

REPUBLIC ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN



FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement

THESE

En vue de l'obtention du

DIPLOME DE DOCTORAT

Spécialité : Chimie

Option : Environnement

Thème

**ADSORPTION DES POLY ORGANIQUES EN
SOLUTION AQUEUSE PAR DES ARGILES
NATURELLES DE LA REGION DE TLEMCEN**

Présentée par : M^{elle} MAHAMMEDI FATIHA

Soutenue en 14/12/2017. devant le jury composé de :

Président	Mr TABTI Boufeldja	Professeur Université de Tlemcen
Examineurs	M ^{me} DJAFRI fatiha	Professeur Université d'Oran, Es-Sénia
	Mr AMARA Mourad	Professeur U.S.T.H.B Alger
	Mr MAKHOUKHI Benamar	Professeur Université de Tlemcen
Encadreur	Mr BENGUELLA Belkacem	Professeur Université de Tlemcen

Remerciements

*Avant tout, je remercie **Dieu** pour tout le courage et la force qu'il m'a donné pour faire ce travail.*

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement du Département de Chimie, Faculté des Sciences de l'Université de Tlemcen, sous la direction de Professeur BENGUELLA BELKACEM, Professeur à l'Université de Tlemcen.

J'adresse mes premiers remerciements au Professeur BENGUELLA BELKACEM Professeur à l'Université de Tlemcen du Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement de l'Université, pour m'avoir encadré.

J'adresse mes vifs remerciements à Mr TABTI boufaldja, Professeur à l'Université d'Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen de m'avoir fait l'honneur de juger et présider le jury de thèse.

Je remercie vivement Madame Fatiha DJAFRI, Professeur à l'université d'Oran Es-Sénia, MAKHOUKHI Benaamar, Professeur à l'Université d'Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, Mr AMARA Mourad Professeur U.S.T.H.B. pour m'avoir honoré de leurs présences en acceptant d'examiner et de juger ce travail.

Je voudrais exprimer mes remerciements à Mr DOGAN Department of Chemistry, Faculty of Science and Literature Balıkesir University Balıkesir Turkey, pour son aide à la réalisation des analyses DRX de mes échantillons.

Je voudrais exprimer mes remerciements A Mon frère Omar, pour ses conseils judicieux et surtout ses encouragements.

Des pensées toutes sincères pour mes amis, et tous mes collègues du laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement et du Département de Chimie.

Enfin, je voudrais remercier profondément mes parents, mes frères et sœurs, mes proches, mes collègues et tous mes amis pour leurs soutiens durant la préparation de ma thèse et pour leur assistance le jour de ma soutenance.

Liste des abréviations

q_{max} : quantité maximale adsorbée en (mg/g).

q_e : quantité adsorbée en équilibre (mg/g)

ΔH° : enthalpie.

ΔS° : entropie

ΔG° : variable d'énergie libre standard de Gibbs

E_a : l'énergie d'activation de l'adsorption (J).

x/m : concentration dans la phase solide (mg/g ou mmol/g).

C : concentration d'adsorbant dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l ou mmol/l).

C₀ : concentration initiale en polluant dans la solution (mg/l).

C_e : concentration à l'équilibre (finale) dans la solution (mg/l).

V : volume de solution (litre).

a, b : constantes déterminées expérimentalement.

X : quantité d'impuretés fixées (mg ou mmol/l).

m : masse de matériaux adsorbant

X₀ : masse d'impuretés adsorbées par la première couche, par unité de masse d'adsorbant.

R : la constante universelle des gaz parfaits (8.314 J/mol K).

T : la température absolue (K).

K_a : le coefficient de distribution ;

λ : longueur d'onde du rayonnement.

n : ordre de la diffraction.

d : distance inter réticulaire séparant deux plans d'une même famille (hkl).

B : la constante thermodynamique de l'équilibre d'adsorption (m/mg).

K_f et 1/n : les constantes de Freundlich liées à l'adsorption

K_L : la constante de Langmuir liées à l'adsorption

GAS : Ghassoul

ARB : argile Beni Mester

BN : Bentonite

BM : bleu de méthylène

VM : violet de méthylène

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Représentation de la couche tétraédrique.

Figure I. 2 : Représentation de la couche octaédrique.

Figure I.3 : Structures des groupements chromophores.

Figure I.4 : C.I.Acid Orange .

Figure I.5 : Bleu de Capri

Figure I. 6 : Bleu de méthylène.

Figure I.7: Gris Irglane

Figure I. 8 : Structure d'un l'azobenzene.

Figure I. 9: Formule développée du Rouge Congo.

Figure I.10: Classes des isothermes d'après Gilles et al cite par [61

Figure. III.1 : Diffractogramme des rayons X ghassoul.

Figure III.2 : Diffractogramme des rayons X d'argile Beni Mester.

Figure III.3 : Diffractogramme des rayons X Bentonite

Figure IV.1 : Cinétique d'adsorption du BM et du VM par l'argile ARB.

Figure IV.2 : Modèle cinétiques du pseudo-premier ordre argile Beni Mester avec BM.

Figure IV.3 : Modèle cinétiques du pseudo-premier ordre argile Beni Mester avec VM

Figure IV.4 : Modèle cinétique du pseudo-second ordre Argile Beni Mester avec BM.

Figure IV.2 : Modèle cinétiques du pseudo-premier ordre argile Beni Mester avec BM.

Figure IV.3 : Modèle cinétiques du pseudo-premier ordre argile Beni Mester avec MV.

Figure IV.4 : Modèle cinétique du pseudo-second ordre Argile Beni Mester avec BM.

Figure IV.5 : Modèle cinétique du pseudo-second ordre Argile Beni Mester avec VM..

Figure IV.6: Cinétique d'adsorption des colorants cationiques par ghassoul (GAS).

Figure IV.7 : Modèle cinétiques du pseudo-premier ordre Ghassoul avec BM.

Figure IV.8 : Modèle cinétiques du pseudo-premier ordre Ghassoul avec VM.

Figure IV.9 : Modèle cinétique du pseudo-second ordre Ghassoul avec BM.

Figure IV.10 : Modèle cinétique du pseudo-second ordre Ghassoul avec VM.

Figure IV.11: Cinétique d'adsorption des colorants cationiques par Bentonite(BN).

Figure IV.12 : Modèle cinétiques du pseudo-premier ordre Bentonite avec BM.

Figure IV.13 : Modèle cinétiques du pseudo-premier ordre Bentonite avec VM.

Figure IV.14 : Modèle cinétique du pseudo-second ordre Bentonite avec BM.

Figure IV.15: Modèle cinétique du pseudo-second ordre Bentonite avec VM.

Figure IV.16: Effet du pH sur l'adsorption des colorants BM et VM sur L'argile Beni Mester (ARB)

Figure IV.17 : Effet du pH sur l'adsorption des colorants BM et VM sur Ghassoul GAS

Figure IV.18 : Effet du pH sur l'adsorption des colorants BM et VM sur bentonite(BN).

Figure IV.19: Effet de la masse de l'argile Beni Mester sur l'adsorption du BM et du VM.

Figure IV.20: Effet de la masse de ghassoul sur l'adsorption du BM et du VM.

Figure IV.21: Effet de la masse de la Bentonite sur l'adsorption du BM et du VM.

Figure IV.22: Effet de la concentration de l' argile Beni Meste sur l'adsorption du BM et du VM.

Figure IV.23: Effet de la concentration de la Bentonite sur l'adsorption du BM et du VM.

Figure IV.24: Effet de la concentration de ghasoul sur l'adsorption du BM et du VM.

Figure IV.25: Variation de la quantité d'adsorption du BM et du VM en fonction de la température pour la Bentonite .

Figure IV.26: Variation de la quantité d'adsorption du BM et du VM en fonction de la température pour Ghassoul

Figures IV.27: Variation de la quantité d'adsorption du BM et du VM en fonction de la température pour l'argile Beni Mester.

Figure IV.28: Représentation de la variation du $\ln(K_d)$ en fonction de $(1/T)$ pour le BM avec la Bentonite(BN).

Figure IV.29: Représentation de la variation du $\ln(K_d)$ en fonction de $(1/T)$ pour le BM avec l'argile Beni Mester (ARB).

Figure IV.30: Représentation de la variation du $\ln(K_d)$ en fonction de $(1/T)$ pour le BM avec Ghassoul (GAS).

Figure IV.31 : Représentation de $\ln(K_d)$ en fonction de $(1/T)$ pour le VM avec l'argile Beni Mester (ARB)

Figure IV.32 : Représentation de $\ln(K_d)$ en fonction de $(1/T)$ pour le VM avec Ghassoul (GAS).

Figure IV.33 : Représentation de $\ln(K_d)$ en fonction de $(1/T)$ pour le VM Avec Bentonite(BN).

Figure IV.34: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du BM sur l'argile Beni Mester.

Figure IV.35: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du BM sur le Ghassoul.

Figures IV.36: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du BM sur La Bentonite.

Figure IV.37: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du VM sur la Bentonite.

Figure IV.38: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du VM sur l'argile Beni Mester.

Figure IV.39: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du VM sur le Ghassoul.

Figure IV.40: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du BM sur le gassoul.

Figure IV.41: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du BM sur l'argile Beni Meter.

Figure IV.42: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du BM sur la Bentonite.

Figure IV.43: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du VM sur le ghassoul.

Figure IV.44: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du VM sur l'argile Beni Mester.

Figure IV.45: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du VM sur la Bentonite.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : La classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leur espèces

Tableau I.2: Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants

Tableau I.3: les propriétés de quelques adsorbants

Tableau. II.1. Caractéristiques des colorants étudiés

Tableau III.1 : Résultats de la surface spécifique.

Tableau III.2 : Taux d'humidité des matériaux

Tableau III.3 : Résultats de mesure de pH des matériaux avec l'eau distillée.

Tableau .III.4 : Résultats de l'indice de gonflement des argiles

Tableau III.5 : Résultats de la densité des argiles.

Tableau III. 6 : Les résultats des distances inter foliaires des argiles utilisées

Tableau III. 7 : Angles de diffraction et distances inter- réticulaires des phases de Ghassoul

Tableau III.8 : Angles de diffraction et distances inter- réticulaires des phases de l'argile

Beni Mester

Tableau III. 9 : Angles de diffraction et distances inter- réticulaires des phases de Bentonite.

Tableau. III.10. Les principales bandes d'absorption IR (cm^{-1}) des argiles étudiées

Tableau III.11 : Pourcentage en masse et atomique des argiles.

Tableau IV.1 : Paramètres cinétiques d'adsorption de BM et de VM par l'argile ARB.

Tableau IV.2 : Paramètres cinétiques d'adsorption de BM et de VM par ghassoul GAS

Tableau IV.3 : Paramètres cinétiques d'adsorption de BM et VM par Bentonite BN.

Tableau V.4 : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du colorant BM et VM. sur les argiles

Tableau IV.5: Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour le BM.

.Tableau IV.6: Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour le VM.

Sommaire

Liste des figures	
Liste des abréviations	
Liste des tableaux	
Introduction General.....	1
CHAPITRE I : RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE	5
I. Argiles.....	6
I. 1. Structure des argiles.....	6
I.2. Classification des minéraux argileux.....	8
I.3. Propriétés des minéraux argileux.....	9
I. 3. 1. L'hydratation et le gonflement.....	9
I. 3. 2. La densité de charge spécifique.....	9
I.3.3. Capacité d'échange cationique	10
I.3.4. Charge des surfaces argileuses	10
I.4 Les principaux adsorbants argileux.....	11
I.5 Application des argiles.....	12
II. Colorants.....	14
II.1 Classification des Colorants	15
II.1.1. Les colorants solubles.....	15
II.1.1.1. Les colorants acides	15
II.1.1.2. Les colorants basiques.....	16
II.1.1.3. Les colorants réactifs	17
II.1.1.4. Les colorants directs.....	17
II.1.1.5. Les colorants au chrome	17
II.1.1.6. Les colorants métallifères	17
II.1.2. Les colorants insolubles.....	18
II.1.2. 1. Les colorants azoïques	18
III. Toxicité des colorants.....	18
III.1. Toxicité des colorants azoïques.....	19

IV. Utilisation des colorants.....	19
V. Traitements des colorants.....	20
V.1. Physique	20
V.2. Chimique.....	21
V.3. Biologique.....	22
V.3.1. Traitement aérobie.....	22
V.3.2. Traitement anaérobi.....	22
VI. Adsorption	23
VII.1 Types adsorption	23
VII.1.1 Adsorption physique (ou physisorption).....	23
VII.1.2. Adsorption chimique (ou chimisorption).....	24
VIII .Classification des isothermes d'adsorption	24
VIII.1: Les isothermes de type C.....	25
VIII.2 : Les isothermes de type L.....	25
VIII.3 : Les isothermes de type H.....	25
VIII.4 : Les isothermes de type S.....	25
IX. Les modèles d'isothermes d'adsorption.....	26
IX.1. Modèle de Langmuir.....	26
IX.2 Modèle de Freundlich.....	27
X. Modélisation de la cinétique de l'adsorption.....	28
X.1 .Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre	29
X.2. Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre	30
XI. Etude thermodynamique de l'adsorption.....	30
XII. Facteurs influençant l'équilibre.....	31
XIII. Principaux Adsorbants.....	32
XIII.1. Principaux adsorbants industriels.....	33
XIV. Les propriétés physiques des adsorbants.....	33
REFERENCES.....	
CHAPITRE II : Matériels et Méthodes.....	40
I. Les techniques de caractérisation.....	41
I. 1. La mesure de la surface spécifique (BET)	41
I.1 .1: Définition.....	41
I .1.2 : Principe.....	41
I.1.3 : Calcul de surface spécifique.....	42

II. microscopie électronique a balayage.....	43
III: Analyse EDX.....	43
IV : La spectroscopie infra rouge(IR)	43
IV.1 Définition.....	43
IV.2 : Principe.....	44
V. La diffraction des rayons x	45
V.1.Principe de la diffraction des rayons X.....	45
VI. MATERIELS	46
VI.1. Colorants étudiés.....	46
VI.2. Adsorbant.....	47
VII. Méthodologie des expériences d'adsorption.....	48
VII .1. Influence du pH.....	49
VII .2. Influence de la température.....	49
VII .3. Influence de la concentration initiale de la solution.....	49
VII .4. Influence de la quantité initiale d'argile	49
VII .5 .Etude de la cinétique d'adsorption	49
REFERENCES.....	
CHAPITRE III : Caractérisation des argiles	51
I. Introduction.....	52
I.1. Propriétés physico-chimiques des argiles.....	52
I.1.1.La surface spécifique	52
I.1.2. Taux d'humidité	52
I.1.3. Mesure de pH	53
I.1.4. Indice de gonflement	54
I.1.5. Mesure de la densité apparente	54
I.1.6.Diffraction des rayons X	55
I.1.7. Etude par spectroscopie infrarouge	59
I.1.7.1. Principe	59
I.1.8. Microscopie électronique à balayage (MEB)	62
I.1.9.Composition atomique	67
REFERENCES.....	70
CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	72
I. Introduction.....	73
II. Cinétique d'adsorption des colorants cationiques.....	74

I.1 cinétique d'adsorption des colorants cationiques par l'argile ARB.....	74
II-2 Cinétique d'adsorption des colorants cationiques par ghassoul GAS.....	78
II-3 Cinétique d'adsorption des colorants cationiques par la Bentonite (BN).....	81
III. Effet du pH.....	85
III. 1 Effet du pH sur l'adsorption du BM et du VM par l'argile Beni Mester(ARB).....	85
III.2 Effet du pH sur l'adsorption du BM et du VM par Ghassoul (GAS).....	86
III-3 Effet du pH sur l'adsorption du BM et du VM par la Bentonite (BN).....	86
IV. Influence de la masse de l'adsorbant	88
V. Effet de la concentration initiale du colorant	91
VI. Influence de la température.....	93
VI.1 Paramètres thermodynamiques.....	95
VII. Isothermes d'adsorption.....	101
REFERENCES.....	
Conclusion generale.....	111.

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société, encourageant le développement de procédés pour l'amélioration des méthodes de dépollution, tout en axant sur la réduction des sources de pollution.

Le premier responsable de cette pollution est l'industrialisation, car avec le développement technologique plusieurs produits chimiques tels que les pesticides, les détergents, les métaux lourds, les colorants, les phénols et d'autres substances toxiques représentent un réel danger pour l'environnement.

Les colorants auxquels on s'intéresse dans notre recherche sont utilisés particulièrement dans de nombreux secteurs tels que la teinture des textiles, du papier, du cuir et dans les produits alimentaires et cosmétique [1].

Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement [2].

Il existe plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques pour traiter et décolorer des effluents pollués tel que la coagulation-floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation, chimique, l'ozonation, l'échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption ... [3].

L'adsorption s'est avérée efficace et relativement bon marché pour l'adsorption des colorants [4], à cause de sa grande capacité d'épuration des eaux contaminées.

Le charbon actif [5], est l'adsorbant le plus couramment utilisé mais reste très onéreux et nécessite une régénération difficile.

Les algues [6]), les déchets de cendres volantes des cimenteries [7]), l'enveloppe des graines de riz [8], les matériaux siliceux, les argiles synthétisées [9], et les argiles naturelles [10], sont également utilisés à cet effet.

L'utilisation des argiles comme adsorbants, présente un intérêt dans le traitement des eaux de rejets industriels car elles développent une surface importante, une charge négative, une possibilité d'échange cationique et une large disponibilité dans la nature.

Les argiles utilisées dans cette thèse sont : la bentonite de la région de Maghnia, le ghassoul commercial et l'argile de la région de Beni-Mester située de 12 km à l'Ouest de la ville de Tlemcen.

L'étude présente dans cette thèse consiste à éliminer deux types de colorants à savoir : le bleu de méthylène et méthylène violet par trois argiles naturelles.

INTRODUCTION GENERALE

La présente thèse est structurée en trois chapitres :

Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur les argiles et l'adsorption, les colorants synthétiques et leurs propriétés physicochimiques et impacts environnementaux.

Dans le deuxième chapitre nous présenterons les techniques de caractérisation et les matériels utilisés.

Le troisième chapitre portera sur la caractérisation des argiles utilisées dans ce travail.

Les matériaux ont été analysés par différentes techniques physico chimiques à savoir, la diffraction des rayons X, l'infrarouge IR, la microscopie électronique à balayage (MEB), la mesure de la surface spécifique (BET).

Le quatrième chapitre portera sur l'adsorption des colorants (le bleu de méthylène et violet de méthylène) par trois argiles (ARB, BN, GAS).

L'influence de certains paramètres comme le temps de contact, la température et le pH, la masse d'adsorbant seront exposées. Les isothermes, les modèles d'adsorption suivie d'une étude cinétique et thermodynamique sont également présentées

Enfin nous terminons notre étude par une conclusion générale.

REFERENCES

- [1] F.A Batzias., D.K Sidoras. Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Bioresour. Technol*, 2007(98)1208- 1217.
- [2] I.A.W Tan., B.H Hameed., A.L Ahmad., Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chem. Eng. J*, 2007(127) 111-119.
- [3] S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraju. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *J. of Envir. Chem. Engin.* 1 2013 ,629-641.
- [4] R., Sanghi. , B.Bhattacharya. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies *Color Technol*, 2002(118) 256-269.
- [5]Fu. Y; Ghavat. V. Removal of a dye from an aqueous solution by the fungus aspergillums Niger, *Quality Research Journal of Canada*, 2000, (35) 95-111.
- [6]R., Viraraghavat. , Ramakrishna. Fly ash for color a removal from dye solution, *Water Quality Research Journal of Canada*, 1999 (33) 505-517.
- [7] DK Singh. , B., Srivastava. Basic dyes removal from wastewater by adsorption on rice husk carbon, *Indian Journal of Chemical Technology (IJCT)*, 2001(2 8)133-139.
- [8] F., Alexander. , V. J. P Poots. , G Mckay. Adsorption kinetics and diffusional mass transfer processes during color removal from effluent using silica”, *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1978(17) 406-410.
- [9]T., Yomagishi. , W., Ogasawara. , E., Narita.. Uptake of anionic dispersed to dye by layered double hydroxide siliceous porous substances, *Clay Science*, 1999 (11) 1-10.
- [10]R., Anbarasan. , W., Lee. D and Sim S, Adsorption and intercalation of anionic surfactants onto layered double hydroxides, *Bull Mater Sci*, 2005, 8 (2) 145-149 .

Chapitre I :

Recherche Bibliographique

I. Argiles

L'argile est une matière première très abondante dans la nature. Le terme "ARGILE" désigne non seulement une formation rocheuse, mais définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$) [1].

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par [2, 3] :

- ✓ Leur abondance dans la nature,
- ✓ L'importance des surfaces qu'elles développent,
- ✓ La présence de charges électriques sur ces surfaces,
- ✓ L'échangeabilité des cations interfoliaires responsables de l'hydratation et du gonflement, ce qui confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, etc...) et de certaines impuretés [4, 5].

Les impuretés sont constituées des :

Oxydes et hydroxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).

Minéraux ferrières : l'hématite Fe_2O_3 , la magnétite Fe_3O_4 .

Carbonates : la calcite CaCO_3 , la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Matières organiques.

I. 1. Structure des argiles

Les argiles sont formées par l'empilement des feuillets élémentaires constitués par deux types de plans. Il s'agit du plan de tétraèdres et du plan d'octaèdres. Le plan de tétraèdres, noté Te, est composé de tétraèdres d'atomes d'oxygène autour de chaque atome de silicium (figure I.1). Un tétraèdre est lié à un autre par le biais d'une liaison hautement covalente grâce au partage d'atomes d'oxygène, le cation tétraédrique généralement Si^{4+} , peut être substitué par Al^{3+} ou Fe^{3+} [1,6].

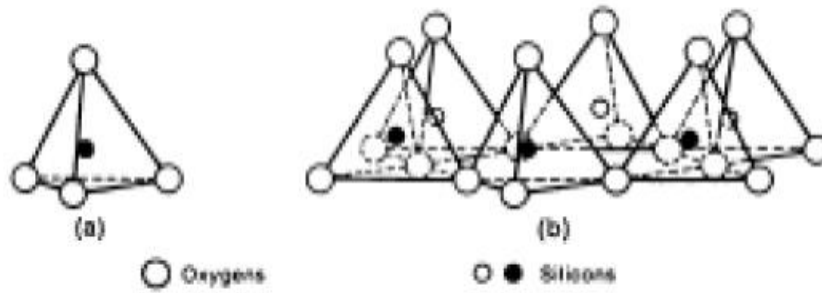


Figure I.1 : Représentation de la couche tétraédrique

Le plan d'octaèdres, noté Oc, est formé par des atomes d'oxygènes et des groupements hydroxyles autour de chaque atome d'aluminium (figure I. 2), les cations octaédriques sont généralement Al^{3+} , Mg^{2+} ou Fe^{3+} [7,6].

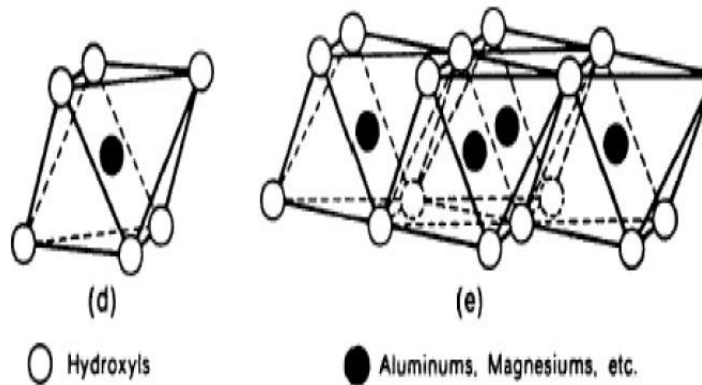


Figure I. 2 : Représentation de la couche octaédrique

La structure du feuillet est composée d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, séparées par des espaces interfoliaires qui peuvent être vide ou occupé par divers cations, l'ensemble feuillet-espace interfoliaire est appelé "unité structurale" [1, 8,9].

