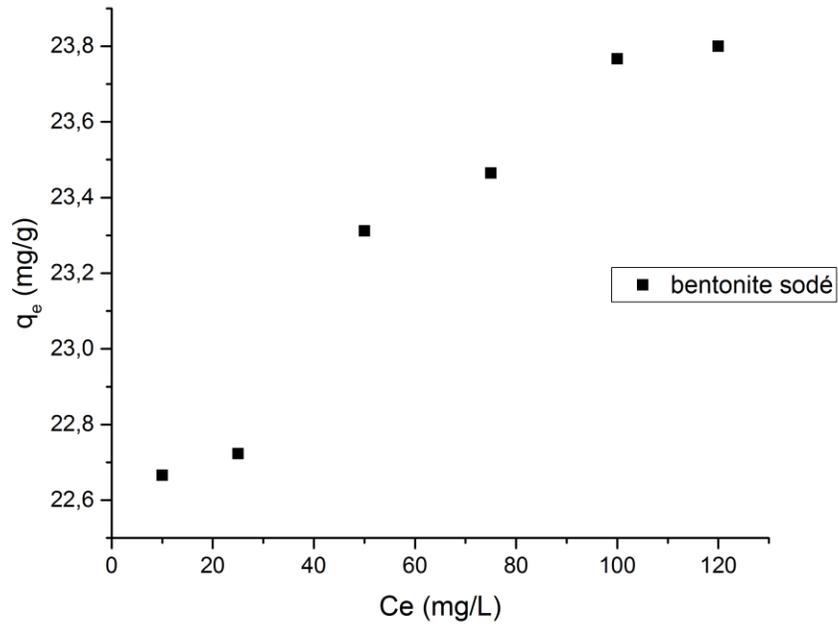


Figure VI.14. Isotherme d'adsorption de colorant par la bentonite brute et sodé , $m/v= 1g/L$,

$T = 20^{\circ}C$.

On remarque :

- 1- La capacité d'adsorption augmente avec la concentration initiale.
- 2- L'isotherme présente un palier d'équilibre indiquant la saturation des sites de la surface et donc formation d'une monocouche. Un comportement similaire a été obtenu dans le cas d'adsorption du Bleu de Méthylène sur une montmorillonite cuivrée [10] et des fibres de Cotton [11].
- 3- L'argile naturelle à un pouvoir d'adsorption limité 33mg/g.
- 4- L'argile sodée à un pouvoir d'adsorption élevé de l'ordre de 330mg/g.