I.2. Classification des minéraux argileux

Les travaux de l'A.I.P.E.A. (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles) (1966 -1972) et plus tard, ceux de Pédro (1994), ont permis d'aboutir à une classification (Tableau II) qui repose sur l'utilisation des critères suivants [10] :

- Type de feuillets 2/1 ou 1/1;

- Charge globale du feuillet;

- Nature des cations interfoliaires.

- ✓ *Minéraux à 7 Å* : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T/O ou de type 1/1. Son épaisseur est d'environ 7 Å ; correspondent au groupe de la kaolinite
- ✓ *Minéraux à 10 Å* : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T/O/T ou de type 2/1. Son épaisseur est d'environ 10 Å ;
 - a) Groupe avec un espace interfoliaire constant, cas des micas $d = 10 \text{ \AA}$ avec des cations K^+ dans l'espace interfoliaire.
 - b) Groupe avec un espace interfoliaire qui varie, cas des smectites et des vermiculites avec $d = 15 \text{ \AA}$
- ✓ *Minéraux à 14 Å* : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T/O/T et de couches octaédriques interfoliaires ;
- ✓ *Minéraux interstratifiés*: un minéral interstratifié régulier est formé de l'empilement régulier de différents types de feuillets de minéraux argileux simples, l'empilement se fait selon des séquences répétitives. Un minéral interstratifié est considéré comme irrégulier si l'empilement des feuillets est aléatoire.

Tableau I.1 : La classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	<i>Structure</i> T = couche de tétraèdre O = couche d'octaèdre
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectites Illites Vermiculites Micas	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite Illite Vermiculite Muscovite Biotite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T ↑ H ₂ O, cations
Chlorites	Montmorillonite Saponite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T

I.3. Propriétés des minéraux argileux

I. 3. 1. L'hydratation et le gonflement

Le phénomène d'hydratation engendre le phénomène de gonflement par augmentation de nombre de couches d'eaux de solvation de cations de compensation dans l'espace interfoliaire. Le gonflement a un degré qui est fonction de la nature de l'argile, la nature des ions fixés sur l'argile, la molécule d'eau recèle en elle par trois possibilités de contracter les liaisons [11] :

- Elle est un dipôle, alors elle peut établir des liaisons de caractères électrostatiques.
- Les deux hydrogènes assurent la formation des liaisons d'hydrogènes.
- Son atome d'oxygène possède deux paires d'électrons libres (orbitale Sp³) ; ce qui permet de former des liaisons de coordination.

I. 3. 2. La densité de charge spécifique

La densité de charge spécifique est le rapport entre la capacité d'échange cationique (CEC) et la surface spécifique S de la particule argileuse. Deux types de charge existent dans les milieux argileux [12, 13]:

- Une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} pour Si^{4+} dans la couche tétraédrique ; Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans la couche octaédrique),
- Une charge de surface variable selon le pH du milieu liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux.

L'augmentation de la densité de charge spécifique réduit le gonflement ou la pression de gonflement des matériaux argileux. Cette augmentation entraîne l'attraction des ions, ce qui va provoquer donc une diminution de son épaisseur.

I.3.3. Capacité d'échange cationique

Les minéraux argileux peuvent avoir des charges variables induites par des substitutions isomorphiques, pouvant être tétraédrique (Si^{4+} par Al^{3+}) ou octaédrique (Al^{3+} par Fe^{2+} , Mg^{2+} ou bien Mg^{2+} par Li^+), créant un déficit de charges positives au sein du cristal. Ce déficit de charges positives au sein de la structure des argiles est compensé par la présence des cations interfoliaires (ex : Na^+ , Ca^{2+} , ...) liés électrostatiquement aux feuillets, généralement en surface. Ces faibles liaisons permettent à ces cations présents dans le minéral argileux de s'échanger avec les cations de la solution externe. La concentration en cations échangeables est dite capacité d'échange cationique, souvent mesurée en milliéquivalent par 100 grammes d'argile [14].

I.3.4. Charge des surfaces argileuses

La charge des surfaces argileuses est connue par les travaux de Brindley [15] et Bailey [16]. 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.

I.4 Les principaux adsorbants argileux

- ❖ **La montmorillonite:** argile de type (2:1) et structure $(M (Al_1, 67Mg_0, 33OH_2) Si_4O_{10})$ avec «M = Na, K ou Ca », elle se caractérise par d'importants phénomènes de dilatations et de substitutions isomorphes et est très répandue dans les sols [17]. La montmorillonite est une smectite dioctaédrique où l'ion Na^+ joue le rôle de cation neutralisant de la charge induite par les phénomènes de substitution partielle soit de l' Al^{3+} octaédrique par Mg^{2+} ou Fe^{2+} soit du Si^{4+} tétraédrique par Al^{3+} [17,18].

Les propriétés particulières de ce type d'argile sont les suivantes [19] :

- ✓ Les cohésions entre les feuillets sont faibles. Le clivage est aisé et spontané dans l'eau et par conséquent, il se produit une grande dispersion.
- ✓ Quand il n'y a pas de clivage, l'eau et ses électrolytes se placent entre les feuillets et les éloignent les uns des autres en causant le gonflement des argiles.
- ✓ La surface spécifique de la montmorillonite peut aller jusqu'à 800 m²/g, ce qui explique sa tendance à fixer des cations échangeables.
- ✓ La surface de la montmorillonite présente une grande dispersion et une importante réactivité, notamment vis-à-vis de l'ion OH^- .

- ❖ **La kaolinite :** argile de type (1:1) et de structure $(Al_2Si_2O_5)$. Le feuillet de kaolinite résulte de la liaison d'une couche tétraédrique avec une couche octaédrique, la liaison se faisant par les atomes d'oxygène. La particule de kaolinite est formée d'un empilement de ces feuillets, de l'ordre d'une centaine. Les feuillets sont liés les uns aux autres par des liaisons hydrogène relativement fortes qui empêchent le phénomène de dilatation et font de sorte que la distance de base ait une valeur faible de l'ordre de 7,2 Å. Par conséquent il en résulte que :

- ✓ l'empilement est difficile à dissocier
- ✓ Le minéral est stable et l'eau ne peut ni circuler entre les feuillets ni provoquer un gonflement ou un retrait des particules.

Cette argile est particulièrement répandue dans les sols provenant de régions à climat chaud et humide [17].

- ❖ **L'illite :** Cette argile est une phyllosilicate de type (2:1). C'est un matériau de transition entre les micas muscovitiques et la montmorillonite. L'illite est une argile très répandue dans les sols et est un précurseur des minéraux tel que la vermiculite et les

smectites. Elle se transforme dans la couche intermédiaire par substitution des cations non échangeables avec des cations hydratés échangeables [17].

❖ **La bentonite** : C'est une argile en partie amorphe avec une composition variable.

Elle contient plus de 75 % de montmorillonite, mais d'autres minerais d'argile telles que l'illite et la kaolinite peuvent être présents, aussi bien qu'une quantité variable de minerais détritiques non-argileux. Bien que certaines bentonites semblent relativement pures, la teneur des minerais non argileux est très rarement en dessous de dix pour cent. La cristobalite est fréquemment présente en bentonite. La composition de la montmorillonite elle-même change d'une bentonite à l'autre, dans son treillis ou en forme d'ions échangeables. En conséquence, les caractéristiques de la bentonite peuvent changer d'un produit à l'autre [17].

Les bentonites comme l'argile ont la propriété d'adsorber certains cations et anions leurs surfaces et de la maintenir à un état échangeable [20], la réaction d'échange étant stoechiométrique.

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes,..., etc.) [21]. La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage [22].

I.5 Application des argiles

L'argile s'applique dans divers domaines de notre vie de tous les jours et nombreux sont ceux qui l'ignorent encore. Ce sont sur les premières tablettes d'argiles qu'on a retrouvé les premières traces d'écriture. Les Egyptiens connaissaient et utilisaient les vertus de l'argile dans leur vie quotidienne (soins, hygiène, cuisine, poterie, ...). À l'époque de la Rome antique, dans les célèbres thermes, ancêtres de nos balnéothérapies, l'argile était abondamment utilisée sous forme de bains et d'enveloppements. Les Chinois, également, connaissaient bien l'argile et l'employaient comme dégraissant alimentaire. Dans tous les peuples qui sont très en contact avec la nature, l'argile est, et reste, présente et utilisée quotidiennement.

L'argile est aussi largement employée en médecine vétérinaire.

L'argile joue également un grand rôle dans différents secteurs de l'industrie à savoir :

- ✓ l'industrie du papier : le papier est fabriqué à partir de fibres de bois réduites en pâte, de poudre, de pigments et d'additifs. Des charges (ou poudres) telles que l'argile ou la craie sont ajoutées pour rendre le papier opaque.
- ✓ L'industrie de la céramique : par sa remarquable plasticité, l'argile est employée depuis toujours pour les poteries, les porcelaines. Sa technologie est en évolution constante.
- ✓ L'industrie du bâtiment : argile est aussi un excellent minéral et mélangé à d'autres matériaux comme le calcaire, par exemple, il permet d'obtenir du ciment. Briques et tuiles peuvent en effet être fabriquées à partir d'un mélange d'argile et d'eau moulé sous pression, et cuit à une température suffisamment élevée (1200°C).
- ✓ L'industrie minière : dans le cadre de l'épuration des eaux usées, l'argile peut être employée comme dépolluant, en raison de son grand pouvoir d'adsorption. En effet, elle donne d'excellents résultats en ce qui concerne l'adsorption des métaux lourds tel que le zinc contenu dans les eaux usées et polluées. Son utilisation pour l'épuration des eaux chargées en métaux lourds provenant de l'industrie minière est en train d'être étudiée.
- ✓ L'industrie pétrolière : l'argile est fréquemment utilisée dans ce secteur comme boue de forage mais intervient également comme catalyseur dans le raffinage du pétrole.
- ✓ L'élevage et l'industrie agricole : dans l'élevage des bovins, l'argile bentonite (argile colloïdale) est utilisée pour soigner et guérir les animaux souffrant de graves maladies comme l'infestation de parasites internes et toute autre forme d'intoxication importante.

L'argile, grâce à son exceptionnel pouvoir absorbant, permet de retenir l'eau dans la terre et sert ainsi, tout naturellement, de réservoir d'eau et d'engrais aux plantes. Certes, l'argile a aussi un pouvoir adsorbant (retenant les ions positifs) et constitue un véritable réservoir d'éléments nutritifs car il échange en permanence des ions avec la solution du sol environnante. La présence de ces ions échangeables entre les feuillets d'argile est importante car elle permet la nutrition des plantes. Elle cède en effet les cations retenus et les végétaux peuvent donc puiser l'eau contenue dans les pores. De plus, les processus d'échange ionique permettent de réaliser la fixation d'ions indésirable

- ✓ s tels que des pesticides ou des déchets toxiques ou radioactifs.

II. Colorants

Un colorant est une substance naturelle ou synthétique qui a la propriété de colorer durablement le support en s'y fixant [23]. Pour qu'un composé soit colorant, il est nécessaire que ses molécules possèdent des groupes chromophores et des groupes auxochromes [24].

- Les groupements chromophores sont des composés organiques insaturés et aromatiques qui permettent une absorption importante de la lumière dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet car ils contiennent les électrons responsables pour faire la transition électronique de l'état fondamental vers l'état excité.

Pour les colorants organiques, les trois chromophores les plus importants sont l'azobenzène, le triphénylméthane et l'antraquinone. Leurs structures sont les suivantes (figure I.3)

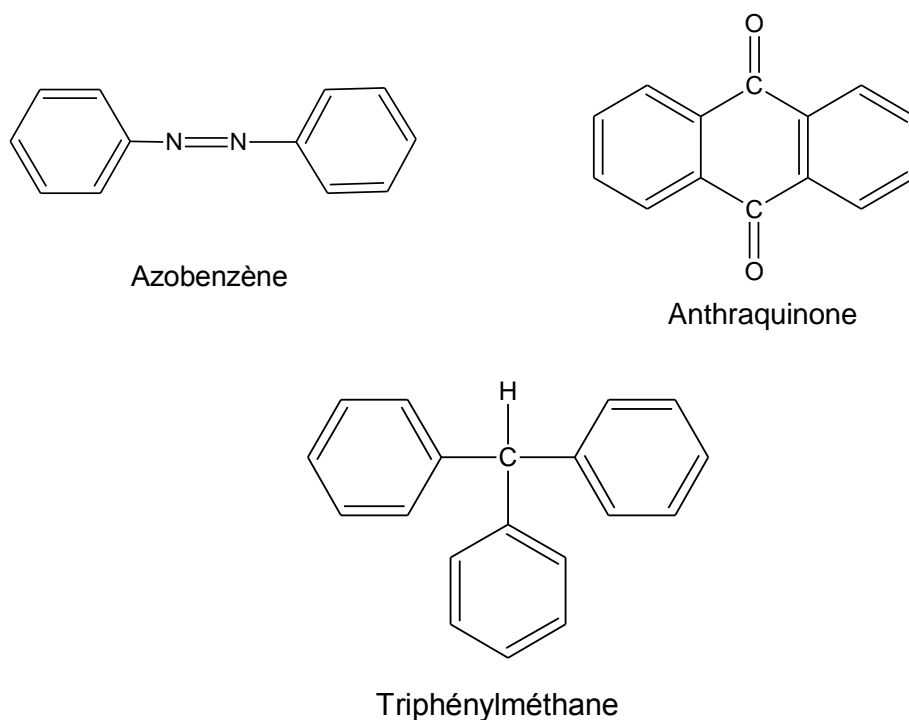


Figure I.3 : Structures des groupements chromophores.

II.1 Classification des Colorants

Les colorants peuvent être classés selon leur structure chimique ou leurs méthodes d'application aux différents substrats tels que les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques, etc. Mais nous ne nous intéresserons ici qu'à leur structure chimique.

Au point de vue chimique, on est amené à grouper les produits présentant le même squelette ou les mêmes éléments constitutifs. On retrouve ainsi la classification ancienne par chromophore mais il est à noter que plusieurs colorants possédant le même chromophore s'appliquent de façons très différentes selon qu'ils renferment ou non, par exemple, des groupes solubilisant, des groupements accepteurs de protons ou de longues chaînes alkyles, etc.

Dans la seconde édition du Colour Index, outre la classification par chromophores, on trouve une classification basée sur les propriétés tinctoriales et les nuances que l'on désire conférer au substrat (jaune, orangé, rouge, violet, bleu, vert, brun ou noir). La classification par chromophores conduit à distinguer les principales familles suivantes: colorants azoïques, colorants carbonylés (anthraquinoniques, indigoïdes, thioindigoïdes, etc.), colorants au soufre, colorants de di- et triarylcation et colorants apparentés, colorants divers comprenant les colorants méthiniques, les phtalocyanines, colorants stilbéniques, quinoléiniques, nitrés et nitrosés.

Nous avons adopté la classification qui tend à réunir dans un même groupe les colorants possédant les mêmes propriétés tinctoriales, le même caractère fonctionnel et la même solubilité.

II.1.1. Les colorants solubles

II.1.1.1. Les colorants acides

Ils sont nommés ainsi parce qu'ils sont appliqués généralement en bain acide. Ce sont des colorants utilisés essentiellement pour la teinture de la laine et de la soie à cause de leur grande affinité pour les fibres protéiniques mais ils sont également utilisés pour teindre des polyamides et des fibres acryliques. Un très petit nombre d'entre eux jouit de la propriété de teindre le coton en bain neutre ou alcalin, en présence de sels neutres (chlorure ou sulfate de sodium).

Le premier colorant acide a été fabriqué par Nicholson en 1862 par sulfonation du bleu d'aniline. Ce colorant a été connu sous le nom de « bleu de Lyon ». Depuis, beaucoup de colorants ont été convertis en colorants acides par sulfonation, ce qui a rendu plus facile leur application dans la coloration de la laine.

Le premier colorant acide azoïque fut synthétisé en 1876 par couplage de l'acide sulfonique diazoté avec le β -naphthol. Ce colorant connu sous le nom de Orange II (C. I. Acid Orange 7), est le premier colorant ayant servi à l'apparition d'une large gamme de colorants acides azoïques

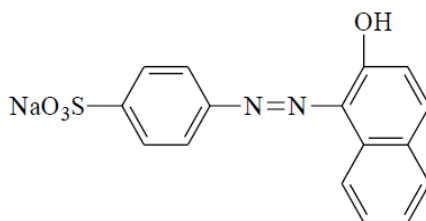


Figure I.4 : C.I. Acid Orange 7

Les colorants acides sont caractérisés par la présence dans leur molécule d'un ou de plusieurs groupes acides tels que $-\text{SO}_3\text{H}$ (acide sulfonique) ou $-\text{COOH}$ (acide carboxylique). Ils se présentent le plus souvent sous forme de sels de sodium ou de potassium.

La fixation des colorants acides sur les fibres se fait par réaction chimique. Dans un bain acide ($\text{pH} \leq 4,8$), la fibre F réagit comme une base.

Les groupes sulfonés $-\text{SO}_3\text{H}$ sont responsables de la solubilité de la molécule du colorant [25]. Plus la molécule comporte de groupes sulfonés, plus elle est soluble et plus son pouvoir diffusant au sein de la fibre textile est grand.

II.1.1.2. Les colorants basiques

Ce sont des sels de bases organiques qui sont caractérisés par la présence d'un ou de plusieurs groupes basiques (NH_2 , groupe amine) substitués ou non. Ils servent à teindre la laine, la soie et certaines fibres synthétiques en bain neutre [26].

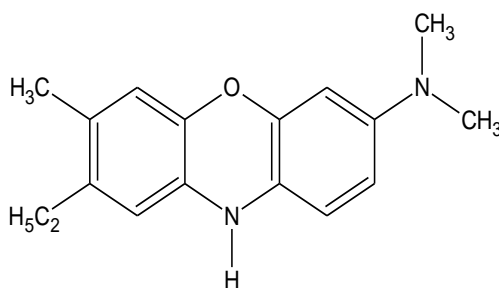


Figure I.5 : Bleu de Capri.

II.1.1.3. Les colorants réactifs

Ils appartiennent essentiellement aux familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine. Ils renferment des groupements qui réagissent chimiquement avec la cellulose, la laine, la soie et les polyamides, avec établissement d'une liaison covalente entre le substrat et le colorant [27].

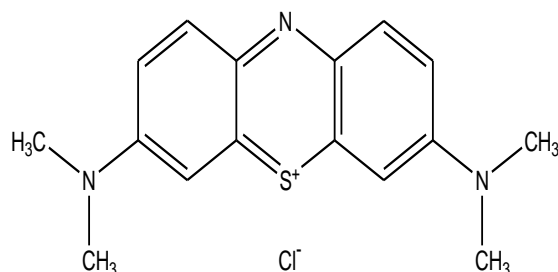


Figure I. 6 : Bleu de méthylène

II.1.1.4. Les colorants directs

Ils sont aussi appelés colorants substantifs. Ils constituent une classe importante de produits pour la teinture (en bain neutre ou légèrement alcalin) du coton et autres fibres cellulosiques.

II.1.1.5. Les colorants au chrome

Ce sont des colorants acides généralement utilisés pour la teinture de la laine mais peuvent être également appliqués sur coton et sur polyamide.

II.1.1.6. Les colorants métallifères

Ils dérivent des colorants au chrome et constituent de véritables complexes colorant-métal. Ils peuvent teindre les fibres de laine et les fibres de polyamide.

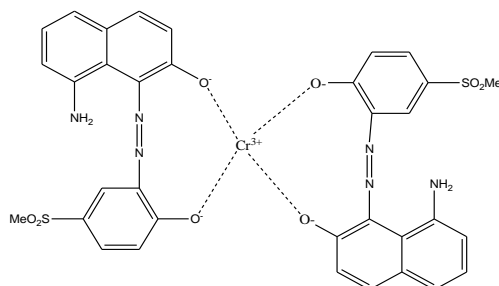


Figure I.7: Gris Irglane

II.1.2. Les colorants insolubles

Cette classe renferme les colorants de cuve, les colorants au soufre, les colorants dispersés et les colorants azoïques insolubles.

II.1.2. 1. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes et une multiplicité des structures étudiées. Ils se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, les azoïques dispersés et à mordant non ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15% des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teintures et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents. Or ces composés organiques cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitement habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [28].

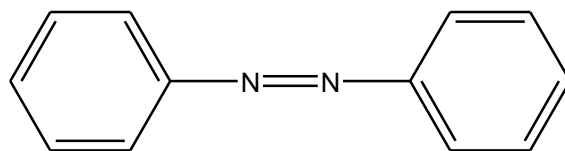


Figure I. 8 : Structure d'un l'azobenzene

III. Toxicité des colorants

De nombreux colorants utilisés dans l'industrie textile sont toxiques pour l'homme ou potentiellement nocifs pour l'environnement [29].

Un colorant est toxique lorsqu'il possède la capacité de modifier le code génétique des cellules humaines et de déclencher potentiellement des effets cancérogènes [30].

Comme exemple, les colorants acides renferment dans leurs grandes majorités des groupements azoïques. Cette fonction est à la base de leur toxicité ; ils libèrent, par réduction, des amines aromatiques qui provoquent l'apparition des tumeurs chez l'homme [31]. Comme colorant représentatif de ce groupe, on peut citer le rouge Congo.

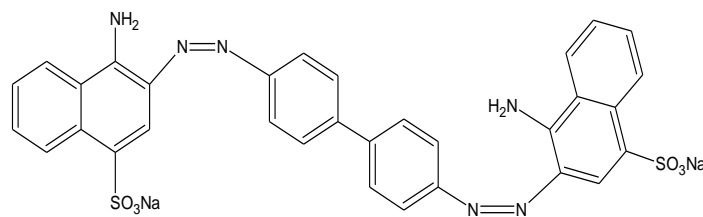


Figure I. 9: Formule développée du Rouge Congo.

Les résultats des tests menés dans ce domaine permettent d'énoncer que plus de 10% des colorants textiles actuellement utilisés posent des problèmes de toxicité, bien qu'aucune obligation légale n'existe pour le moment pour remplacer ces colorants dangereux pour la santé par des produits inoffensifs [32].

III.1. Toxicité des colorants azoïques

La toxicité des colorants azoïques 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 la leur exposition prolongée aux colorants azoïques [33]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [34].

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment indirectement par leurs dérivés amines [35]. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique (enzyme azo-reductase) [36] des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène.

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA [37], l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3.1 µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

IV. Utilisation des colorants [38]

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- Pigments (industrie des matières plastiques) .
- Encre, papier (imprimerie) .
- Colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire) .
- Pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment).

- Colorants capillaires (industrie des cosmétiques).
- Colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique).
- Carburants et huiles (industrie automobile etc.,...)
- Colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants Textiles à usage médical etc.

V. Traitements des colorants

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdus par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (Tableau I.2).

Tableau I.2: Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [39,40]

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

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Koprivnac et al [41] et Tan et al [42] se divisent en trois types :

V.1. Physique

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation): processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fin suspension

sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floccs).