VI.6.Cinétique d'adsorption

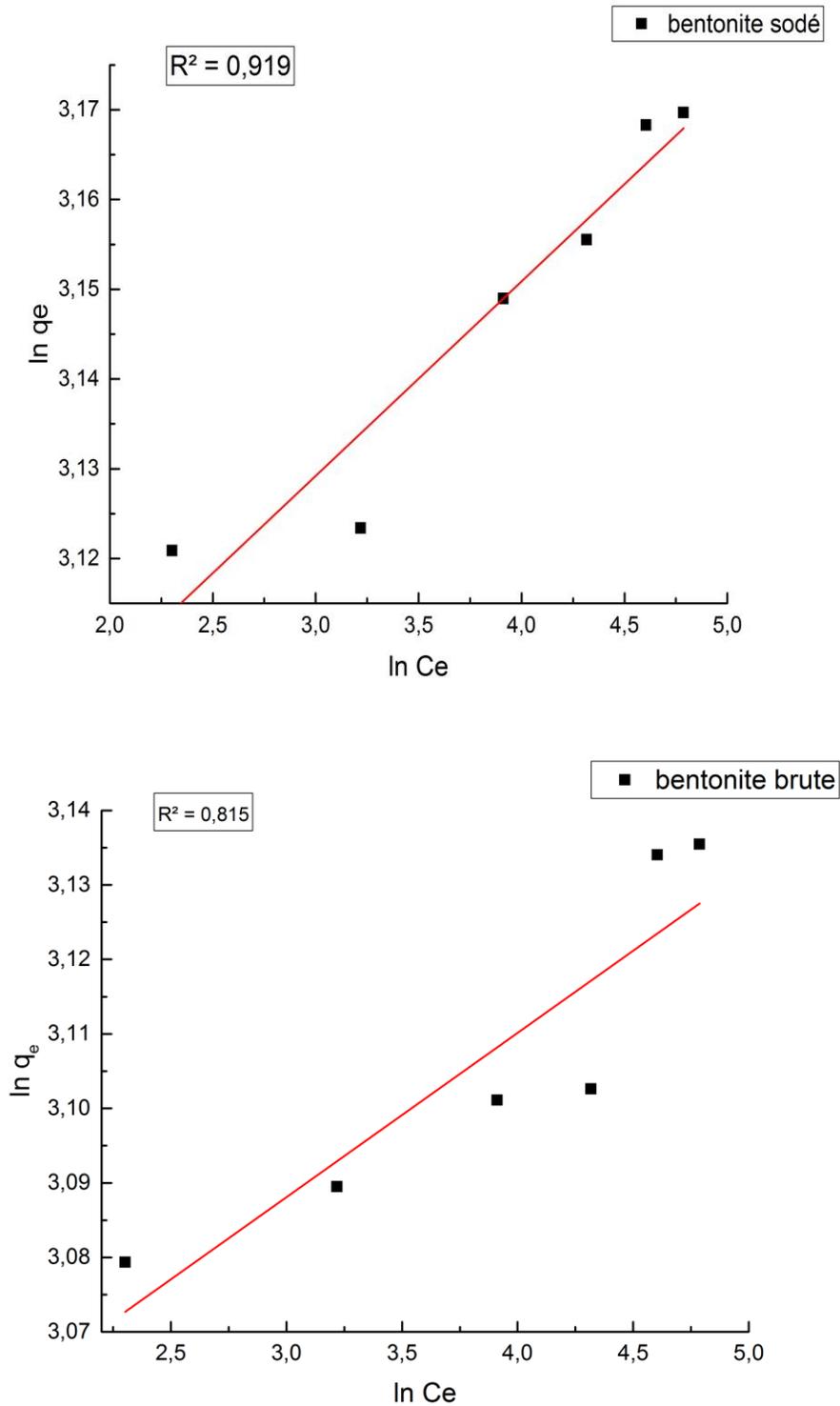


Figure VI.15. Ajustement à la loi de Freundlich

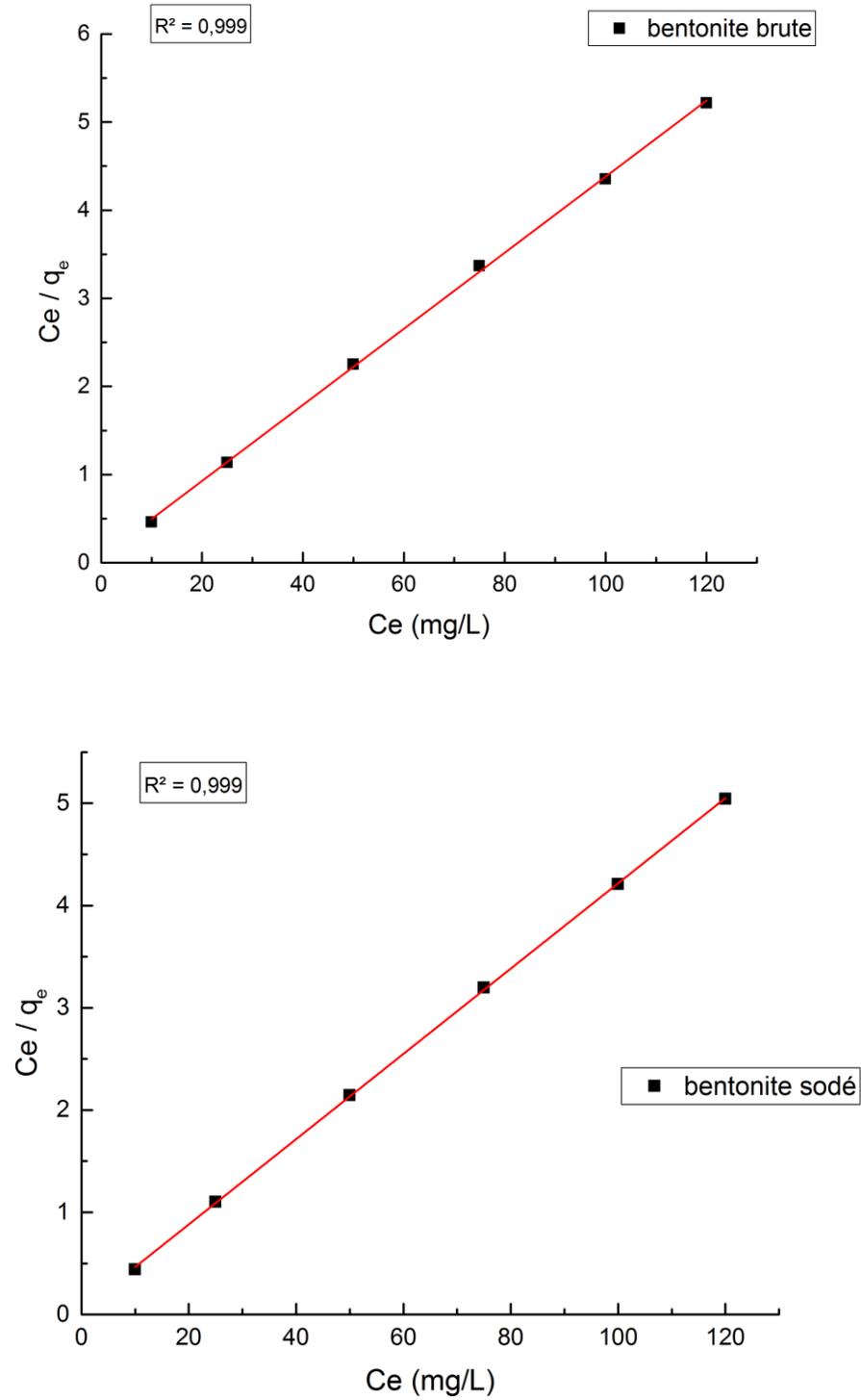


Figure VI.16. Ajustement à la loi de Langmuir

Tableau VI.2. Constantes de Freundlich et de Langmuir

<i>Adsorbant</i>	<i>Langmuir</i>				<i>Freundlich</i>		
	<i>B</i>	<i>K</i>	<i>R^L</i>	<i>R²</i>	<i>1/n</i>	<i>K_f</i>	<i>R²</i>
<i>Bentonite brute</i>	22.20	0.286	0.065	0.999	0.931	0.537	0.815
<i>Bentonite sodée</i>	333.33	0.6	0.032	0.999	3.037	2.52. 10 ⁻³	0.919

D'après les résultats présentés sur les courbes de la Figures VI.15, VI.16 et le tableau VI.2, il est constaté que :

- Les résultats expérimentaux coïncident parfaitement avec la forme linéaire du modèle Langmuir et les coefficients de corrélation excèdent (0,99).
- La valeur de R^L étant comprise dans l'intervalle de la validité pour tous types d'argiles.

Conclusion:

La rétention du Bleu de Méthylène sur l'argile brute, sodée, calcinée et pontée, l'influence de certains paramètres a été étudiée et discutée.

Cette étude montre que l'argile utilisée, la Montmorillonite peut éliminer ce colorant des solutions aqueuses. Les résultats expérimentaux sont les suivants :

- La capacité d'adsorption d'argile sodée s'est avérée plus importante que celle d'argile brute.
- Le taux d'adsorption dépend du PH.
- L'isotherme d'adsorption du BM sur différents types d'argiles suit parfaitement le modèle de Langmuir.
- L'élévation de la température augmente la quantité adsorbée, on suggère que, l'adsorption des colorants cationiques par l'argile est de nature chimique.