Les floccs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficace pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [43,42].

Par ailleurs, la coagulation - flocculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau.

- Adsorption (sur charbon actif) : l'adsorption est transfère de pollution de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est l'adsorbant le plus utilisée pour la réduction de la couleur, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants cationiques, à mordant, colorants dispersés, de cuve et réactifs [44], pour un type donné de carbone, dans une certaine gamme de pH [45], et pour une concentration en impuretés relativement constante afin de prévenir un relargage dans l'effluent.

De plus, ces techniques non destructives requièrent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides.

Dans la plupart des cas, les résidus solides sont répandus dans de remblais, mais des dispositions particulières doivent être prises à l'égard des organiques qui peuvent lixivier avec le temps.

- Osmose inverse, filtration : la filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nano-filtration et osmose inverse.

L'effluent passe à travers une membrane semi perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques.

V.2. Chimique

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour le traitement des organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant des procédés biologiques, traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [46].

Les méthodes chimiques les plus utilisées sont :

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),
- Réduction (Na₂S₂O₄),

- Méthode complexométrique,
- Résine échangeuse d'ions.

V.3. Biologique

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les micro-organismes. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène. Ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas suffisamment efficaces pour les rejets textiles.

De nombreuses classes de colorants telles que les azoïques, les colorants acides (à cause des groupes sulfonés) et les colorants réactifs y sont récalcitrants [47,48].

Seuls les colorants de structure chimique simple et de faible poids moléculaire et faiblement substitués ont des taux de décoloration importants [49].

V.3.1. Traitement aérobie

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres micro-organismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques, il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles [50].

Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement [50,51].

La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation.

V.3.2. Traitement anaérobi

En absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO relativement élevée.

Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants.

La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature [52,53]. Venceslau et al. [54] ont estimé la réduction de coloration par les procédés biologiques à seulement 10-20 %.

Cette constatation laisse à présager d'autres techniques qui permettraient d'abaisser le degré de rétractabilité de la charge polluante en association avec les méthodes biologiques.

VI. Adsorption

Phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus. Certains minéraux, comme les argiles ou les zéolites, sont d'excellents adsorbants, grâce à leurs très grandes surfaces spécifiques. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat.

VII.1 Types adsorption

Selon les énergies de liaison mises enjeu, deux types adsorption peuvent être distingués l'adsorption physique ou l'adsorption chimique [55 ,56].

VII.1.1 Adsorption physique (ou physisorption)

Ce phénomène d'adsorption par les solides est dû à des forces d'interaction physique entre les atomes constituant la couche superficielle du solide et les molécules de la phase gazeuse ou liquide se trouvant au contact du solide.

Ces forces d'interaction font intervenir des forces de Van der Waals ainsi que des liaisons hydrogène. Elles existent quelle que soit la nature du solide et des molécules d'adsorbat.

Il existe également des forces électrostatiques (coulombiennes) si le solide ou le gaz sont polaires par nature (attraction entre deux dipôles de deux molécules).

Des forces dispersives, de type London, peuvent intervenir en raison de la fluctuation rapide de la densité électronique dans chaque molécule.

Dans ce cas, les énergies mises en jeu sont faibles et inférieures à 20 kcal/mol ; l'adsorption est alors réversible. Les sites d'adsorption ne conduisent pas à une adsorption spécifique [57].

VII.1.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Dans ce cas, l'adsorption met en jeu des interactions de nature chimique entre les atomes superficiels du solide et les molécules d'adsorbat. Il s'agit d'un transfert de charges et d'une distribution de celles-ci entre l'espèce adsorbée et l'adsorbant. Ceci aboutit à la formation de liaisons fortes à caractère covalent ou ionique. Dans ce cas, l'énergie est plus grande et la distance entre la surface et les molécules adsorbées est plus courte que dans le cas de la physisorption. L'adsorption chimique a lieu sur certains groupes fonctionnels ou sites particuliers à la surface du substrat. Les énergies mises en jeu sont généralement comprises entre 20 et 100 kcal/mol et l'adsorption est irréversible [58].

➤ Calcul des quantités adsorbées

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé.

La quantité de produit adsorbée exprimée en (μ moles, μ g ou mg) de soluté par gramme de solide adsorbant est donné par la relation suivante :

$$q = (C_0 - C_e) \cdot V/m \quad (I.1)$$

Avec, q : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg.g⁻¹)

C_0 : Concentration initiale (mg.L⁻¹)

C_e : Concentrations à l'équilibre (mg.L⁻¹)

V : volume de l'adsorbat (L)

m : masse de l'adsorbant (g).

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

Présentant l'évolution de (q) en fonction de (C_e).

VIII .Classification des isothermes d'adsorption

Gilles et coll. (1974) ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérées comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées [59]. Ces classes sont représentées sur la Figure I.10. Le type

d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes [60]:

- la forme de l'isotherme.
- l'existence de paliers sur les isothermes.
- le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire).
- l'orientation des molécules adsorbées.

VIII.1: Les isothermes de type C

Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution K_d (l.kg-1) [59]. Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores.

VIII.2 : Les isothermes de type L

Le modèle de Langmuir « standard », indique une adsorption à plat de molécule bi-fonctionnelles [60]. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant [59].

VIII.3 : Les isothermes de type H

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.

VIII.4 : Les isothermes de type S

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique; ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative [59].

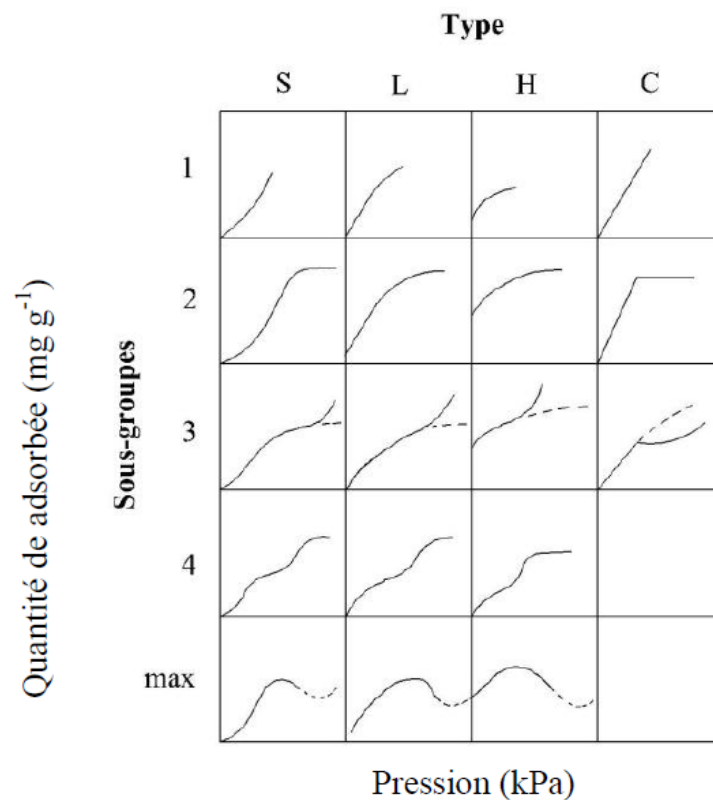


Figure.10: Classes des isothermes d'après Gilles et al cite par [61].

IX. Les modèles d'isothermes d'adsorption

IX.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir établi en 1918 [62], basé sur les hypothèses suivantes :

- La formation d'une seule couche d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant.
- L'existence de sites définis d'adsorption.
- La surface est uniforme : tous les sites de fixation sont énergiquement équivalents (un seul type de site d'adsorption).
- Absence d'interaction entre les molécules adsorbées.

L'équation de Langmuir s'écrit de la façon suivante :

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (\text{I.2})$$

Avec :

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

C_e : Concentration en adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L).

q_m : Capacité d'adsorption à saturation (caractéristique de la formation de la monocouche de molécules adsorbées), (mg/g)

b : Constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

Cette équation peut être linéaire sous la forme suivante :

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

Si l'équation de Langmuir est valable pour décrire nos résultats expérimentaux, elle doit vérifier la forme linéaire de l'équation de base en système de coordonnées :

$C_e/q_e = f(C_e)$, ce qui nous permettra d'accéder aux constantes q_m et b .

➤ Hall et al 1966, ont définie un paramètre R_L défini par :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{I.4})$$

C_0 : la concentration initiale du soluté dans la solution en mg.l^{-1}

ou

K_L (l/mg) est la constante d'équilibre de Langmuir.

R_L : indique la nature de la forme de l'isotherme.

$R_L > 1$ Adsorption défavorable

$0 < R_L < 1$ Adsorption favorable

$R_L = 0$ Adsorption irréversible

$R_L = 1$ Adsorption linéaire

IX.2 Modèle de Freundlich

Contrairement au modèle de Langmuir, l'équation de Freundlich (I.4) est souvent adaptée pour modéliser des isothermes d'adsorption de toutes sortes type I, II ou III, elle a été proposée mathématiquement pour modéliser une allure de courbe isotherme quelconque. Son expression est la suivante :

$$q = K \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{I.5})$$

q : Concentration du polluants sur le solide (mg/g)

K : Constante empirique corrélée à la capacité de fixation de l'adsorbat

n : Constante relative à l'affinité entre l'adsorbat et la surface

A partir d'une série de points expérimentaux, les constantes K et n sont déterminées par linéarisation de l'équation suivante :

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_f + (1/n) \text{Log } C_e \quad (\text{I.6})$$

q_e : capacité d'adsorption.

C_e : concentration en équilibre d'adsorbant en solution.

K_f : caractérise le pouvoir adsorbant du support.

$1/n$: est l'affinité du soluté pour l'adsorbant et représente la pente de droite.

Selon les valeurs de $1/n$, on distingue :

$1/n=1$: l'isotherme est linéaire de type C

$1/n > 1$: l'isotherme est concave de type S

$1/n < 1$: l'isotherme est convexe de type L

$1/n \ll 1$: l'isotherme est de type H

X. Modélisation de la cinétique de l'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A l'instant des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques

d'adsorption dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant. Trois cas de figure peuvent se présenter :

- ✓ Le matériau solide adsorbant est non poreux et il aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles.
- ✓ Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux.
- ✓ Le matériau poreux est complexe avec présence de pores de tailles différentes (micro-méso-macropores) ; la vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection -dispersion dans les méso et macropores.

Parmi les modèles de cinétique d'adsorption il y a les modèles basés sur :

- ✓ la composition des milieux où la vitesse de sorption à un instant t est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant t et son état à l'équilibre ;
- ✓ sur la diffusion ; la vitesse d'adsorption est déterminée par la diffusion moléculaire.

Nous présentons ci-dessous quelques modèles de cinétique d'adsorption

X.1 .Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, q_e , et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [63].

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen [64].

La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

(I.7)

Avec: q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg g^{-1}), t : le temps de contact (min), k_1 : constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation (I.7) donne:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

(I.8)

X.2. Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [65]. Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

(I.9)

L'intégration de l'équation (I.9) donne:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

(I.10)

avec k_2 constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre ($\text{g mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$), q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg g^{-1}).

La quantité d'adsorption à l'équilibre (q_e) et la constante du pseudo second ordre taux k_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t / q_t en fonction de T .

XI. Etude thermodynamique de l'adsorption

Les paramètres thermodynamiques qui doivent être considérés pour déterminer le processus sont des changements de l'enthalpie standard (ΔH°), l'entropie standard (ΔS°) et l'énergie standard libre (ΔG°) due au transfert de l'unité du corps dissous à partir de la solution sur l'interface solide- liquide.

ΔG : Enthalpie libre de l'état final – enthalpie libre de l'état initial dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface à la température T, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique (ΔS) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{I.11})$$

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$) [66].

La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

La relation thermodynamique $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ associée à la relation $\Delta G = -RT \ln K$, nous permet d'aboutir à l'équation d'Eyring [67].

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

(I.12)

K : constante de distribution de sorption

R : constante des gaz parfaits

T : température °K

La variation d'entropie (ΔS) est une mesure du désordre.

XII. Facteurs influençant l'équilibre

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat dépend de plusieurs facteurs, dont les principaux sont cités ci-dessous :

✓ Surface spécifique :

L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant [68]. La dépendance de la cinétique d'adsorption et la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour le choix de l'adsorbant, pourtant cette surface externe ne représente qu'une portion minime de la surface totale apte à adsorber. Cette surface totale

peut être augmentée par le broyage total du solide et ceci fait multiplier sa porosité totale [60].

✓ **La nature de l'adsorbat :**

D'après la règle de Lundenius [69] : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Par contre, d'après les règles de Traube [70] : « l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croit lorsqu'on parcourt une série d'homologue » [71].

✓ **La polarité :**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses est importante avec des adsorbants hydrophobes, par contre elle est non significative avec les adsorbants polaires très hydrophiles.

✓ **Le pH :**

Le pH a parfois des effets non négligeables sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux valeurs de pH les plus faibles. Cette propriété s'applique à l'adsorption des substances acides [72].

✓ **La température :**

Le phénomène d'adsorption est endothermique ou exothermique suivant la nature du matériau. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature qui atteste de la variabilité des processus thermodynamiques.

XIII. Principaux Adsorbants

Un bon adsorbant doit avoir les qualités suivantes :

- une haute capacité d'adsorption.
- une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations.
- une sélectivité élevée.
- une aptitude à être facilement régénéré et utilisé de nouveau
- une grande inertie chimique.
- un prix peu élevé

XIII.1. Principaux adsorbants industriels.

Les principaux adsorbants industriels sont : [62,73]

- Les argiles et terre décolorantes
- Les gels de silice
- L'alumine et bauxite activées
- Les tamis moléculaires
- Le charbon actif
- Le Noir animal (obtenu par la carbonisation d'os)

XIV. Les propriétés physiques des adsorbants

Tous les adsorbants précédents sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physique :

- ◆ Porosité interne
- ◆ Fraction de vide interne e correspondant à un garnissage e vrac
- ◆ Masse volumique apparente de la couche en vrac
- ◆ Masse volumique de la particule.
- ◆ Masse volumique vraie.
- ◆ Surfaces spécifique des pores
- ◆ Rayon moyen des pores
- ◆ Capacité théorique d'adsorption correspondent a la quantité maximale de soluté qui peut être adsorbée dans les conditions opératoires par unité de masse d'adsorbants frais.

Tableau I.3: les propriétés de quelques adsorbants [74].

Nature	Porosité interne (%)	Dégré de vide externe (%)	Masse volumique (g/cm³)	Surface spécifique (m²/g)
Alumine	30-40	40-50	0.72-0.88	200-300
activée	45-55	35	0.65-0.70	600-700
Tamis	55-75	35-40	0.16-0.48	600-1400
moléculaire	70	40	0.40	320
charbon				
actifs				
Silica gel				

REFERENCES

- [1] S. Caillère., S. Hénin and M. Rautureau. Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature Tome I. Edition Masson 1982.
- [2] G. Pédro. Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol. Edition Masson 1994.
- [3] Michel D. Annuaire des minéraux du Canada 2003.
- [4] G. Millot. Géologie des argiles. Edition Masson 1964.
- [5] J. Fabries et A. Weisbord . Détermination des minéraux des roches au microscope polarisant. Edition Lamarre. 1991.
- [6] A. Ruellon and J. Deletang, Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols. Orstom. Paris. , 1997
- [7] P. F. Luckham, S. Rossi, Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. Adv. Colloid Interface Sci. , 1999, (82), 43-92.
- [8] R. Calvet, Le sol, propriétés et fonctions. Constitution et structure, phénomènes aux interfaces. Tome 1, Dunod, Paris. , 2003.
- [9] G. Sposito, The chemistry of soils, Oxford University Press, New York., 1989.
- [10] A. Benchabane. Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères. Thèse de doctorat. Université Louis Pasteur - Strasbourg I 2006, 228.
- [11] S. Laribi, J. M. Fleureau, J. L. Grossiord and N. Kbir-Ariguib, Comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays. Rheol. Acta 44, 2005 ,262-269.
- [12] Jad Wakim, Influence des solutions aqueuses sur le comportement mécanique des roches argileuses. Thèse de doctorat de l'Université de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris 2005.
- [13] I. Lefevbre et A. Lajudie, Détermination des capacités d'échange des argiles, Corrélation avec certaines propriétés physico-chimiques. Note technique C. E. A, SESD/87. 11, 1987.
- [14] Y.C Chiu., L.N Huang and J.F Huang. Determination of cation exchange capacity of clay minerals by potentiometric titration using divalent cation electrodes. Colloids and surfaces, 1990, (46), 327-337.

- [15] G.W Brindley, Discussion and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates. *Clay and Clay Minerals*, 1966, (14), 27-34.
- [16] S.W. Bailey. G.W Brindley., W.D Johns., R.T Martin and M Ross, Summary of national and international recommendations on clay mineral nomenclature. *Clay and Clay Minerals*, 1971, (19), 129-132.
- [17] L. Scrano ., Transformations photochimiques des diphényléthers en phase liquide et sur support solides. Doctorat Européen (chimie industrielle). 1997.
- [18] L. Bois., A. Ribes ., M Petit-Ramel, M.F Grenier-Loustalot, *J. Chem. And Eco.*, 2003, (19), 263- 273.
- [19] M. El M'rabet , Contribution à l'étude de l'adsorption du carbofuran et du phénamiphos par les complexes argilo-humiques et par les sols et de la biodégradation du carbofuran. Thèse d'état, aguadir, 2002.
- [20] A. Demirbas, A. Sari, O. Isildak , *J. hazardous Materials B*, 2006 , (135), 226-231.
- [21]T. Alemdaroğlu , G. Akkus ,M. Önal , Y. Sarikaya ,*Turkish J.Chem.*, 2003,(27), 675.
- [22]G.Akçay , K. Yurdakuç ,*J. Turkish , J. Chem.*, 1999,(23), 105.
- [23]H. Nozet, *Textiles chimiques. Fibres modernes*. Edition Eyrolles ,1976.
- [24]H.D.Williams and I.Fleming. *Spectroscopic methods in organic chemistry*. Edition Mc Graw-Hill ,1966.
- [25] S.Farben , *Procédé systématique pour la teinture de fibres polyamides avec des colorants acides en bain long*. Edition Bayer, 2006.
- [26] H. Zollinger, *Color Chemistry-Synthesis, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments*. VCH Publishers, New York edition, 1987.
- [27]S. Karcher, Suitability of different sorbents for the removal of reactive dyes from wastewater. Thèse de Doctorat, Université de Berlin, Allemagne, 2000.
- [28]. M. Capon, V. Courilleau, C. Valette, *Chimie des couleurs et des odeurs*, Jan. (Association Culture Technique), 1993.
- [29]M.L. Lemonnier et M. Viguier , *Les textiles et leurs entretiens*. Edition Jaques Lanore, 1978.
- [30]M.Mazet, O. Dusart, M. Roger et D. Dussoubs-Marimer , *Elimination de colorants de l'industrie textile par des sciures de bois*. *Revue des Sciences de l'Eau*, 1990, (3), 129-149.

- [31] Y.S.Choi and J.H. Cho, Color removal dyes from wastewater using vermiculite, *Environmental Technology*, 1996. (17), 1169-1180.
- [32] A.Safa Özcan and A. Özcan, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, (276), 39-46.
- [33] H.Wolfgang , Pour que les textiles ne rendent plus malade. Edition Jäger Hydrotax GmbH, 2001.
- [34] L. Rehn, Blasengeschwulste bei Fuschin arbeiten. *Arch. Klein Chir*, 1895, 50, 588.
- [35] IARC, World Health Organization International Agency for research on cancer, Monographs on the evaluation of the carcinogenic rsk of chemicals to human, "Some industrial chemicals and dyestuff", Lyon, France 29 ,1982.
- [36] R.D. Combes, R.B. Haveland, ASmith, review of the genotoxicity of food, drug, and cosmetic colour and other azo, trphenylmethane and xanthene dyes. *Mutation Research/ Reviews in genetic toxicology*, 982, (98) ,101-243.
- [37] U. Pagga, D. Brown, *Chemosphere*, 1986, (15) ,479-491.
- [38]M.N .Crep.Dermatoses professionnelles aux colorants.DMT.fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle, INRS, 4e trimestre, 2004.
- [39] U.S. Environmental Protection Agency, Manual Best management practices for pollution prevention in the textile industry, EPA/625/R-96/004, Septembre ,1996.
- [40] N.R.Azbar, T.Yonar Kestioglu.,K. *Chemosphere* , 2004, 55,(1), 35-43.
- [41] N . Koprivac. G. Bosanac, Z.Grabaric , S. Paric. Treatment of waste water from dye industry .*Environ .Technol.* 1993,(14) , 385-390.
- [42]B.N. Tan, T. TTeng , A.K.M.Omar «Removal of dyes and industrial dye wases by magnesiumchlorit wat.res .2000,(34),597-601.
- [43]T. Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. LE MARECHAL «The study of the effect of the variables on H2O2/UV decoloration of vinylsulphonedye : part II. » *Dyes Pigments*, 2002, 54.
- [44] P.C.Vendevivere, R. ianchi, W. Verstraete, Treatment and creuse form the textile wet-processingindustry: review of emerging technologies». *J. Chem. Techn. Biotechn.* 1998, (72), 289-302.
- [45] C. Raghavacharya, «Colouremovalformindustrial effluents – a comparative review of available technologies». *Chem. Eng. World*, 1997, (32), 53-54.
- [46]O.J. Hao, H. Kim, P.C.Chiang, «Decolorization of wastewater. *Crit. Rev. Envrin. Sci.Technol.* 2000, 30(4), 449-505.

- [47] W.W. Eckenfelder Chemicaloxidation, Lancaster: Eckenfelre, Bowers, Roth, Technomic Publishinf Company, Inc., 1992, p. 1-10.
- [48]M.R. ghezzar. F. Abdelmalek ., M.Belhad ., N.Benderdouche . , A. Addou . «Gliding arc plasma assistedphotocatalyticdegradation of anthraquinonicacidgreen 25 in solution with TiO2» Applie Puzenat dCatalysis B: Environmental, 2007, (72), 304-313
- [49]T. Sano. , E .Puzenat.,C. Guillard ., C Geantet ., S .Matsuzaw . «Degradation of C2H2 with modified-TiO2 photocatalystsunder visible light irradiation»,J. Mol. Catal. A-Chem. 2008, (284), 127–133.
- [50] K.R.Sani., U.C Banerjee « Decolorization of triphenylmethanedyes and textile anddye-stuff effluent by Kurthia »sp. Enzyme and microbial Tech., 1999, (24), 433-437.
- [51] U. Pagga., K.Taeger ., Wat. Res. 1994, 28(5), 1051-1057.
- [52]H.R. Hitz.,W. Huber .,R.H. Reed ., J. Soc. Dyers and colorists ,1978, 94 (2),71-76.
- [53] E.Weber .,N.L. Wolfe ., Environ. Toxicol. Techn. , 1987, (6), 911-920.
- [54] C.M. Carliell.,S.J. Barclay.,N. Naidoo. , Water SA,1995 ,21(1) ,61-69.
- [55] P. W. Atkins, physical chemistry, 5th Ed, Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [56] Julien Reungoat, Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels. Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse ,2007.
- [57]K.E. Noll.,V. Gouranis, .,W Hou ."Adsorption Technology for Air and water Pollution Control" LEWIS Publishers Ed., INC, USA . 1992.
- [58] D.M.Young., D. Maridassoug .Cinétique des réactions hétérogènes, Ed Masson. 1982.
- [59]G.Limousin, J.P. Gaudet,L.Charlet, S. Szenknet, V .,BAR , krimissa M.,, sorption isotherms : a review on physical bases, modelling and measurement, Applied Geochemistry, 2007 , (22), 294-275.
- [60]F. Edeline ., L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux Ed. Cebedoc Sprl, Liège. 1998.
- [61]N. Naib., Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes 2006.
- [62]L. Langmuir. The adsorption of gass, mica and platinumium. J. Am. Chem. Soc., 1918 (40), 1361-1403.

- [63] Raoul CALVET, Le sol propriétés et fonction -tome 1: Constitution, Structure Phénomènes aux interfaces, Edition France Agricole, 2003.
- [64]S. Lagergren., Sven Vetenskapsakad Handl K., 24, 1, 1898.
- [65] C.C.Travis. , E.L. Etnier, A survey of sorption relationships for reactive solutes'. Journal of Environmental Quality, 1981, (10) ,3-17.
- [66]S. Mechaels. "Simplified method of interpreting kinetic data in fixed bed ion exchange", engineering and process development, 1952 ,44 (8), 1922-1929 .
- [67]A.Chakir., J. Bessiere. El Kacemi .K; Marouf. B, A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite. Journal of Hazardous Materials, 2002, (95) 29-46.
- [68]F. Edeline « Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds », tribune de l'eau N° 565,5 édition Cebedoc, Liège, 1998.
- [69] W.J.Masschelein « Processus unitaire du traitement de l'eau potable » Ed. Cebedoc Sprgl. Liège, 1996.
- [70]G. Tchobanoglous., F .Burton, And H.D.Stensel «Waste water engineering»: Treatment and reuse matcalf eddy, McGraw-Hill, Forth Edition, 2003.
- [71] A.W.Adamson « Physical chemistry of surfaces », Interscience, 1960.
- [72]A. Lopez.,A. Iguaz.,A. Esnoz., and P. Virseda « Thin Layer Drying Behaviour of Vegetable Wastes From Wholesale Market », Drying Technology. 2000 (18) 995 – 1006.
- [73]C. Lagherie., Notes de cours d'adsorption, ENSIGC de Toulouse, France., 1993.
- [74]T.N. Phan., Supports à base de silice et de dérivés de β . Cyclodextrine : synthèse, caractérisation et application en tant qu'agents de dépollution. Thèse de Doctorat, Université de Lille, France., 2000.

Chapitre II:

Materiels et Methodes

Dans ce chapitre nous présenterons les matériaux argileux qui ont été utilisés comme adsorbant dans les expériences d'adsorption des colorants. Nous détaillerons leurs caractéristiques minéralogiques, physico-chimiques, le protocole expérimental et les méthodes d'analyse.

I. LES TECHNIQUES DE CARACTERISATION

I. 1. La Mesure de la Surface Spécifique (BET)

I.1 .1: Définition

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise.

La connaissance de la surface spécifique, appelée aussi Aire Massique, est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide, quels que soient les domaines d'applications : catalyseurs, produits pharmaceutiques, noirs de carbones, charbon actif.

A titre d'exemple, des charbons actifs pourront développer des surfaces spécifiques très élevées (plus de 1000 m²/g), alors que des billes de verre non poreuses ne développeront pas des surfaces spécifiques supérieures à 1m²/g [75].

Plusieurs méthodes faisant appel à l'adsorption ont été conçues pour la détermination de la surface spécifique. Le choix du mode de mesure de la surface spécifique, dépend de certaines caractéristiques de l'échantillon : l'aspect (poudre ou corps solide), la géométrie, la valeur de la surface, faible (surface < 10 m²/g) ou élevée (surface > 100 m²/g) [76].

I .1.2 : Principe

Le principe physique, universellement reconnu pour la détermination de l'aire massique, est basé sur l'adsorption de gaz à basse température.

Il permet :

- une mesure sans modification de la texture géométrique de l'échantillon ;
- la détermination de l'aire de la totalité de la surface des particules de poudre, y compris la surface des pores ouverts ou criques en cul-de-sac, accessible aux molécules de gaz extérieures.

Ce phénomène d'adsorption s'effectue grâce à des forces dites faibles ou secondaires (forces de Van der Waals) à la surface de la poudre ou du solide ; ces forces agissent vers l'extérieur, notamment sur des molécules de gaz qui entoureraient l'échantillon à analyser,

elles se manifestent toujours à des températures basses, quelque soient la nature chimique de corps en présence.

I.1.3 : Calcul de surface spécifique

Les différents procédés utilisant l'adsorption physique de gaz à basse température sont fondés sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller, plus connus généralement sous les initiales BET, et datant de 1938. 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 de la poudre ou du solide [77].

L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide -dite équation BET- est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{(C - 1)}{V_m C} * \left(\frac{P}{P_0} \right) \div \frac{1}{V_m C}$$

(II. 1)

Avec :

V : le volume de la vapeur adsorbée par gramme de solide (cm³/g) à la pression P

P₀ : la pression atmosphérique

V_m : le volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat (cm³/g d'adsorbant)

C : une constante caractéristique du système gaz-solide étudié.

En traçant P/V(P₀-P), en fonction de P/P₀, on obtient une droite de pente (C-1)/V_m C et l'ordonnée à l'origine 1/V_mC

La pente et l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire des points expérimentaux permettent alors de calculer le volume d'une monocouche V_m et la constante C. A partir de V_m, il devient possible de calculer la surface spécifique S.

La surface spécifique de l'échantillon est donnée par l'équation suivante :

$$S = n.S_m / m \quad \text{(II.2)}$$

Où :

S : Surface spécifique de l'échantillon (m²/g)

n : Nombre de molécules de gaz adsorbées en monocouche

S_m : Surface occupée par une molécule de gaz (m^2)

m : La masse de l'échantillon (g)

II. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

➤ *Analyse morphologique*

Pour plus de détails sur l'état de surface d'adsorbant, on a effectué une l'analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (Quanta 200 FEI équipé de sonde EDAX pour microanalyse de surfaces).

La microscopie électronique à balayage est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

Le principe de MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules.

Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Les analyses de microscopie électronique a balayage ont été effectuées au niveau de laboratoire physique.

III: Analyse EDX

➤ *Analyse quantitative*

L'analyse quantitative, de la composition élémentaire des argiles, a été réalisée par spectroscopie à dispersion d'énergie de rayons X (EDX), associée à un microscope électronique à balayage.

IV : LA SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE(IR)

IV.1 Définition

La spectrométrie infrarouge (IR) fournit une solution rapide à l'identification d'un composé organique. Il suffit de vérifier l'identité de chacune des bandes du spectre de référence et du spectre du produit, tracés dans les mêmes conditions d'échantillonnage (gaz, liquide ou solide).

Elle s'utilise principalement pour l'analyse quantitative d'une molécule. Elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière. La région de spectre IR s'étend de 0.75 à 300 μm soit en nombre d'onde de 400 cm^{-1} à 670 cm^{-1} .

Chaque liaison d'une molécule vibre en permanence à une fréquence qui dépend :

- Du type d'atomes de la liaison
- Du type de la liaison.

Seules les vibrations qui font varier le moment dipolaire de la molécule absorbent les radiations infrarouges.

IV.2 : Principe

Un faisceau de lumière IR traverse l'échantillon à analyser, la lumière transmise par la cellule qui le contient est dispersée par un prisme ou réseau, qui est l'élément essentiel du monochromateur. Grâce à un détecteur qui transforme le rayonnement en signal électrique, il est ensuite amplifié à l'aide d'un amplificateur. Le spectre IR peut être obtenu à partir d'une substance quelle que soit sa nature physique.

La plupart des appareils modernes sont contrôlés par un ordinateur dont le logiciel polyvalent permet une représentation variée des résultats telle que, par exemple, la transmutante en fonction de la longueur d'onde ou encore l'absorbance en fonction du nombre d'onde.

L'apparition de spectromètre à transformé de fourrier au cours de la dernière décennie a étendu le champ d'application de l'infrarouge moyen.

Avant l'apparition de ce type d'appareil, le domaine de l'infrarouge moyen était réservé à l'analyse qualitative organique et à la détermination de structure, toutes deux basées sur les spectres d'absorption.

Actuellement, l'infrarouge moyen commence à être exploité dans l'analyse quantitative d'échantillons complexes, à la fois par spectrométrie d'absorption et d'émission [78].

➤ Préparation de l'échantillon

Il est possible de faire des spectres de solides, de liquides ou de gaz. Suivant l'état de l'échantillon, on utilise soit des pastilles à base de KBr, soit des cuves, soit on dépose une goutte de liquide entre deux lames de KBr.

V. LA DIFFRACTION DES RAYONS X

V.1.Principe de la diffraction des rayons X

Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par des particules de la matière chargée électriquement et principalement, par les électrons. Dans les solides cristallins, où les particules sont disposées de façon périodique, la quantité de rayonnement diffuse n'est importante que dans les directions pour lesquelles les rayons diffusés par un cristal sont en phase. On dit alors qu'il y a diffraction.

L'observation d'un rayonnement diffracté est donc soumise à des conditions relatives à l'existence d'interférences constructives ou cohérentes. La loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction, à savoir: deux rayons diffusés par un cristal sont en phase et s'additionnent si la différence entre leurs chemins parcourus au sein du cristal est égale à n fois ($n =$ nombre entier) leur longueur d'onde :

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (\text{II.3})$$

Avec :

λ : la longueur d'onde du rayonnement utilisé ;

θ : l'angle de réflexion. ;

d : la distance réticulaire entre deux plans atomiques adjacents d'une même famille ;

n : l'ordre de réflexion.

Cette relation permet, à partir des valeurs de l'angle d'incidence, de déterminer les équidistances des différentes familles de plans caractéristiques du matériau analysé. Les imperfections de la périodicité peuvent cependant limiter l'étendue des domaines diffractants en phase. Le domaine au sein duquel la périodicité est conservée est appelé domaine cohérent. Il peut être déterminé en appliquant la formule de Sherrer (1918):

$$D_{hkl} = \frac{\lambda}{4 \sin^2 \theta} \cos \theta \quad (\text{II.4})$$

où

D_{hkl} : la longueur du domaine cohérent selon la direction hkl ;

θ : la largeur à mi-hauteur de la raie de la réflexion considérée (en radian) ;

k' : une constante dépendante de l'appareil utilisé ;

λ : la longueur d'onde du rayonnement ;

θ : l'angle de diffraction

✓ Conditions expérimentales

Les deux méthodes d'investigation par diffraction des rayons X (DRX) les plus utilisées dans les laboratoires d'analyses permettent de déterminer qualitativement et/ou quantitativement les minéraux argileux.

- La première méthode, dite méthodes des poudres, consiste à analyser une poudre totale séchée et désorientée. Elle permet l'identification qualitative des minéraux présents.
- Les deuxième méthodes consiste à analyser la fraction argileux (fraction inférieure 2 μm) extraite du matériau et préparée sous forme d'agrégats orientés.
- Cette analyse permet une bonne estimation qualitative et semi – quantitative des divers composants argileux en petites quantités, dont les raies seraient masquées, par les autres composants abondants.

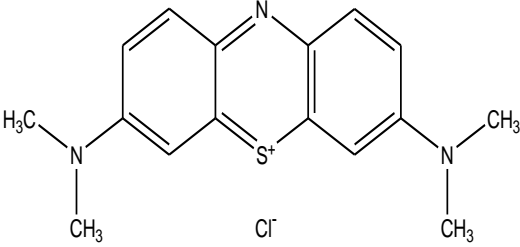
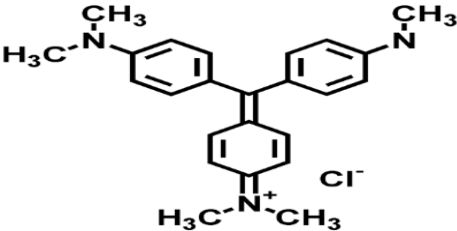
VI. MATÉRIELS

VI.1. Colorants étudiés

Dans cette étude, nous avons testé l'adsorption de bleu de méthylène (BM) et violet de méthylène (VM) sur des argiles naturelles. L'objectif est d'évaluer la capacité d'adsorption et d'optimiser le processus vis-à-vis aux différents paramètres (pH, température, masse adsorbant, concentration de adsorbat).

Les colorants sélectionnés pour notre travail sont le bleu de méthylène et le violet de méthylène. Ces deux colorants appartiennent à la grande famille des colorants cationiques. Ils sont largement utilisés dans le domaine du textile. Leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau II. 1.

Tableau. II.1. Caractéristiques des colorants étudiés.

Colorant	λ_{\max}	Masse molaire g/mol	Structure chimique
Bleu de méthylène (cationique)	665 nm	373,9	
violet de méthylène (cationique)	580 nm	407,979	

VI.2. Adsorbant

Notre étude concerne trois argiles naturelles : Argile Beni mester (ARB), Ghassoul commercial(GAS) et Bentonite de maghnia utilisées pour l'adsorption des colorants cationiques.

Notons que dans le domaine d'adsorption, la bentonite été fait l'objet de plusieurs études par contre l'argile Beni Mester et Ghassoul n'a jamais étaient utilisés dans des travaux précédents.

- **L'argile Beni Mester(ARB)** : une argile provenant de la région Beni mester (ARB) située à l'ouest de la wilaya de Tlemcen (ALGERIE) Les échantillons d'argile sont nettoyés, finement broyés, tamisés .
- **Ghassoul (GAS)** : L'argile est un Rhassoul (GAS) de commerce. Il correspond au produit naturel concassé sans aucun traitement et séché à 100°C pour éliminer l'eau faiblement liée, puis broyé et tamisé.
- **Bentonite (BN)** : La bentonite utilisée au cours de notre travail est extraite du gisement de Hammam-Bougrara à Maghnia (Tlemcen). Elle nous a été fournie à

l'état finement broyé par la société (ENOF), des bentonites de Maghnia (Tlemcen).

➤ *Purification*

Les argiles naturelles utilisées dans cette étude ont été lavées jusqu'à l'élimination de toutes impuretés, ensuite séchées à l'air libre pendant 72 heures, puis broyées et tamisées.

VII. METHODOLOGIE DES EXPERIENCES D'ADSORPTION

Les essais d'adsorption ont été menés en réacteur batch, en agitant les solutions synthétiques colorées en présence de chacun des trois argiles. Nous avons étudié l'effet des principaux paramètres ayant une influence sur la capacité d'adsorption tels que la masse de l'adsorbant, le pH, le temps de contact, la concentration initiale du colorant, et la température. Les isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich ont été mises à l'étude pour avoir une information précise sur l'efficacité d'adsorption. Les paramètres thermodynamiques relatifs au phénomène d'adsorption ont été également déterminés en variant la température de la solution de 10°C à 50°C. La concentration résiduelle de chacun des colorants a été déterminée en utilisant un spectrophotomètre UV/visible à une longueur d'onde de 665 nm pour le bleu de méthylène et 580nm pour le violet de méthylène. La mesure de l'absorbance de la solution traitée a été effectuée après centrifugation à 4000 rpm. La teneur résiduelle en colorant a été déterminée par interpolation en utilisant des courbes d'étalonnage préalablement établies. La quantité (q_t) de colorant adsorbée est donnée par la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C) \cdot V/m \quad (II.5)$$

Avec :

q_t : quantité de colorant par gramme d'adsorbant (mg g⁻¹).

C_0 : concentration initiale du colorant (mg l⁻¹).

C_r : concentration résiduelle à l'équilibre (mg l⁻¹).

V : volume de la solution (l); m : masse de l'adsorbant (g).

VII.1. Influence du pH

Nous effectuons la même procédure en système batch, en ajustant le pH initial des solutions des colorants en utilisant les solutions de NaOH (1 N) et HCl (1 N), pour les différentes valeurs de pH étudiées (2-12).

VII.2. Influence de la température

L'influence de la température a été étudiée avec des solutions de colorants (50 ml), de concentrations égales à 100 mg l⁻¹ et au pH de la solution, plongées dans un bain pour garder la température étudiée constante. Nous ajoutons l'adsorbant (0,1 g) et nous agitons à l'aide d'un agitateur avec une vitesse égale à 600 rpm. Nous avons étudié l'adsorption aux températures suivantes: 10, 20, 30,40, et 50 °C.

VII.3. Influence de la concentration initiale de la solution

L'effet de la concentration initiale en colorant a été étudié en agitant à une vitesse égale à 600 rpm, 50 ml de solutions de colorant, au pH de la solution, mélangé avec 0,1 g d'argile et à température ambiante. Les concentrations choisies sont : 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700,800 mg l⁻¹.

VII.4. Influence de la quantité initiale d'argile

Dans des erlenmeyers contenant 50mL de la solution colorée à 100 mg/L , nous avons introduit des masses croissantes de l'argile allant de 0.1 g à 1 g. Le mélange ainsi obtenu a été ensuite agité (600 rpm) pendant 2 heures.

VII.5. Etude de la cinétique d'adsorption

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption des colorants Bleu de méthylène et violet de méthylène sur les argiles , les expériences ont été menées dans les mêmes conditions opératoires décrites précédemment : un volume de 100 mL de la solution colorée à 100 mg/L est agitée à 600 rpm en présence de 0,1 g de l'argile à pH normal de la solution . Des échantillons pour analyse ont été prélevés à des intervalles de temps réguliers en vue de déterminer les quantités adsorbées des colorants.

REFERENCES

- [75] J .CHARPIN, B.RASNEUR : Caractérisation et mesures des surfaces spécifiques. Techniques de l'ingénieur'.1983 p1045 -1119.
- [76] C.E., CHITOUR : Physico-chimie des surfaces, Tome 2 : L'adsorption gaz-solide et liquide-solide' 2^{ème} édition OPU 2004.
- [77] M., SOUSTELLE : Cours de cinétique hétérogène fascicule (1) Ecole nationale supérieure des mines de Saint-Etienne, France, 1975.
- [78] N.B., Colthup. L.H.Daly., S.E.W. Iberley: Introduction to infrared and Raman spectroscopy, 3e éd. New York: Academic press, 1990.

Chapitre III :
CARACTERISATION DES
ARGILES

I. Introduction

Dans ce chapitre sont décrites les différentes méthodes d'analyses utilisées au cours de cette étude et qui peuvent être classées en deux groupes : d'une part, celles qui permettent de caractériser les propriétés physico-chimiques de la phase solide, d'autre part, les méthodes permettant de connaître les propriétés de la phase liquide.

La présente étude a pour objectif de déterminer La structure et les propriétés de la Bentonite de maghnia (BN), et Ghassoul commercial, ainsi l'argile de Beni mester.

I.1. Propriétés physico-chimiques des argiles

Les principales propriétés physico-chimiques des argiles déterminées dans ce travail sont :

I.1.1. La surface spécifique

Les argiles sont largement utilisées comme des adsorbants à cause de leur grande surface spécifique, [79] qui comprend la somme de deux surfaces, l'une externe comprise entre les particules et l'autre interne correspondant à l'espace interfoliaire. [80] Elle est exprimée en m^2 par gramme d'argile, l'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé.

La surface spécifique semble être un paramètre très important dans la caractérisation précise de l'argile. En effet, plus le sol est fin plus la surface spécifique est élevé.

La Bentonite, et Le Ghassoul possèdent des surfaces spécifiques voisines entre $80 m^2 g^{-1}$ et $86.81 m^2 g^{-1}$. Par contre, l'argile Beni Mester possède une faible surface spécifique, elle est de l'ordre de $11.01 m^2 g^{-1}$.

Tableau III.1 : Résultats de la surface spécifique.

BET ($m^2.g^{-1}$)	Bentonite (BN)	Ghassoul (GAS)	Argile Beni Mester (ARB)
	80	86.81	11.01

I.1.2. Taux d'humidité

L'humidité résiduelle est définie comme la masse perdue après séchage d'un échantillon, sa mesure permet de déterminer le poids sec de cet échantillon.

Nous avons séché trois échantillons (2g) de Ghassoul , Bentonite et de l' argile Beni Mester broyés et tamisés dans une étuve à $105^{\circ}C$ pendant 24 h puis nous avons pesé la quantité

jusqu' à ce que le poids reste constant (m). L'humidité (H en % massique) est donnée alors par la formule suivante (III.1):

$$H (\%) = (m_{\text{eau}}/m_s) * 100 = (m_t - m_s / m_s) * 100 \dots \dots \dots (III.1)$$

m_{eau} : masse d'eau (g)

m_s : masse de l'échantillon sec (g)

m_t : masse de l'échantillon humide (g)

La détermination du taux d'humidité a été calculée à partir du rapport de la masse de l'eau (m_{eau}) sur la masse des particules solides (m_s). Celui-ci donne la teneur en eau de l'échantillon analysé comme cela a été proposé par CALLAUD M.J. [81] :

Tableau III.2 : Taux d'humidité des matériaux.

	Bentonite	Ghassoul	Argile Beni Mester
mt (g)(initial)	2	2	2
ms (g)(final)	1.86	1.82	1.96
H(%)	7.36	9.54	1.86

Ces résultats reflètent bien les caractéristiques particulières des argiles. La capacité de rétention en eau est égale à 7.365 % pour la Bentonite et 9.54 % pour le ghassoul.

Nous observons que les taux d'humidité ne sont pas très importants, cette eau correspondant à l'eau libre d'hydratation qui s'évapore à partir de 100 ° C.

Nous constatons que La valeur du taux d'humidité est faible pour l'argile Beni Mester , cela explique le caractère non hygroscopique et confirme la faible valeur de la porosité, démontrant que notre échantillon est considéré comme très peu poreux.

I.1.3. Mesure de pH

La détermination du pH est nécessaire pour quantifier l'apport de l'acidité lorsque le solide est en contact avec la solution. Une solution à 10% d'argile m/v est préparée avec de l'eau distillée, le mélange est laissé reposer 4h à 25° C, pour permettre aux ions de passer en solution. la solution d'argile obtenue est homogénéisée par un agitateur magnétique. La lecture est faite directement sur un pH-mètre HANNA [82].

Nous remarquons que les valeurs du pH de BN (7.90), GAS (8.40), ARB (8.59) révèle la basicité de l'échantillon d'argile [83] qui serait due aux sels solubles et à caractère basique comme les carbonates et bicarbonates alcalins ou les silicates, et qui rentrent généralement dans la composition de l'argile

Tableau III.3 : Résultats de mesure de pH des matériaux avec l'eau distillée

P H	Bentonite	Ghassoul	Argile Beni Mester
	7.90	8.40	8.59

I.1.4. Indice de gonflement

Par la mise en suspension, l'argile peut fixer une quantité notable d'eau, ce qui a pour effet d'écartier les uns des autres en traduisant ainsi un gonflement. Nous remplissons une éprouvette graduée de 100 ml avec 50 ml d'eau distillée et nous ajoutons 0,5 g d'argile. Après 45 min, nous ajoutons encore 0,5 g d'argile. Après 2H, on note le volume de gonflement.

L'indice de gonflement est mesuré par la formule suivante [84] :

$$\text{Indice de gonflement (\%)} = (\text{volume de gonflement} * 50) / (50 - \text{humidité}) \dots \dots \dots \text{(III.2)}$$

Tableau .III.4 : Résultats de l'indice de gonflement des argiles.

Indice de gonflement (%) (IG)	Bentonite	Ghassoul	Argile Beni Mester
	59.81	63.02	51.93

I.1.5. Mesure de la densité apparente

Dans une éprouvette graduée, une masse de matériaux **m** est disposée de tel sorte à occuper un volume **V_a**. La densité apparente peut être calculée au moyen de l'équation suivante [85].

$$\rho = \frac{m}{V_a} \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

(III.3)**Tableau III.5 :** Résultats de la densité des argiles.