Références Bibliographiques

- [1] TAHIRI, S. Traitement et valorisation de déchets solides industriels. Thèse de Doctorat, 2010.
- [2] ALMEIDA, C.A.P; DEBACHER, N.A; DOWNSC,A.J; COTTETA, L; MELLO,C.A.D. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. J. Colloid. Inter Scien. 332, 2009, p.46–53.
- [3] XIAOYING, J; MING-QIN, J; XIAO-QUAN,S; ZHI-GUO, P; ZULIANG, C. Adsorption of methylene blue and orange II onto un,modified and surfactant-modified zeolite. J. Colloid. Inter Scien. 243, 2009, p. 76-85.
- [4] HAJJAJI, A; ALAMI, A. Influence of operating conditions on methylene blue uptake by a smectite rich clay fraction. J. Applied. Clayscien. 433, 2009, p. 98-109.
- [5] BARKA, N. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation supporté photocatalytique sur TiO₂. Thèse de doctorat, 2008.
- [6] DOGAN, M; ALKAN,M; TURKYILMAZ, A ; OZDEMIR,Y. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. J. Hazard.Master, 109, 2004, P.141148.
- [7] RAMDANI, A; TALEB,S; BENGHALEM, A, GHAF FOUR, N. Removal of excess ions fluorides of Saharan brackish water by adsorption on natural materials. Desal, 250, 2010, P.408-413.
- [8] GHOSH, D; BHATTACHARYYA, K.G. Adsorption of methylene blue on kaolinite. J.
- [9] FRANCISCO, G.E; JOAN, H. Reactive adsorption of methylene blue on motmorillonite via ESI-MS study, J. Applied. Clayscien, 43, 2008, p. 1233-1239.
- [10] MA, Y.L; ZI, R; GUO, T; YOU, P. Adsorption of methylene blue on Cu(II)- exchange montmorillonite. J. Colloid. Inter Scien, 280, 2004, P.283-288.
- [11] TALIDI, A. Etude de l'élimination du chrome et du bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. These doctorat, 2006.

Conclusion Générale

Cette présente étude avait pour objectifs, l'utilisation de matériaux naturels abondants dans notre Pays : les argiles brutes et modifiées pour l'adsorption d'un polluant organique (colorant cationique, le Bleu de Méthylène) présent dans les effluents industriels touxusés.

Elle nous a permis, d'une part, de dégager quelques conclusions quant à l'importance de l'adsorption de ce colorant, de la nature des argiles adsorbantes, de l'influence des cations échangeables, du pontage, du pH, et d'autre part, on a pu mettre en évidence les processus probables d'adsorption des colorants cationiques sur les argiles.

L'étude de la rétention du BM sur l'argile brute, sodée a été entreprise.

L'influence des paramètres tels que : pH, temps, masse et température en été étudiée.

Les résultats expérimentaux ont prouvé que :

- 1- Le taux d'élimination du BM augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant dans la solution aqueuse.
- 2- Les isothermes d'adsorption de colorant BM sur bentonite se décrivent de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir.
- 3- La modélisation de la cinétique d'adsorption pour le colorant a révélé sa conformité au modèle pseudo-second ordre.
- 4- La capacité d'adsorption est supérieure dans le cas des argiles sodées (de l'ordre de 99%) alors qu'elle ne dépasse guère les 90 % pour l'argile brute.
- 5- L'adsorption est meilleure à des pH neutres pour l'argile brute, sodée.
- 6- L'augmentation de la température du milieu réactionnel, améliore l'adsorption du BM.
- 7- Le pourcentage de décolorations croît avec la T_c° confirmant un processus endothermique.

Il ressort de ces résultats expérimentaux que l'argile algérienne est un matériau naturel efficace pour la décoloration d'une solution synthétique de ce polluant organique : le BM, présent largement dans les effluents industriels.