Densité (D)	Bentonite	Ghassoul	Argile Beni Mester
	0.62	0.925	1.19

I.1.6. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X constitue aujourd'hui l'une des techniques les plus utiles et les plus répandues, elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux [86,87] à l'échelle de la maille cristalline avant et après divers traitements physiques et chimiques.

L'analyse minéralogique des argiles naturelles ont été réalisées par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre à l'aide d'un diffractomètre de type INEL CPS 120, dans le but d'identifier les principaux minéraux.

Les spectres de diffraction des rayons X de l'échantillon des argiles sont montrés sur les figures III.1. III.2. III.3.

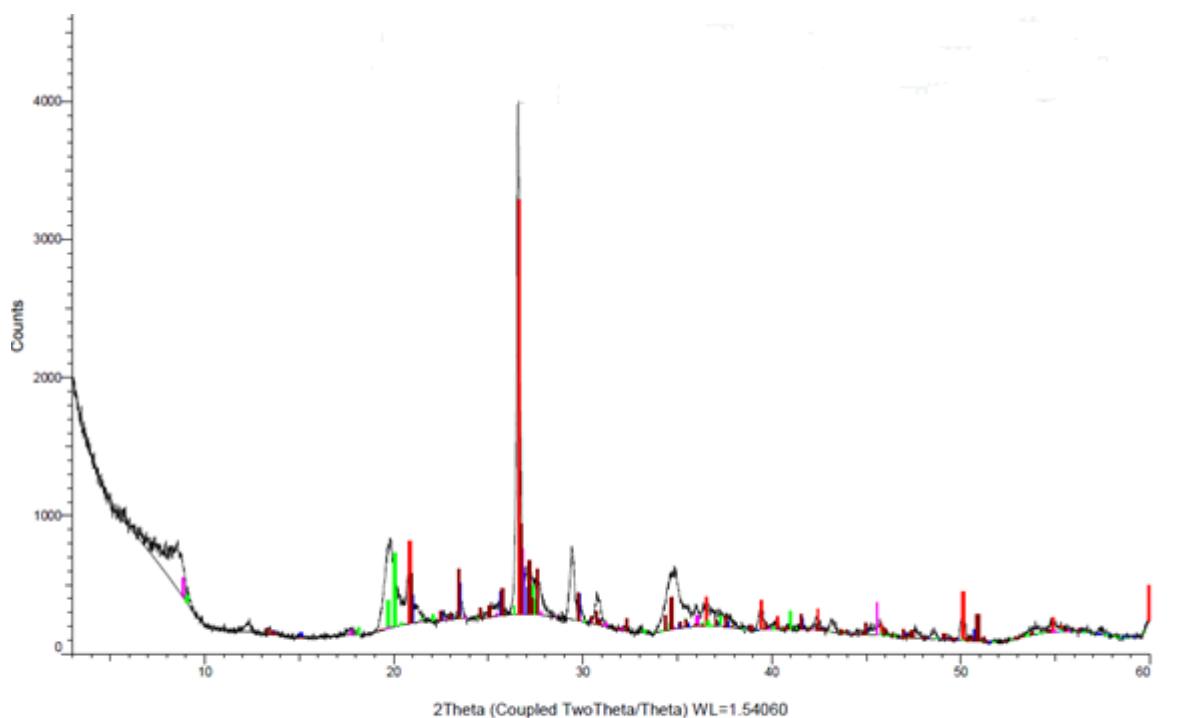


Figure. III.1: Spectre des rayons X d'argile ghassoul

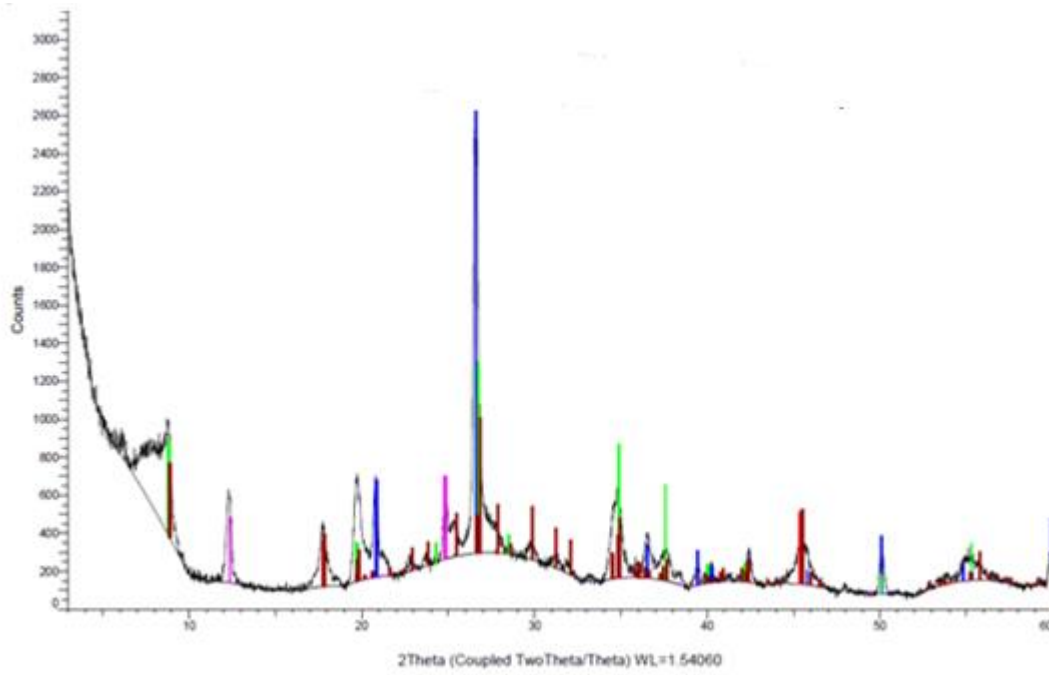


Figure III.2 : Spectre des rayons X d'argile Beni Mester

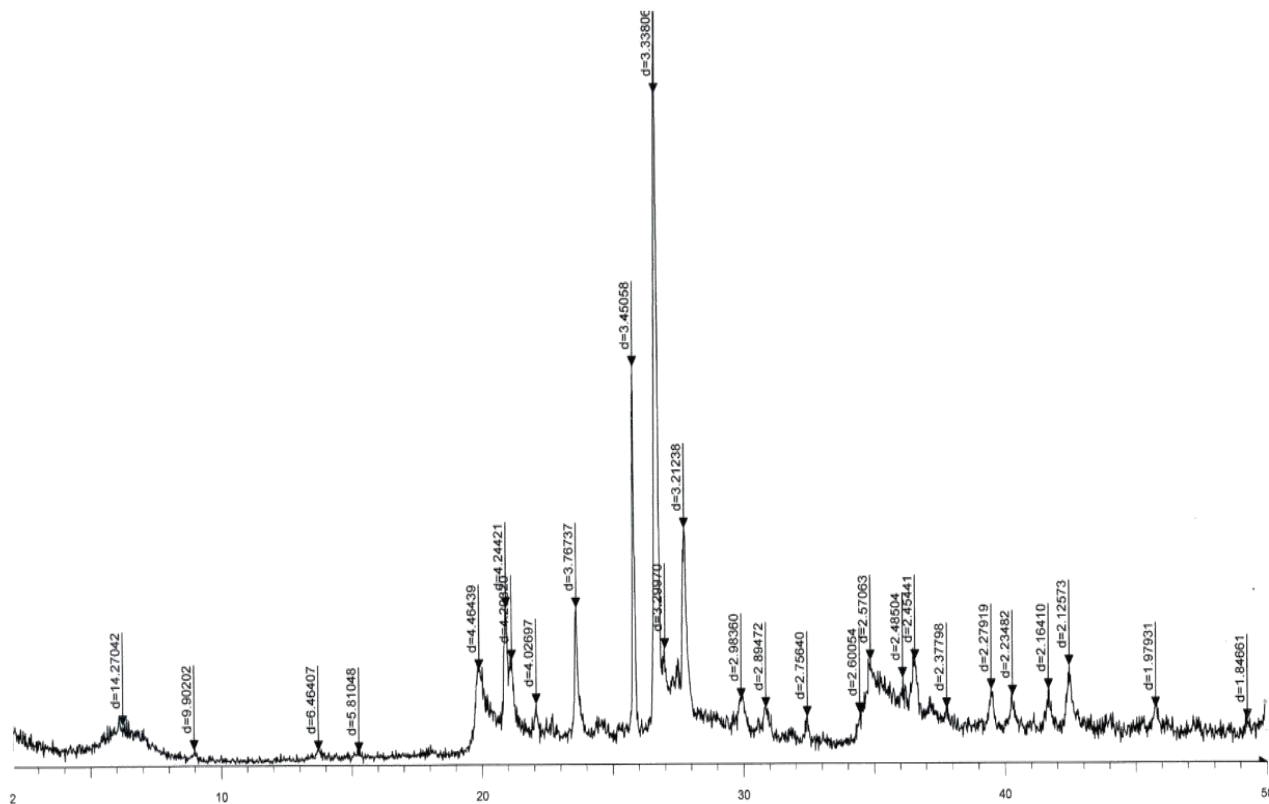


Figure III.3 : spectre des rayons X Bentonite

Dans une première étape, notre intérêt va se porter sur le premier pic de diffraction qui correspond au plan [001] du groupe d'argile caractérisant la distance interfoliaire. Les distances mesurées peuvent selon leurs valeurs être attribuées à différentes espèces de minéraux argileux.

Dans une seconde étape l'interprétation qualitative et quantitative des diagrammes de DRX permet d'identifier la composition minéralogique

Les différentes valeurs de la distance interfoliaire d_{001} de tous les échantillons sont regroupées dans le tableau **Tableau III. 6**.

Tableau III.6 : Les résultats des distances interfoliaires d_{001} (Å)
des argiles utilisées

Argiles	d_{001}
Bentonite	15.037
Argile Beni Mester	7.169
Ghassoul	6.450

a) Le ghassoul contient dans sa structure Quartz, Orthoclase, Sodium Aluminum Silicon Oxide, Sanidine disordered et Muscovite-2M1, vanadian barian.

Tableau III. 7 : Angles de diffraction et distances inter- réticulaires des phases de Ghassoul.

Ghassoul	2θ	d (Å)
Quartz	20.85, 26.637, 50.13, 55.319	3.34, 3.38, 1.81, 1.65 [88]
Orthoclase	13.32, 23.027, 32.30, 51.37	6.63, 3.85, 2.76, 1.77 [89]
Sodium Aluminum Silicon Oxide	19.707, 20.04, 20.411, 27.38, 41.31	4.50, 4.42, 4.34, 2.18 [90]
Sanidine	22.962, 26.75, 35.17, 51.25	3.87, 3.33, 2.54, 1.78 [91]
Muscovite	21.44, 36.05, 45.57	4.14, 2.48, 1.98 [92]

b) l'argile de Beni Mester contient dans sa structure la kaolinite, Glauconite, quartz, muscovite et la Potassium Magnesium Aluminum Silicate Hydroxide.

Tableau III.8: Angles de diffraction et distances inter- réticulaires des phases de l'argile Beni Mester

Argile Beni Mester	2θ	d (Å °)
Muscovite	21.66, 45.402	4.98, 1.99 [93]
Quartz	20.84, 26.62, 39.44, 50.60, 55.30, 59.91	4.25, 3.34, 2.28, 1.80, 1.65, 1.54 [94]
Kaolinite	12.335, 26.616, 39.22	7.16, 3.34, 2.56 [95]
Glauconite	8.83, 19.71, 24.29, 26.75, 28.494, 40.04, 50.07, 55.296,	10, 4.50, 3.66, 3.13, 2.57, 2.25, 1.82, 1.66, [96]
Potassium Magnesium Aluminum Silicate Hydroxide	8.886, 17.82, 19.85, 25.49, 37.69, 40.92, 45.51, 56.33,	9.94, 4.97, 4.46, 4.30 ,2.38, 2.203, 1.99 ,1.52 [97]

c) la bentonite renferme dans sa structure la montmorillonite comme constituant principal. Le diffractogramme de la bentonite indique aussi la présence de quartz, Illite, dolomite, calcite.

Tableau III. 9 : Angles de diffraction et distances inter- réticulaires des phases de Bentonite.

Bentonite	2θ	d (Å °)
Montmorolonite	6 , 24, 23.62 25.91, 27.88, 34.65, 41.37, 62.07	15.037, 4.50, 3.76, 3.44, 3.19, 2.58, 2.16, 1.49 [98]
Illite	34.65, 54.08	2.58, 1.69 [98]
Quartz	20.89, 26.53, 36.55, 40.34, 45.85, 63.97, 68.34, 73.67	4.23, 3.35, 2.45, 2.23, 1.97, 1.45, 1.37, 1.28 [99]
Dolomite	22.10, 30.92, 59.97	4.02, 2.89, 1.54, [99]
calcite	29.99, 39.58	2.99, 2.27 [99]

I.1.7. Etude par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie IR est l'une des méthodes spectrales, elle résulte du changement des états vibrationnel et rotationnel d'une liaison moléculaire fournit des informations sur les molécules d'eau absorbées et les groupements hydroxyles structuraux des minéraux argileux [100]. C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales [101].

I.1.7.1. Principe

Les spectres l'adsorption de notre échantillon ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge entre **4000-500** cm^{-1} . L'appareil utilisé est un spectrophotomètre infrarouge a transformée du Fourier de type Agilent (FTIR). Les analyses de spectroscopie infrarouge ont été effectuées au niveau de laboratoire chimie inorganique et environnement.

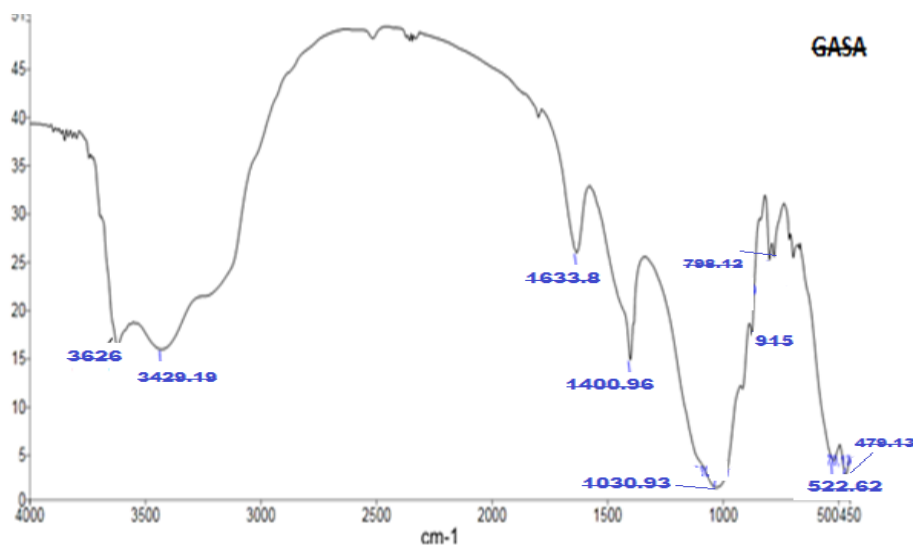
L'étude des argiles par spectroscopie infrarouge FTIR a pour but de déterminer les différentes fonctions chimiques présentes à la surface de ces solides. Il s'agit d'une technique complémentaire qui se focalise en générale sur l'étude des échantillons à l'échelle moléculaire. Dans le cas des argiles, elle permet essentiellement de mettre en évidence la présence des carbonates et de la matière organique.

Elle est souvent exploitée pour caractériser la nature des interactions adsorbant/adsorbat. La Figures III.4.III.5.III.6 présente les spectres infrarouge des trois argiles étudiées.

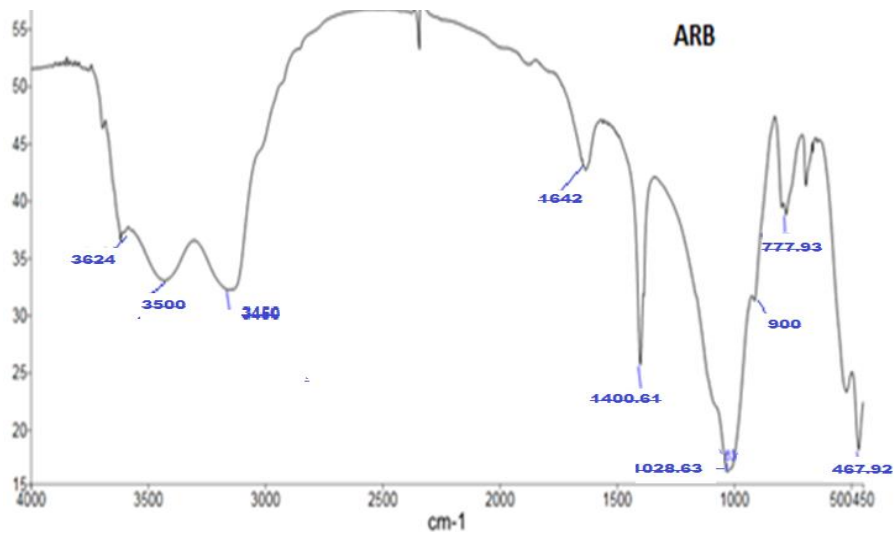
- ✓ Les bandes d'adsorption qui apparaissent dans la région 3700 à 3620 cm^{-1} correspondent aux vibrations des groupements hydroxyles structurels caractéristiques de la kaolinite [102]. La position exacte de ces bandes et leurs intensités varient selon la nature des liaisons des molécules. Elles se manifestent dans la bentonite vers 3626 cm^{-1} , pour l'argile beni mester vers 3624 cm^{-1} , pour ghassoul 3621 cm^{-1} .
- ✓ Les bandes qui apparaissent approximativement vers 3430 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations d'élongation et de déformation du groupement OH de l'eau adsorbée [102- 103]. Tandis que les bandes caractéristiques des carbonates ont été détectées dans

le Ghassoul vers $1400,96\text{ cm}^{-1}$, pour la bentonite vers 1454 cm^{-1} et pour l'argile Beni Mester vers $1400,61\text{ cm}^{-1}$ [103].

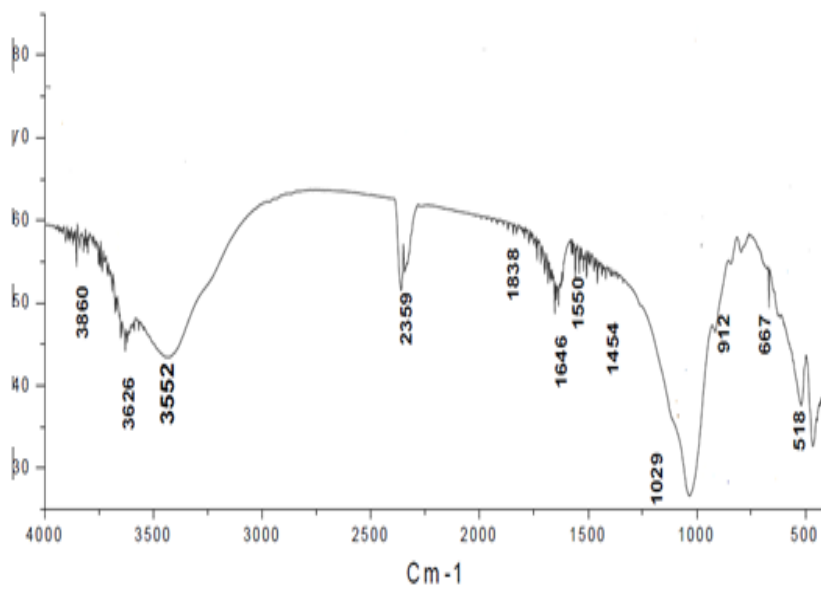
- ✓ Les bandes caractéristiques des vibrations de déformation de la liaison Si-O du quartz se manifestent pour l'argile Beni Mester vers $777,93\text{ cm}^{-1}$, 530 cm^{-1} , 694 cm^{-1} et $467,92\text{ cm}^{-1}$, pour ghassoul vers 519 cm^{-1} , $467,60\text{ cm}^{-1}$, $798,12\text{ cm}^{-1}$ et $522,62\text{ cm}^{-1}$, $478,13$ pour la bentonite vers 465 cm^{-1} , 518 cm^{-1} et 667 [104-105].
- ✓ Les spectres infrarouge de ces solides montrent aussi les signaux correspondant à la vibration d'élongation de groupe Si-O-Si de la kaolinite ou de quartz à $1028,63\text{ cm}^{-1}$ pour l'argile Beni Mester, pour la bentonite vers 1029 et vers $1030,93\text{ cm}^{-1}$ pour ghassoul [102].
- ✓ On remarque l'absence totale des bandes caractéristiques des matières organiques pour les trois solides (2920 et 2850 cm^{-1} pour la vibration d'élongation des liaisons C-H de la chaîne aliphatique, $1740-1720\text{ cm}^{-1}$ pour la liaison C=O de l'ester) [103].



Figures III.4 : Spectre IR Ghassoul



Figures III.5: Spectre IR Beni Mester



Figures III.6 : Spectre IR Bentonite

Tableau. III.10. Les principales bandes d'absorption IR (cm^{-1}) des argiles étudiées.

Attribution	Bentonite	Ghassoul	Argile Beni Mester
ν_{OH} élongation (H_2O)	3626,3552	3429.19, 3626	3624, 3500
ν_{OH} déformation (H_2O)	1646	1633.8	1642
ν_{SiO} élongation dans le plan	1029	1030.93	1028.63
$\delta_{\text{Al-O-H}}$	912	915	900
$\delta_{\text{Si-O-M}}^{\text{VI}}$	465	479.13	467.92
Quartz	667	798.12	777.93
Vibration Si-O-Al	518	522.62	500

L'étude réalisée par infrarouge est en bon accord avec les résultats révélés par les analyses de diffraction des rayons X. La présence de la kaolinite a été confirmée dans l'argile Beni mester. Le quartz a été détecté pour les trois argiles.

I.1.8. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet d'étudier l'état de surface des matériaux par observation directe des diagrammes (images), et de déduire la rugosité de la surface.

Les images obtenues par la microscopie électronique à balayage de l'échantillon argileux sont représentées sur les Figures (III.7, III. 8, III.9, III.10, III.11, III. 12, III.13, III.14, III.15). Les particules argileux se présentent sous forme d'amas d'agrégats en L'image de les figures et en accord avec ce que nous avons obtenu en DRX, il n'y aucun doute sur la présence de Quartz dans les échantillons. Le Quartz se présente sous forme des grains de petite taille [106,107].

On peut observer des microcavités sur la surface de l'adsorbant, qui semblent indiquer une structure irrégulière très poreuse favorable pour une bonne diffusion des molécules de

colorants. En outre, la méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller) a mis en évidence des surfaces spécifiques de l'ordre de 80, 80.81, 11.01 m².g⁻¹.

Les observations au microscope électronique à balayage, faites sur les argiles (Figure III.7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14,15), montrent la présence des agrégats après adsorption [108].

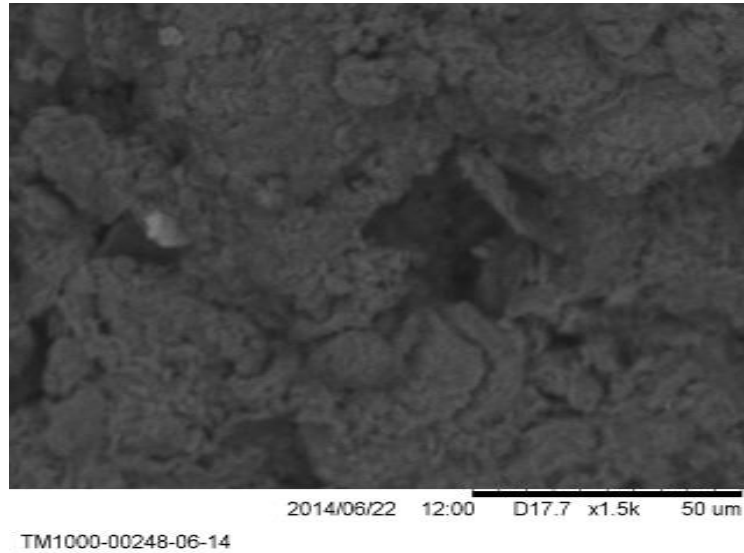


Figure III. 7 : MEB Ghassoul avant adsorption

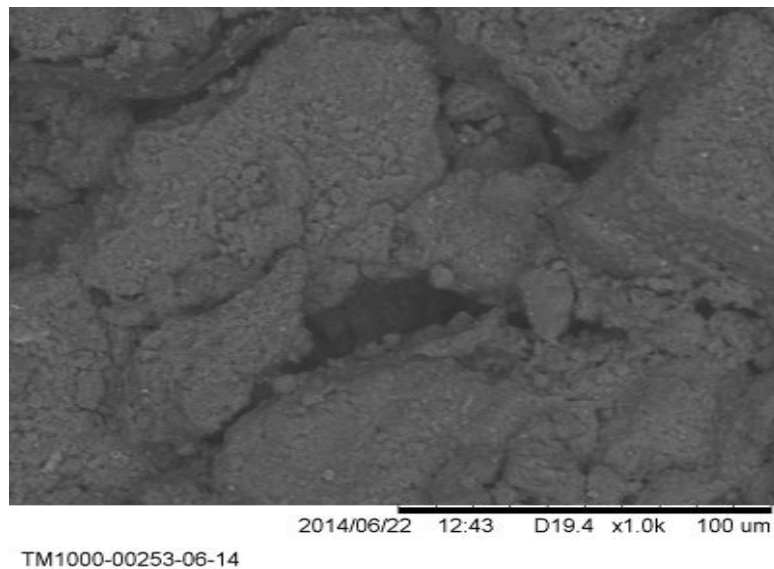


Figure III. 8 : MEB Ghassoul après adsorption BM

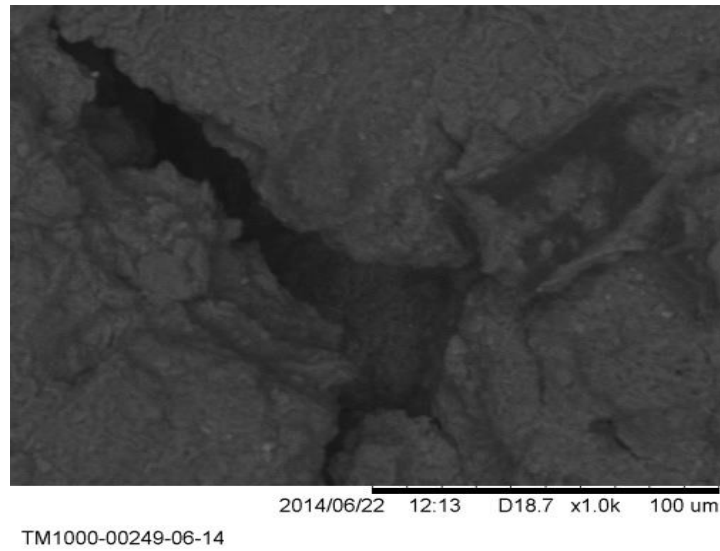


Figure III. 9 : MEB Ghassoul après adsorption VM.

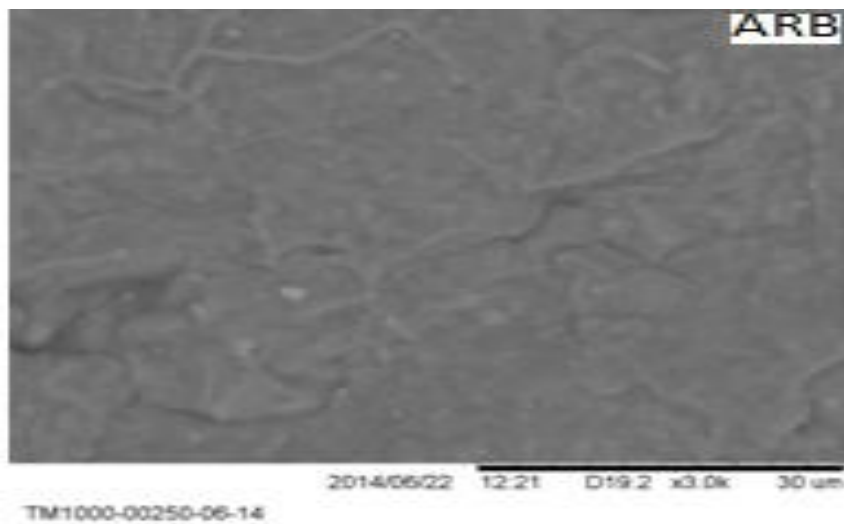


Figure III. 10 : MEB Argile Beni Mester avant adsorption.

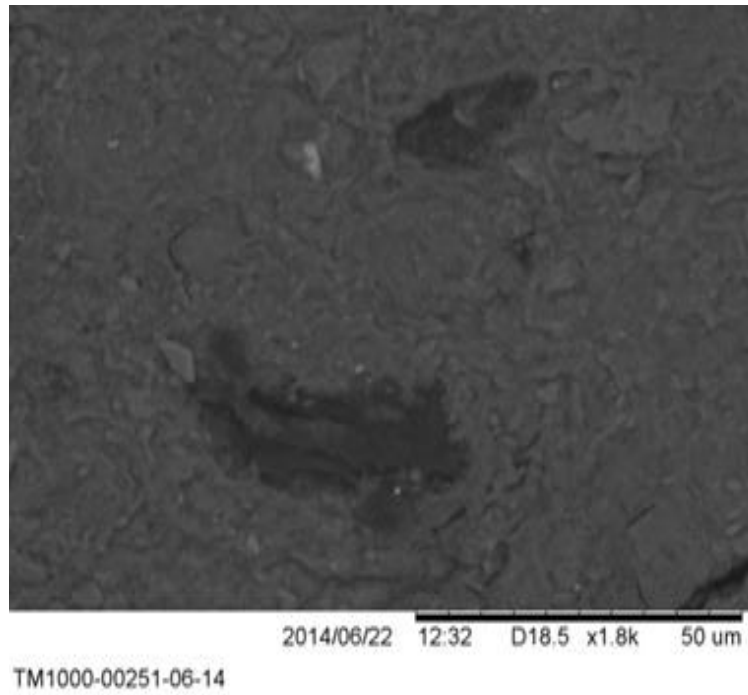


Figure III. 11 : MEB Argile Beni Mester après adsorption BM.

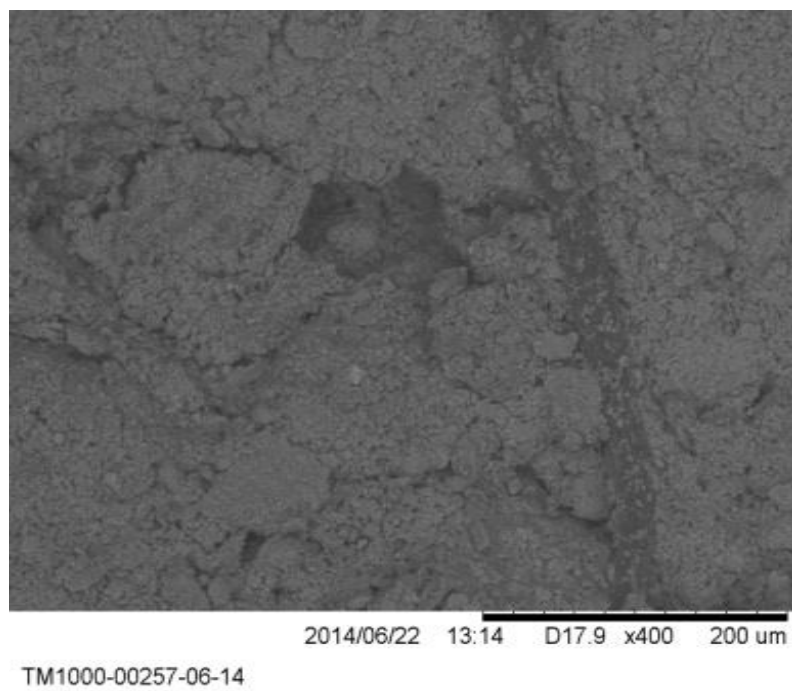


Figure III. 12 : MEB Argile Beni Mester après adsorption VM.

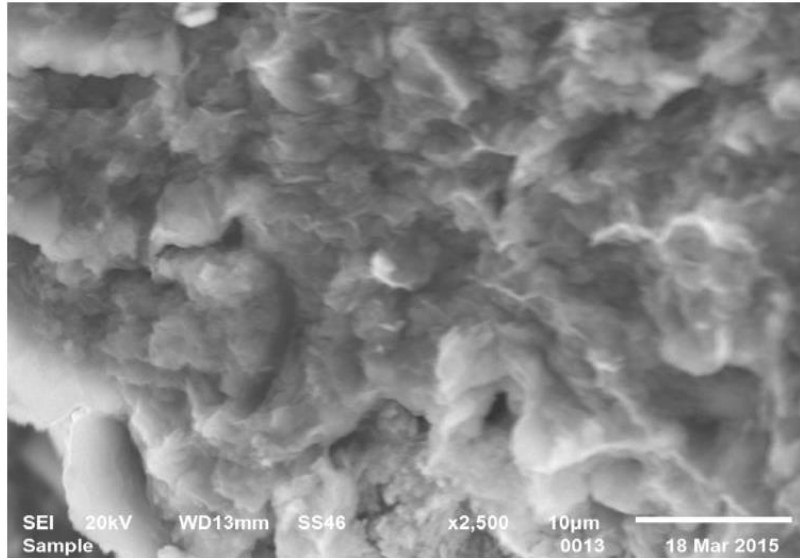


Figure III. 13 : MEB Bentonite avant adsorption.

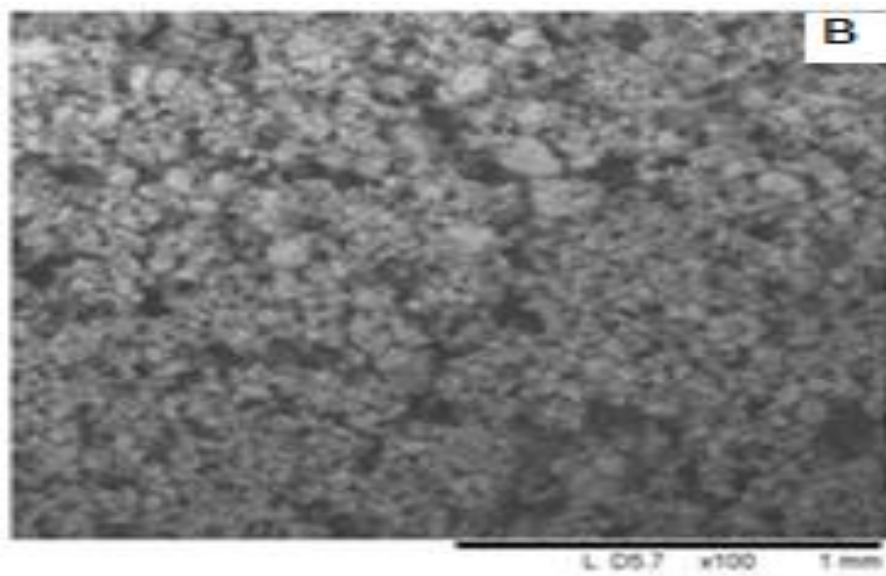


Figure III. 14 : MEB Bentonite après adsorption BM.

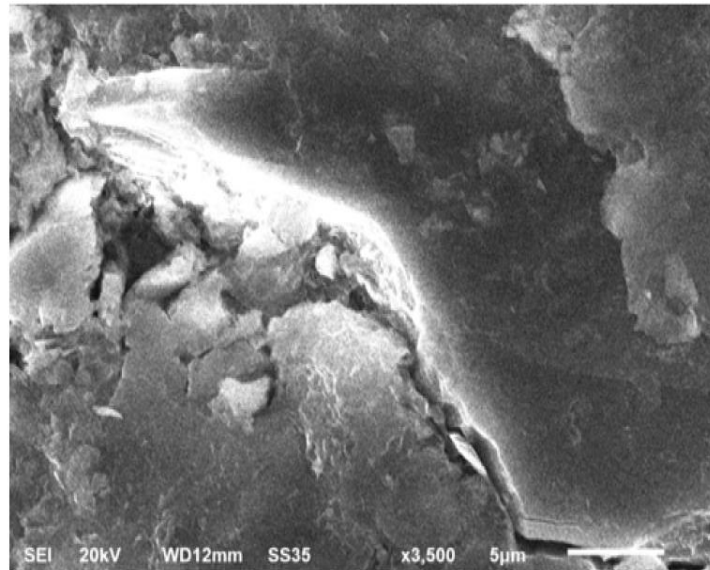


Figure III. 15 : MEB Bentonite après adsorption VM.

I.1.9.Composition atomique :

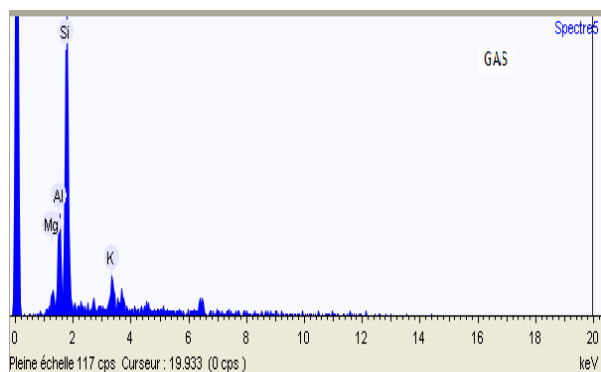
➤ Analyse EDX

La composition élémentaire des matériaux ont illustrées par les spectres des figures III.16.III.17.III.18.montre la présence de différents éléments tels que Silicium, Aluminium, potassium,... Magnésium, en quantités différentes. Les pourcentages atomiques de ces éléments sont regroupés dans le tableau III.6.

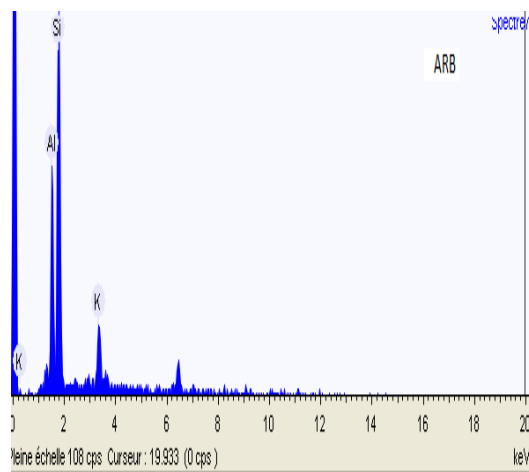
D'après les résultats on remarque que les proportions de Silicium, et Aluminium sont les plus élevées.

L'analyse semi-quantitative par EDX, A noté une forte présence de silicium due à la présence majoritaire du Quartz.

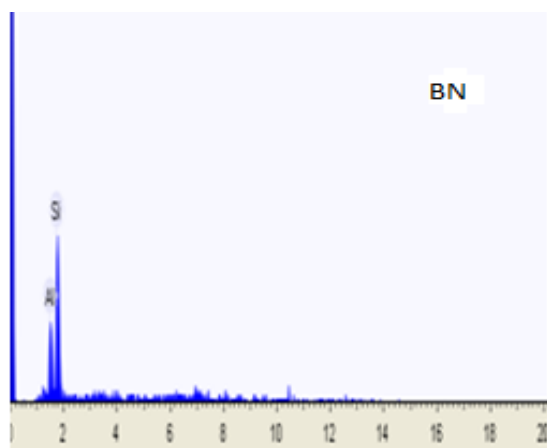
Ces résultats confirment bien ceux obtenus par la diffraction des rayons X sur poudre qui ont révélé la présence de cet élément chimique sous forme d'oxyde : SiO₂



Figures III.16 : Spectre de dispersion en énergie (EDX) de Ghassoul.



Figures III.17 : Spectre de dispersion en énergie (EDX) de l'argile Beni Mester...



Figures III.18: Spectre de dispersion en énergie (EDX) de la bentonite.

Tableau III.11 : Pourcentage en masse et atomique des argiles.

Elément(%)	GAS	ARB	BN
Silicium	67.2	61.0	75,9
Aluminium	17.3	23.4	24,1
Potassium	11.1	15.6	-
Magnésium	4.4	-	-

Les techniques expérimentales utilisées nous ont permis de mettre en évidence les phases phylliteuses et minérales ainsi que la composition chimique de l'argile analysée. Nous avons ainsi établi que ces argiles sont constituées de Kaolinite, d'Illite, Muscovite comme minéraux argileux. Ces résultats ont aussi mis en évidence la richesse de cette argile en Quartz dont résulte une forte proportion en Silice.

REFERENCES

- [79] A.O'zcan et al « Modification of bentonite with a cationic surfactant: An Adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, (140), 173–179.
- [80] A. Demirbas « Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review, *J. Hazard. Mater.* 2009,(167), 1–9.
- [81] J.C., Chossat ., *La mesure de la conductivité hydraulique dans les sols – Choix des méthodes*, Lavoisier, USA: 2005,720.
- [82] N.C. Amin., Y.Y.J., Andji ., M. Ake., S.F. Yolou S.F, A.Toure Abba , Kra Gabrielle J., *J. Sci. Pharm. Biol.* 2009, (10), 21.
- [83] M. Edahbi. , F. Khaddor. Salmoun, *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (S1) (2014) 2135.
- [84] P.Rollet ., Bouaziz R., *L'analyse thermique- les changements de phase*. ED. Gautier-Villard, Tome1, Paris .1972.
- [85] Élie Lévy : *Dictionnaire de physique* .1988, 217.
- [86] V.C. Farmer , *the Infrared spectra of Minerals*. Monograph 4, Mineralogical Society, London, editor, 1974.
- [87]S. Guggenheim. R.T. Martin, *Clay's, clay. Miner*, 1995, (43), 255.
- [88] R.M Hazen ., L.W. Finger., R.J . Hemley., H.K .Mao, *Solid State Commun*, 1989,72, 507.
- [89] A. Dal Negro., R. de Pieri,S. Quareni.,W.H. Taylor, *Acta Crystallogr., Sec. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem*, 1978, (34), 2699.
- [90] P.Comodi., P.F. Zanazzi, *Phys. Chem. Minervolume* , 2000, (27), 377 .
- [91]R. Ferguson., N., Ball., P.Cerny, *Can. Mineral*, 1991, (29), 453.
- [92] E. , Ankinovitch.,A. Bakhtin., G. Bekenova, V. Kompaneytzev, A. Bakhtin, G. Bekenova, V, Kompaneytzev., O. Lopatin. ,P. Kotelnikov, *Zap. Vseross. Mineral. O-va*1992, (121), 61.
- [93] D.Smith, *Pennsylvania State Univ., University Park, PA, USA*.
- [94] V.I.Pakhomov., A.V.Goryunov, P.V.Pakhomov., N.T .Chibiskova. , *Zh. Neorg. Khim*, 1993,(38), 44 .
- [95]D.Smith, *Pennsylvania State Univ., University Park, PA, USA*.
- [96]Am .Gruner, . *Mineral*, 1935, (20), 703.

- [97] H.Massonne, J Schreyer, W. Neues Jahrb. Mineral., Abh. 1986, (153), 177.
- [98] A.Fina ., H.C.L Abbenhuis H.,«Polymer Degradation and Stability », 2006, (91), 1064-1070.
- [99]N.W. Thomas., « The Physics of selecting ball clays », Ceramic Forum International/ Ber. DKG, 2008, (85), 29-40.
- [100] Fatiha. Gomri., « Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Elimination des chlorophénols. Université de Ferhat Abbas Sétif ». 2010
- [101] Sousna Sahnoun « Synthèses, caractérisations et application des argiles organophiles. Université de Ferhat Abbas Sétif » 2011.
- [102] Farmer: The infrared spectra of minerals. London Mineralogical Society. 1974.
- [103] L.J.Bellamy ., The ir spectra of complex molecules. Hall, London .1975.
- [104] HW Van der Marel, Beutelspacher H: Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures. Elsevier Publishing Company. 1976.
- [105] JE.Boulingui., C.Nkoumbou, D.Njoya., Thomas F, J.Yvon., Characterization of clays from mezafe and mengono (ne-libreville, gabon) for potential uses in fired products. Applied Clay Science. 2015,115:132-144.
- [106] A.Arib., A.Sarhiri.,R. Moussa., T .Remmal., M.Gomina., C. R. Chimie 10 (2007) 504.
- [107] E.Kohler., Univ. Evry Val d'Essonne. Eco. Doc. Phys. Chim, (2005).
- [108] B.Meroufel.,O. Benali.,M. Benyahia.,Y. Benmoussa. , M.A.Zenasni , Adsorptive removal of anionic dye from aqueous solutions by Algerian kaolin: Characteristics, isotherm, kinetic and thermodynamic studies. J. Mater. Environ. Sci. 2013 ,4 (3) ,482-491.

Chapitre IV :

Résultats et Discussions

I. Introduction

Les techniques basées sur l'adsorption sont largement utilisées pour l'élimination des polluants aussi bien organique qu'inorganique des rejets industriels en général et des colorants issus de l'industrie textile en particuliers.

Le charbon actif est l'un des adsorbants qui possède une grande capacité d'adsorption de ces molécules organiques grâce à sa surface spécifique élevée riches en sites actifs. Toutefois le coût élevé de ce matériau et sa régénération difficile ont conduit de nombreux chercheurs à se focaliser sur d'autres alternatives. Rafatullah et al [109] ont regroupé dans une revue les principaux adsorbants naturels qui ont été utilisés comme adsorbants de faible coût (biosolid) du bleu de méthylène. Ils ont conclu, que l'adsorption de celui-ci par la plupart des solides est contrôlée par un processus d'échange ionique et des attractions électrostatiques.

Certaines études antérieures [110,111] ont montré que les argiles présentent une capacité considérable d'élimination des colorants cationiques vu leurs propriétés physico-chimiques notamment leur surface spécifique élevée, leur importante capacité d'échange cationique ainsi que la présence d'une charge négative permanente à la surface suite à des substitutions isomorphiques dans leur structure et faible coût et leur abondance naturelle ont été aussi à l'origine de leur utilisation comme adsorbants aussi bien des molécules organiques que des métaux.

Les principaux mécanismes qui décrivent l'adsorption des colorants cationiques par les minéraux argileux sont : le processus 'échange ionique et l'interaction électrostatique entre les colorants et les sites réactionnels.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude de la capacité des argiles à adsorber les colorants cationiques des trois argiles sélectionnées précédemment. Nous avons retenu deux colorants cationiques : le bleu de méthylène et le violet de méthylène.