Résumé

La pollution de l'environnement en général, et la pollution de l'eau en particulier, a attiré l'attention des scientifiques sur le sujet de préoccupation croissante à l'échelle mondiale par la libération des métaux lourds, colorants, pesticides, phénols et autres composés organiques et inorganiques dans l'environnement. Ces pollutions chimiques ont des incidences plus ou moins graves sur la faune, la flore et les cours d'eau. Leur présence croissante dans l'eau, même à des quantités infinitésimales, modifie sa saveur, sa couleur et son odeur la rendant impropre à la consommation voire toxique et représente un risque important de toxicité pour l'environnement. Parmi les composés organiques redoutés, le Bleu de Méthylène. Actuellement, on compte un nombre important d'adsorbants d'élimination de ces composés peu onéreux tels que les zéolites naturelles ou synthétique, bioadsorbants, les résines et surtout les argiles. Aujourd'hui, les argiles sont connues par leurs abondances dans la nature, leurs propriétés d'échange ionique et leur capacité d'absorption élevée. Cette étude a pour l'objectif est d'évaluer l'efficacité d'élimination de composés organiques en solution aqueuse par adsorption sur l'argile modifiée. Les paramètres essentiels du processus d'adsorption seront déterminés et optimisés : le temps de contact, la masse d'argile, la température, la concentration initiale en composé organique, ou encore le pH de la solution aqueuse.

Mots-clés : Composés organiques, Adsorption, Argile, Environnement.

Abstract

Pollution of the environment in general, and water pollution in particular, has drawn the attention of scientists to the subject of growing concern worldwide by the release of heavy metals, dyes, pesticides, phenols and Other organic and inorganic compounds in the environment. These chemical pollutions have a more or less serious impact on wildlife, flora and rivers. Their increasing presence in water, even in infinitesimal quantities, modifies its flavor, color and odor making it unsuitable for consumption or even toxic and represents a significant risk of toxicity to the environment. Among the dreaded organic compounds, Methylene blue. Currently, there are a large number of adsorbents for removing these inexpensive compounds such as natural or synthetic zeolites, bioadsorbents, resins and especially clays. Today, clays are known for their abundance in nature, their ion exchange properties and their high absorptive capacity. The purpose of this study is to evaluate the efficiency of removal of organic compounds in aqueous solution by adsorption on the modified clay. The essential parameters of the adsorption process will be determined and optimized: the contact time, the clay mass, the temperature, the initial organic compound concentration, or the pH of the aqueous solution.

Keywords: Organic compounds, Adsorption, Algerian montmorillonite, Environment.

ملخص

وقد لفت تلوث البيئة بشكل عام وتلوث المياه على وجه الخصوص انتباه العلماء إلى موضوع القلق المتزايد في جميع أنحاء العالم من خلال إطلاق المعادن الثقيلة والأصبغ ومبيدات الآفات والفينولات والمركبات العضوية وغير العضوية الأخرى في البيئة. ولهذه الملوثات الكيميائية تأثير خطير نوعا ما على الحياة البرية والنباتات والأنهار. ويزيد وجودها المتزايد في الماء، حتى بكميات غير متناهية الصغر، من نكهته ولونه ورائحته مما يجعله غير مناسب للاستهلاك أو حتى ساما ويمثل خطرا كبيرا على السمية و على البيئة. من بين المركبات العضوية، أزرق الميثيلان. حاليا، هناك عدد كبير من الممتزات لإزالة هذه المركبات غير مكلفة مثل الزيوليت الطبيعية أو الاصطناعية، والامتزاز الحيوي، والراتنجات وخاصة الطين. اليوم، الطين معروف لوفرتة في الطبيعة، خصائص التبادل الأيوني وقدرته الاستيعابية العالية. والغرض من هذه الدراسة هو تقييم كفاءة إزالة المركبات العضوية في محلول مائي عن طريق الامتزاز على الطين المعدل. وسيتم تحديد المعلمات الأساسية والأمثل لعملية الامتزاز. وقت الاتصال، كتلة الطين، ودرجة الحرارة، وتركيز المركب العضوي الأولي، أو درجة الحموضة للمحلول المائي.

الكلمات المفتاحية: المركبات العضوية، الامتزاز، الطين، البيئة.