Plusieurs paramètres ont été étudiés afin de déterminer les conditions optimales de rétention de ces colorants. Au début, une étude cinétique a été réalisée afin de quantifier le temps nécessaire de mise en équilibre. Deux modèles cinétiques ont été aussi appliqués : pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.

Ensuite, nous avons réalisé une étude du phénomène d'adsorption en examinant l'effet de plusieurs facteurs sur le pouvoir décolorant du matériau utilisé, en particulier, la température, la masse de l'adsorbant et le pH.

Les isothermes d'adsorption ont été ensuite étudiées en utilisant le modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

II. Cinétique d'adsorption des colorants cationiques

L'adsorption du bleu de méthylène (BM) et le violet de méthylène (VM) par les argiles a été étudiée en fonction du temps. Ce paramètre est très important pour déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre qui sera ensuite appliqué pour l'élaboration des isothermes d'adsorption. L'effet du temps de contact pour ces deux colorants cationiques a été déterminé pour une durée maximale de 1 heure.

II.1 Cinétique d'adsorption des colorants cationiques par l'argile ARB.

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption des colorants Bleu de méthylène (BM) et le violet de méthylène (VM) sur l'argile ARB, les expériences ont été menées dans les mêmes conditions opératoires: un volume de 100 mL de la solution colorée à 100 mg/L est agitée à 600 rpm en présence de 0,1 g de l'argile à pH de la solution. Des échantillons pour analyse ont été prélevés à des intervalles de temps réguliers en vue de déterminer les concentrations résiduelles des colorants. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.1, les deux colorants présentent un comportement similaire. Le temps d'équilibre est atteint après 20 min de contact pour l'adsorption du BM et après 40 min pour l'adsorption du VM. Cette différence est liée à la structure des molécules.

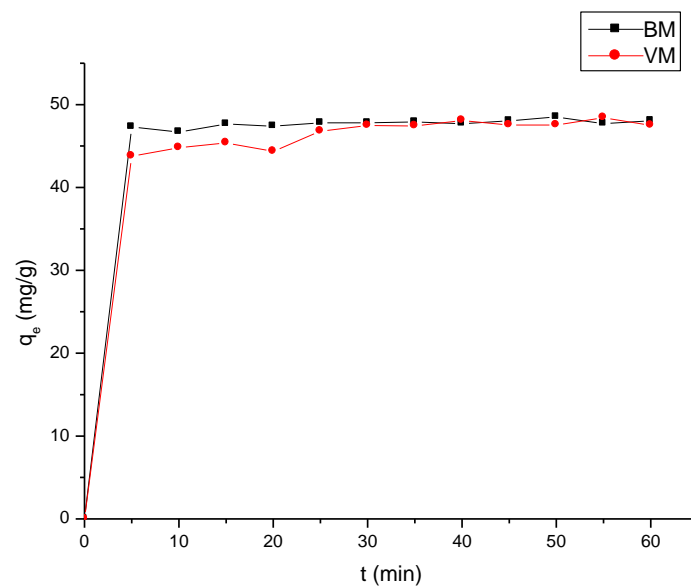


Figure IV.1 : Cinétique d'adsorption du BM et du VM par l'argile ARB.

Deux modèles cinétiques ont été appliqués dans le but de spécifier le mécanisme d'adsorption de ces deux colorants. La figure IV.1 montre la représentation du modèle cinétique de pseudo-premier-ordre et pseudo-second ordre. On observe que l'adsorption de ces deux colorants par l'argile s'accorde mieux avec le modèle cinétique pseudo-second ordre

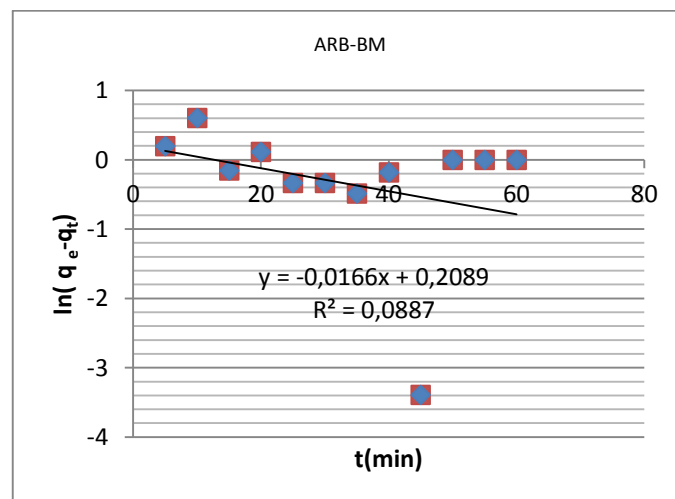


Figure IV.2 : Modèle cinétique du pseudo-premier ordre argile Beni Mester avec BM.

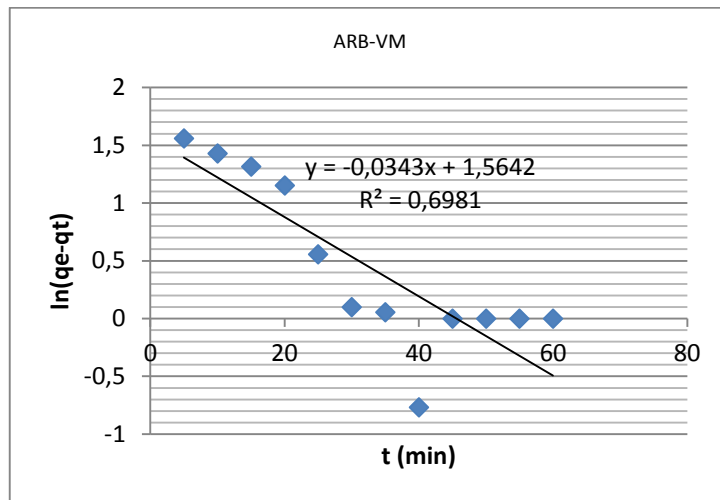


Figure IV.3 : Modèle cinétiques du pseudo-premier ordre argile Beni Mester avec VM.

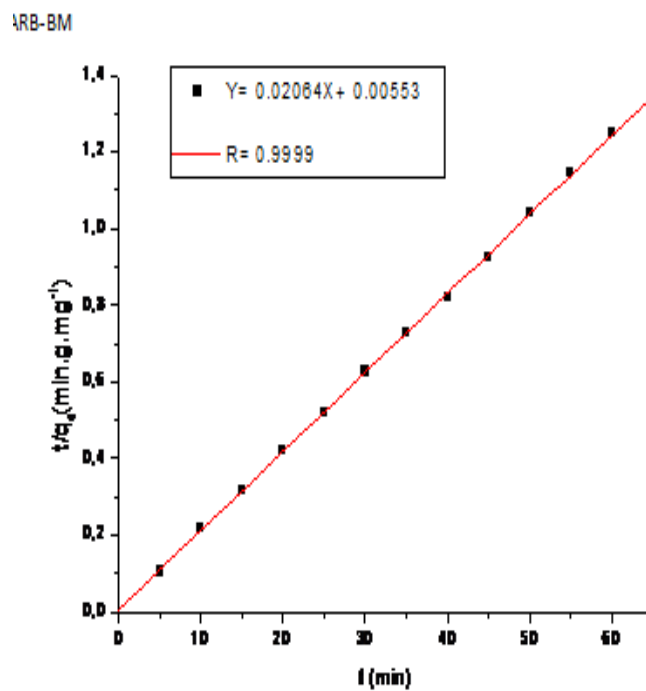


Figure IV.4 : Modèle cinétique du pseudo-second ordre Argile Beni Mester avec BM.

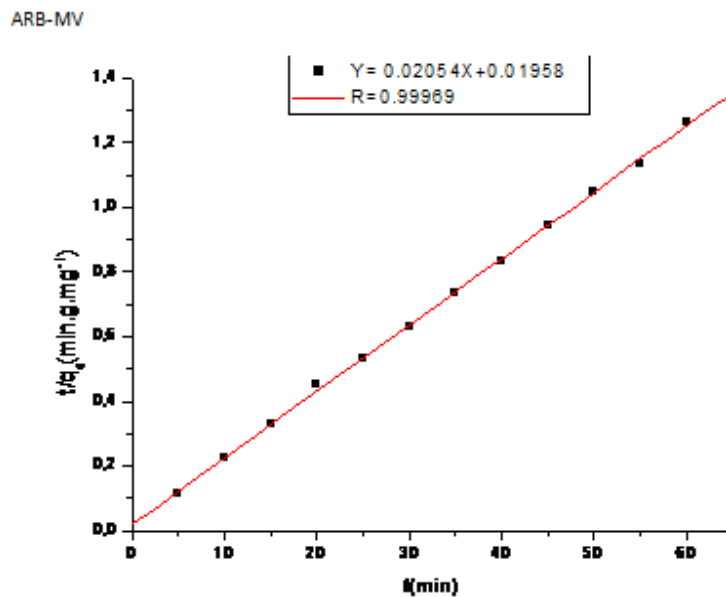


Figure IV.5 : Modèle cinétique du pseudo-second ordre Argile Beni Mester avec VM..

Les résultats de l'étude cinétique sont représentés sur les figures Fig IV : 2, 3, 4,5. Les paramètres relatifs aux deux modèles, pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre, sont regroupés dans le tableau IV.1.

Dans l'ensemble, les résultats obtenus montrent que la quantité adsorbée à l'équilibre déterminée expérimentalement ($q_{e \text{ exp}}$) est plus proche de celle calculée ($q_{e \text{ cal}}$) en utilisant le modèle de la cinétique du second ordre. Ce modèle s'applique parfaitement dans le cas des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés et les valeurs obtenues des coefficients de détermination R_2 sont très proches de l'unité.

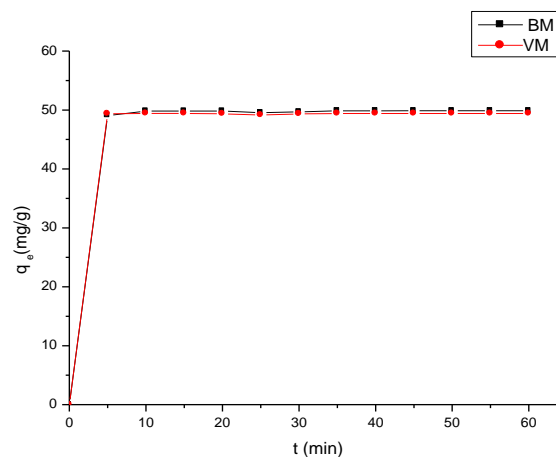
Les résultats obtenus confirment que le modèle pseudo second ordre est applicable pour décrire l'adsorption du BM et du VM par l'argile ARB. Les coefficients de corrélation pour les deux colorants sont de l'ordre de 0,999 et les quantités d'adsorption déterminées par ce modèle sont plus proches de celles trouvées expérimentalement pour les deux colorants. ce qui confirme que ce modèle est bien applicable pour décrire l'adsorption du BM et du VM par Argile Beni Mester .

Tableau IV.1 : Paramètres cinétiques d'adsorption de BM et de VM par l'argile ARB.

	Pseudo première ordre					Pseudo second ordre	
	K_1 (min ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2	K_2 (g.mg ⁻¹ min ⁻¹)	$q_{e\text{ exp}}$ (mg/g)	$q_{e\text{ cal}}$ (mg/g)	R^2
Bleu de méthylène	0.016	1.231	0.088	0.077	48.52	48.44	0.999
Violet de méthylène	0.034	4.777	0.698	0.021	48.53	48.68	0.999

II-2 Cinétique d'adsorption des colorants cationiques par ghassoul (GAS).

L'étude cinétique de l'adsorption de ces deux colorants par ghassoul (GAS) à été effectuée dans 100 ml de la solution. La concentration initiale des deux colorants utilisés est de 100 mg L⁻¹. La figure IV.6 représente l'effet du temps sur l'adsorption de ces deux colorants. On observe que le temps d'équilibre est atteint rapidement après 20 min de contact pour les deux systèmes.

**Figure IV.6:** Cinétique d'adsorption des colorants cationiques par ghassoul (GAS).

La modélisation des données cinétiques de l'adsorption de ces deux colorants par ghassoul (GAS) est donnée dans les figures (IV.7, IV.8, IV.9, IV.10) (modèle cinétique pseudo première ordre et pseudo second ordre).

D'après les figures (IV.7, IV.8, IV.9, IV.10) le modèle cinétique pseudo second ordre montre aussi une très bonne corrélation avec l'adsorption des deux colorants. Cette observation a été confirmée par les paramètres cinétiques déterminés dans le tableau IV.2. En effet, les valeurs du coefficient de corrélation obtenue pour ce modèle pour les deux colorants (0,999) à celles correspondantes au modèle de pseudo-premier ordre. Aussi, la quantité d'adsorption déterminée par ce modèle est proche des valeurs expérimentales.

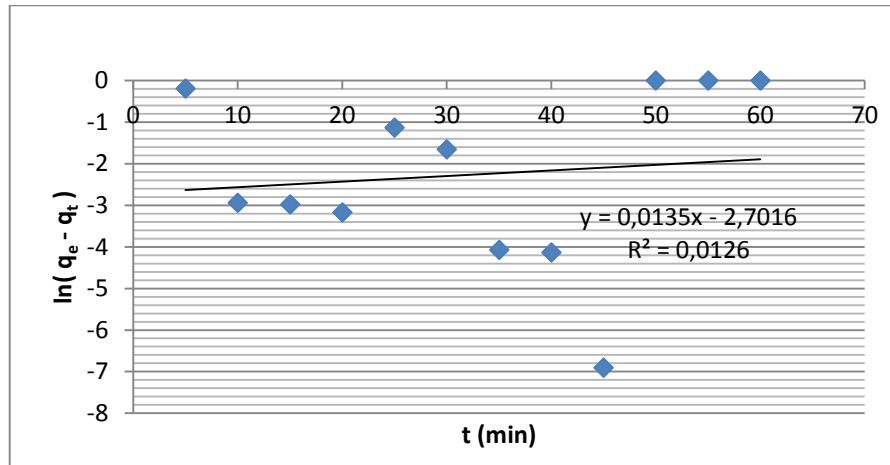


Figure IV.7 : Modèle cinétiques du pseudo-premier ordre Ghassoul avec BM.

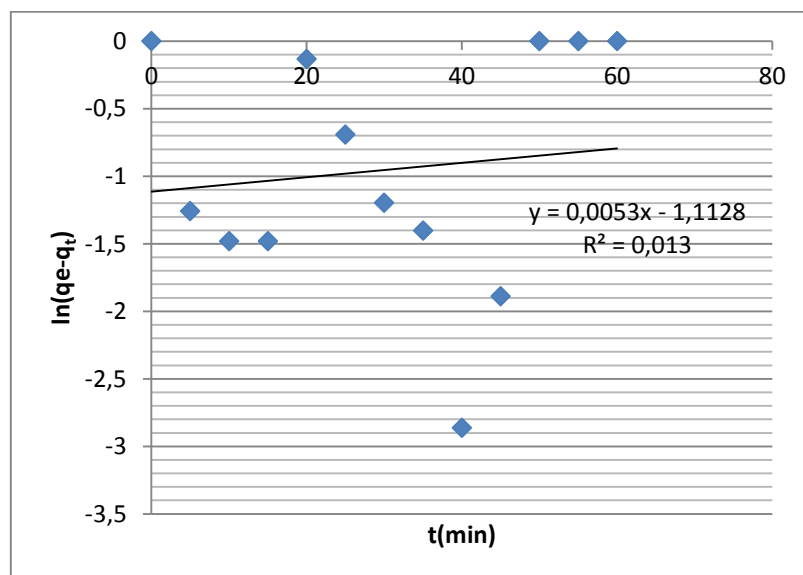


Figure IV.8 : Modèle cinétiques du pseudo-premier ordre Ghassoul avec VM.

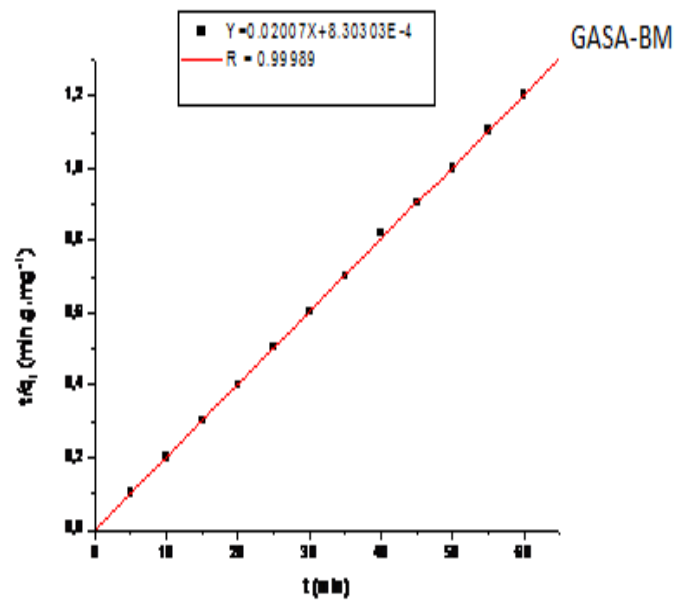


Figure IV.9 : Modèle cinétique du pseudo-second ordre Ghassoul avec BM.

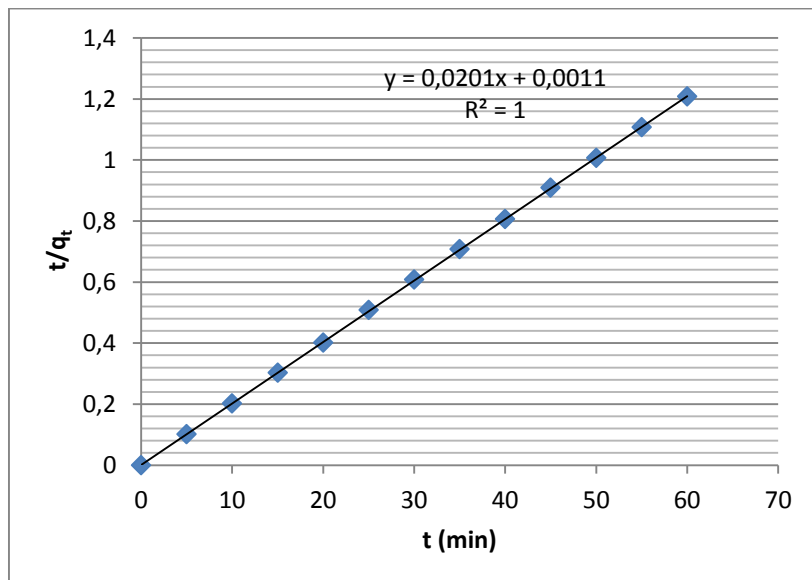


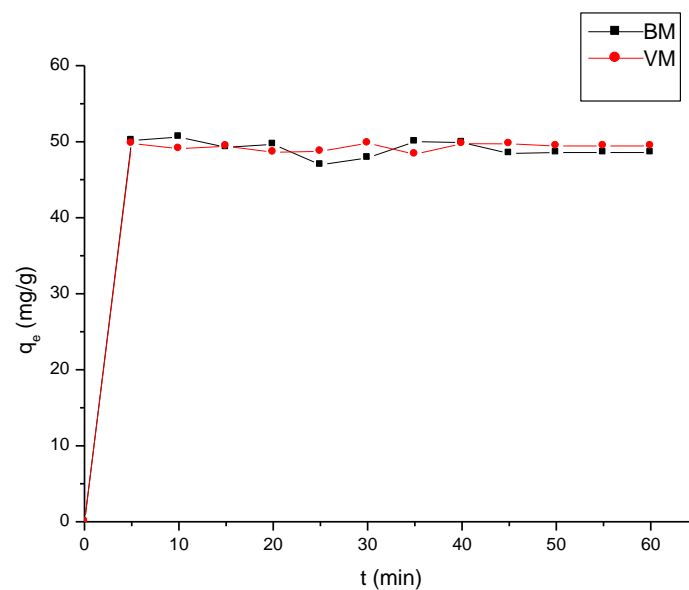
Figure IV.10 : Modèle cinétique du pseudo-second ordre Ghassoul avec VM.

Tableau IV.2 : Paramètres cinétiques d'adsorption de BM et de VM par ghassoul GAS.

	Pseudo première ordre			Pseudo second ordre			
	$K_1(\text{min}^{-1})$	$q_{e\text{cal}}$ (mg/g)	R^2	K_2 (g.mg ⁻¹ min ⁻¹)	$q_{e\text{EXP}}$ (mg/g)	$q_{e\text{cal}}$ (mg/g)	R^2
Bleu de metylene	0.013	0.067	0.012	0.485	49.87	49.825	0.999
Violet de metylene	0.005	0.328	0.013	0.4	49.39	50	1

II-3 Cinétique d'adsorption des colorants cationiques par la Bentonite (BN)

L'étude de l'effet du temps de contact sur l'adsorption du BM et du VM sur la Bentonite (BN) a été aussi réalisée dans les mêmes conditions expérimentales indiquées précédemment. La concentration initiale a été fixée à 100 mg.L⁻¹. Le temps d'équilibre est atteint après 40 min de mise en contact comme il est indiqué dans la figure IV.11.

**Figure IV.11**: Cinétique d'adsorption des colorants cationiques par Bentonite(BN).

Les modèles de pseudo-premier ordre et pseudo- second ordre sont présentés dans les figures (IV.12, IV.13.IV.14.IV.15) Le modèle pseudo- second ordre présente une forme linéaire. Le modèle cinétique du pseudo second ordre montre une meilleure corrélation avec l'adsorption des deux colorants. Le tableau IV.3 fournit les paramètres cinétiques obtenus. Le coefficient de corrélation de pseudo-second ordre est de 0,999 alors que celui de pseudo-premier ordre est très faible.

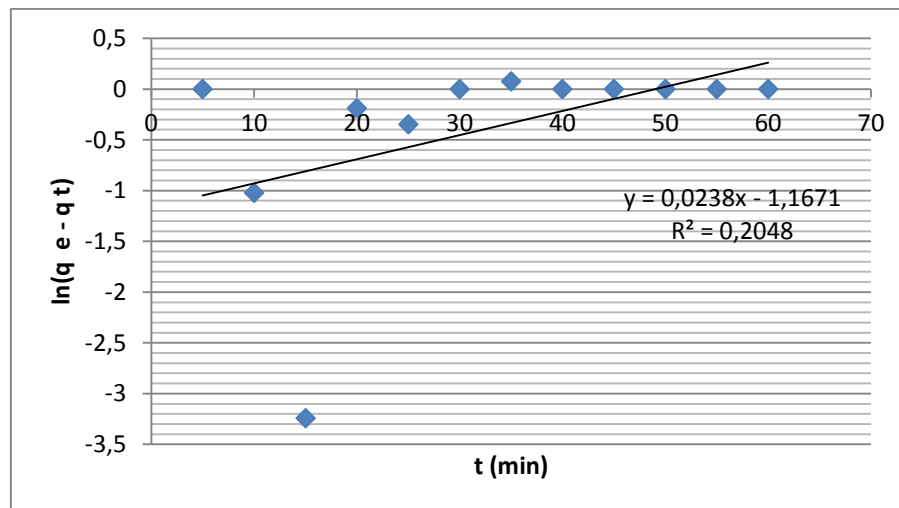


Figure IV.12 : Modèle cinétiques du pseudo-premier ordre Bentonite avec BM.

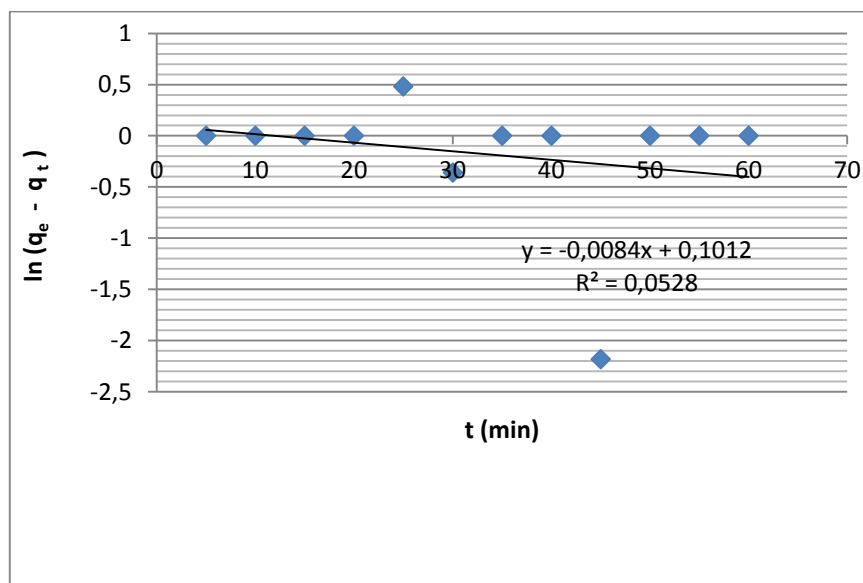


Figure IV.13 : Modèle cinétiques du pseudo-premier ordre Bentonite avec VM.

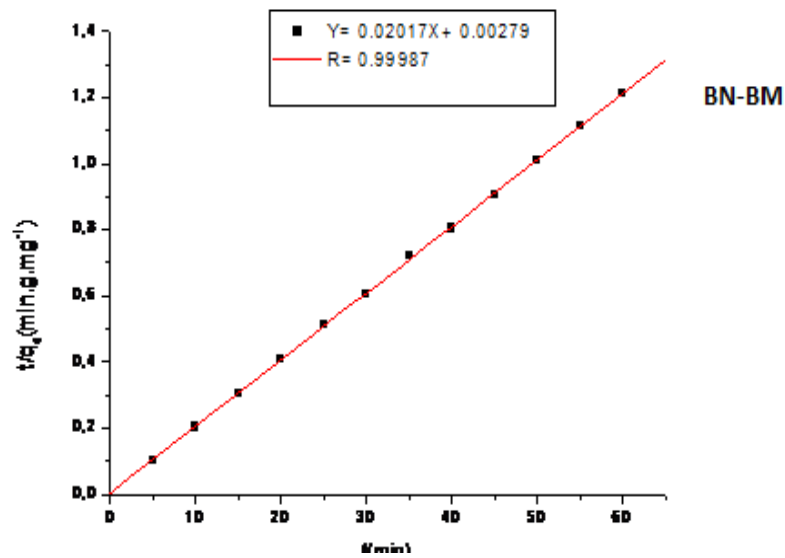


Figure IV.14 : Modèle cinétique du pseudo-second ordre Bentonite avec BM.

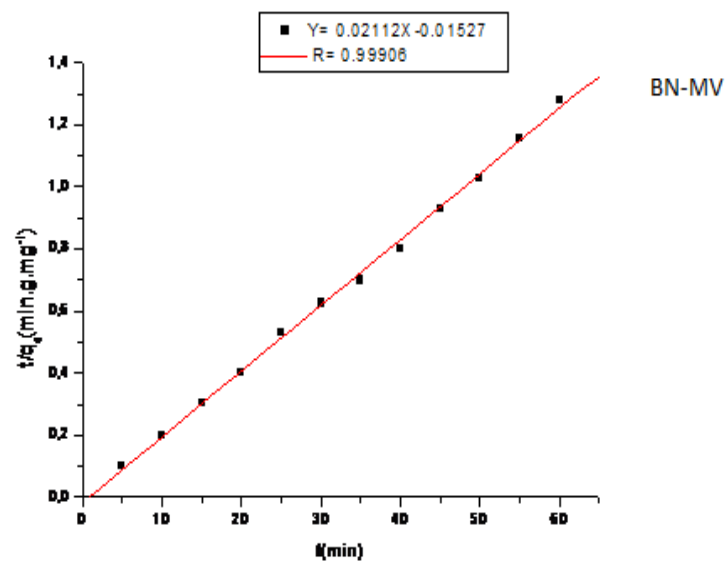


Figure IV.15: Modèle cinétique du pseudo-second ordre Bentonite avec VM.

La capacité maximale d'adsorption calculée à partir du modèle pseudo- second ordre est très proche de la capacité maximale d'adsorption déterminée expérimentalement ce qui confirme

que ce modèle est bien applicable pour décrire l'adsorption du BM et du VM par La Bentonite BN.

Tableau IV.3 : Paramètres cinétiques d'adsorption de BM et VM par l'argile BN.

	Pseudo première ordre			Pseudo second ordre			
	K_1 (min ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2	K_2 (g.mg ⁻¹ min ⁻¹)	q_e exp (mg/g)	q_e (mg/g)	R^2
Bleu de methylene	0.023	0.311	0.204	0.145	49.43	49.57	0.999
Violet de methylene	0.008	1.106	0.052	0.0292	48.57	47.34	0.999

. On observe que l'élimination de ces deux colorants est rapide durant la phase initiale du temps de contact puis elle se stabilise au temps d'équilibre. La pente à l'origine est presque infinie synonyme d'une très bonne affinité adsorbant/adsorbat. Ce comportement est expliqué par le fait que dans la phase initiale d'adsorption, il y'a une présence importante des sites disponibles pour l'adsorption, La majorité de ces sites seront occupés rapidement et le reste deviennent de plus en plus difficilement accessible à cause de la présence des forces de répulsion entre les molécules adsorbées sur la surface des matériaux et les molécules en solution.

L'effet du temps de contact sur l'adsorption du BM et du VM par les argiles a été étudié pour une période de 60 min. Le temps d'équilibre varie entre 20 min et 50 min pour les deux colorants. Ce résultat est cohérent avec les études citées dans la littérature. Hajjaji et al [112] ont étudié l'adsorption du BM par des argiles fibreuses et ils ont rapporté que la majorité du BM est adsorbée après 5 min de contact. Almeida et al [113] ont montré que le temps d'équilibre d'adsorption du BM par la montmorillonite est atteint après 30 min de la mise en contact. Doğan et al [114] avaient étudié la cinétique et le mécanisme d'adsorption du BM et du VM par la sépiolite et ils ont mis en évidence que 3 heures de contact sont nécessaires pour atteindre l'équilibre. D'autres études n'ont évoqué que le temps d'équilibre d'adsorption du BM et du VM sur la perlite étaient rapide, l'équilibre est atteint au bout de 30 min de contacte

[114,115]. La réactivité rapide du BM et du VM serait due à la nature physique du processus d'adsorption.

L'étude du mécanisme d'adsorption a révélé que le modèle pseudo -second ordre est le modèle le plus fiable pour décrire l'adsorption des ces deux colorants par les argiles. Les valeurs du coefficient de corrélation sont proches de 1 et les quantités d'adsorption calculées par ce modèle sont proches des valeurs expérimentales. Des résultats similaires ont été observés pour l'adsorption du BM par la pyrophyllite et la sépiolite [116,117].

III. Effet du pH

Le pH initial de la solution est un paramètre important qui doit être pris en considération pendant une étude d'adsorption [118- 119]. L'effet de ce facteur sur l'évolution de la capacité d'adsorption a été analysé sur une gamme de pH allant de 2 à 12.

III. 1 Effet du pH sur l'adsorption du BM et du VM par l'argile Beni Mester(ARB)

Les expériences ont été réalisées en ajoutant 0.1 g des argiles à 50 mL de la solution du bleu de méthylène et violet de méthylène (100 mg.L^{-1} à température ambiante $T= 25^\circ\text{C}$

L'influence du pH sur l'adsorption du BM et du VM par l'Argile Beni Mester est présentée sur la figure IV. 16. On observe une augmentation progressive de la quantité adsorbée des deux colorants avec l'augmentation du pH de la solution[120-121-122].Des résultats semblables ont été rapporté pour l'adsorption du bleu de méthylène sur la kaolinite[123].

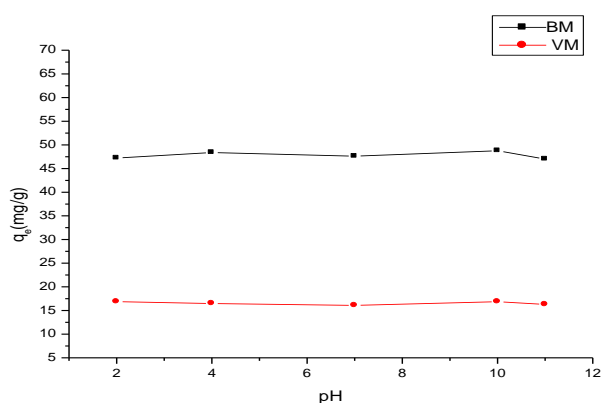


Figure IV.16: Effet du pH sur l'adsorption des colorants BM et VM sur L'argile Beni Mester (ARB)

III.2 Effet du pH sur l'adsorption du BM et du VM par Ghassoul (GAS)

Dans ce travail, nous avons étudié l'efficacité d'adsorption des deux colorants à 100 mg/L, en variant le pH de 2 à 12 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (0,1N) ou de la soude NaOH (0,1N) selon le pH voulu. Une masse de 0,1 g d'argile GAS, a été agitée dans 50 mL de la solution colorée. Les résultats obtenus et présentés sur la figure IV.8,

La variation de la capacité d'adsorption du BM et du VM par Ghassoul (GAS) est représentée sur la figure IV.17. Les quantités du BM adsorbées par cette argile augmentent dans l'intervalle du pH 2-8, puis elles deviennent sensiblement constantes. L'évolution de l'élimination du VM présente une stabilité entre pH 4-12. L'effet du pH sur l'adsorption des colorants est étroitement lié avec l'augmentation des forces d'attraction entre les sites superficielles et les molécules en solution [124].

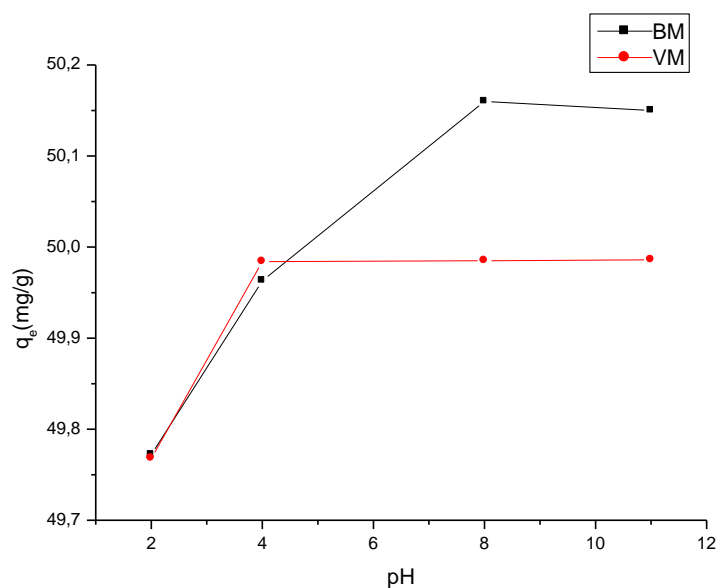


Figure IV.17 : Effet du pH sur l'adsorption des colorants BM et VM sur Ghassoul GAS

III-3 Effet du pH sur l'adsorption du BM et du VM par la Bentonite (BN)

L'étude de l'effet du pH sur l'adsorption du BM et du VM sur la Bentonite (BN) a été aussi réalisée dans les mêmes conditions expérimentales indiquées précédemment. La concentration initiale a été fixée à 100 mg.L⁻¹. La variation de la capacité d'adsorption du BM et du VM par

la Bentonite (BN) est représentée sur la figure IV.18 l'augmentation du pH conduit à l'augmentation de la capacité d'adsorption de BM et VM par la Bentonite(BN).

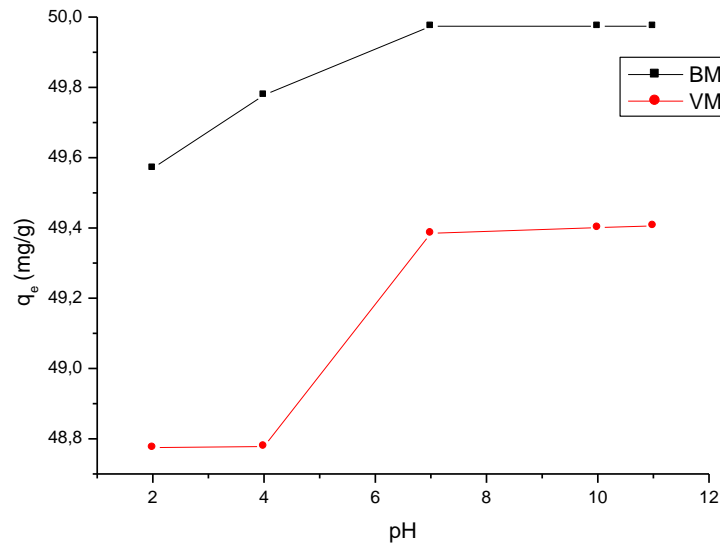


Figure IV.18 : Effet du pH sur l'adsorption des colorants BM et VM sur bentonite(BN).

La charge superficielle négative des argiles devient de plus en plus importante avec l'augmentation du pH. Ce résultat est en bon accord avec d'autres travaux cités dans la littérature [125,126].

Le changement de la charge superficielle est le principal facteur qui contrôle l'adsorption du BM et du VM, puisqu'on remarque que pour les trois matériaux une amélioration nette de la capacité d'adsorption des colorants avec l'augmentation du pH. A pH basique, la déprotonation des groupements hydroxydes de la surface basale des minéraux argileux particulièrement les groupements silanols et aluminols créent des sites négatifs favorisant ainsi l'attraction des colorants cationiques.

A pH acide une réduction de la capacité d'adsorption des colorants a été mise en évidence en accord avec l'enrichissement du milieu par des ions H⁺ qui entrent en compétition avec les molécules cationiques du BM et du VM [112,127]. Des résultats similaires ont été observés pour l'adsorption de VM sur la perlite [128] et l'adsorption de BM sur le composite Fe₃O₄/montmorillonite [129].

Dans la littérature, on trouve aussi d'autres connotations à propos de l'influence du pH sur la rétention des cations organiques. Narine et Guy [130] avaient rapporté que la capacité

d'adsorption des cations organiques par la bentonite est indépendante du pH dans l'intervalle 4,5 à 8,5. Bilgiç [131] avaient observé que le pH n'a pas une influence significative sur l'adsorption du BM par la bentonite et par la sépiolite. Al- Futaisi et al [132] avaient précisé qu'à pH inférieur à 9, il n'y a pas d'influence significative sur l'adsorption du BM et du VM par la palygorskite, mais à pH supérieur à 9, une augmentation de la capacité d'adsorption du BM et du VM a été mise en évidence. Ce comportement a été expliqué par la structure fibreuse de la palygorskite.

A pH élevé, une présence importante de la charge négative sur la surface provoque une répulsion des fibres de ce minéral, ce qui facilite alors le mouvement des particules et par conséquent l'augmentation de la surface spécifique.

Il est donc clair que l'effet du pH sur les phénomènes d'adsorption est étroitement lié à la particularité de chaque échantillon naturel, des argiles de la même famille peuvent avoir un comportement différent vis-à-vis de la rétention des polluants organiques cationiques.

Outre la CEC et la surface spécifique, la granulométrie et la texture ainsi que la teneur en minéraux associés affectent le pouvoir adsorbant des matériaux argileux.

IV. Influence de la masse de l'adsorbant

Les différentes masses des adsorbants utilisées a pour objet d'étudier l'effet de ce paramètre sur le processus d'adsorption du violet méthylène et du bleu de méthylène sur les différents matériaux argileux utilisés, pour cela une série d'expérience a été réalisée à différentes masses (0,1, 0,2, 0,3 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8 0,9, 1 g) et avec un volume $V = 50$ ml de la solution du méthylène violet et du bleu de méthylène de concentration 100 mg/l.

La suspension est mise sous agitation à une vitesse d'agitation 600 rpm pendant deux heures et avec une température constante (25 ° C).

Il y a un effet important de la masse de l'adsorbant sur la quantité adsorbée des colorants, [133].

Il apparaît à travers les résultats, que pour la même concentration de 100 mg/l du violet de méthylène et du bleu de méthylène pendant un temps de contact de 120 min, une augmentation de la masse d'argile de 0,1 à 1 g entraîne une diminution de la quantité adsorbée exprimée en mg par gramme d'adsorbant de chaque colorant.

A titre d'exemple la quantité adsorbée du violet méthylène diminue de 46.823 mg/g jusqu'au 4.852 mg/g lorsque la masse de l'argile Beni Mester augmente de 0.1 à 1 g, de 49.182mg/g jusqu'au 4.650 mg/g lorsque la masse de Ghassoul augmente de 0.1 à 1 g et de 49.594 mg/g jusqu'au 5.884 mg/g lorsque la masse de la Bentonite augmente de 0.1 à 1 g. Pour le bleu de méthylène, la quantité adsorbée diminue de 45.037 mg/g jusqu'au 5.054 mg/g, de 50.362 mg/g jusqu'au 5.362 mg/g et de 49.053 mg/g jusqu'au 4.803 mg/g pour des masses de argile de Beni Mester –Ghassoul et la bentonite augmentent de 0.1 à 1 g respectivement.

L'ensemble de ces résultats montre bien que les trois argiles ont une grande affinité pour les colorants cationique BM et VM.

L'adsorption dépend donc à la fois de la nature de l'adsorbât et celle du matériau adsorbant [134].

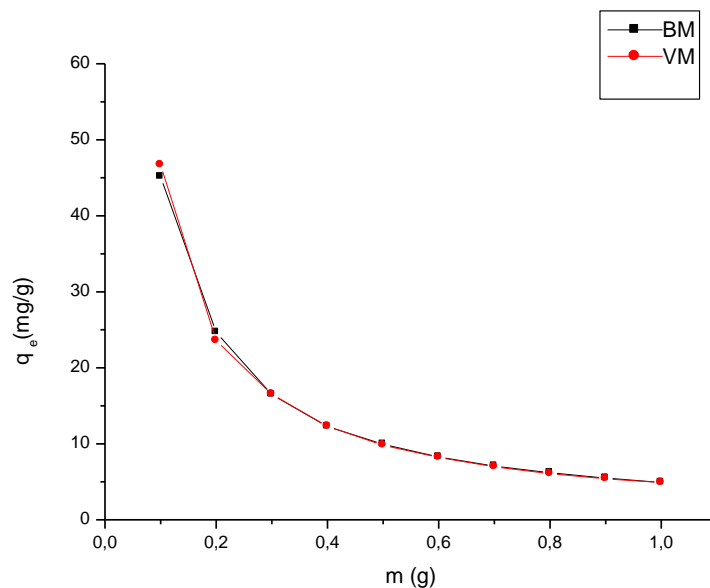


Figure IV.19: Effet de la masse de l'argile Beni Mester sur l'adsorption du BM et du VM.

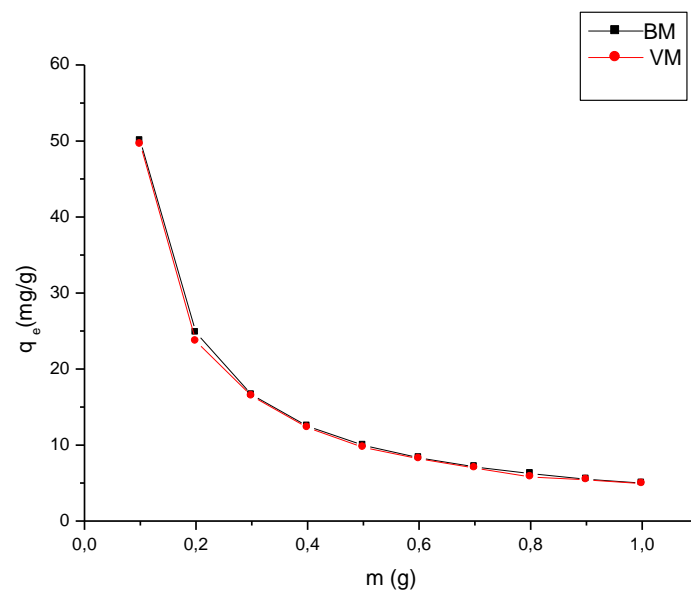


Figure IV.20: Effet de la masse de ghassoul sur l'adsorption du BM et du VM.

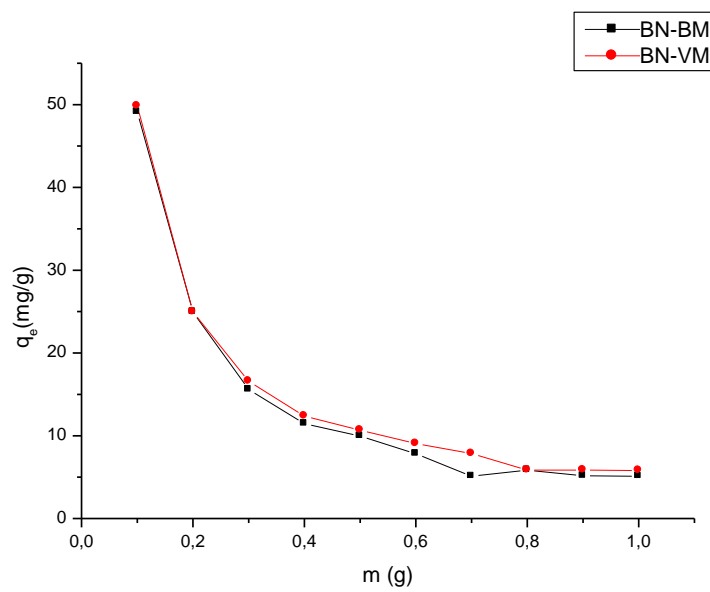


Figure IV.21: Effet de la masse de la Bentonite sur l'adsorption du BM et du VM.

V. Effet de la concentration initiale du colorant

L'effet de la concentration du soluté sur la décoloration a été étudié en agitant 0,1 g de matériaux pendant 120 minutes, dans des solutions colorées dont la concentration varie de 100 à 800 mg/L. Les tests ont été réalisés à pH normal de la solution, sous agitation de 600 rpm à température ambiante. Les concentrations résiduelles et les quantités de colorant adsorbé par unité de masse de l'adsorbant ont été déterminées. L'évolution de q (mg/g) en fonction de la concentration initiale du colorant est présentée sur les figures (IV.22, IV.23, IV.24) Les résultats montrent que la capacité d'adsorption de Bleu de méthylène et violet de méthylène augmente avec l'augmentation de la concentration initiale pour les trois matériaux étudiés. Nous avons constaté que l'accumulation du colorant croît avec la quantité d'adsorbant introduite, ce résultat s'explique par l'augmentation de la surface de contact offerte par l'adsorbant.

D'après les résultats figures (IV.22, IV.23, IV.24) la capacité d'absorption de l'argile croît avec l'augmentation des concentrations initiales du colorant et il n'y a pas de palier dans la gamme des concentrations étudiés. Ceci signifie que le taux de saturation n'est pas atteint et que l'argile pourrait adsorber des quantités de colorant plus importantes. Il aurait fallu augmenter les concentrations en colorant pour définir le seuil de saturation de l'argile [135].

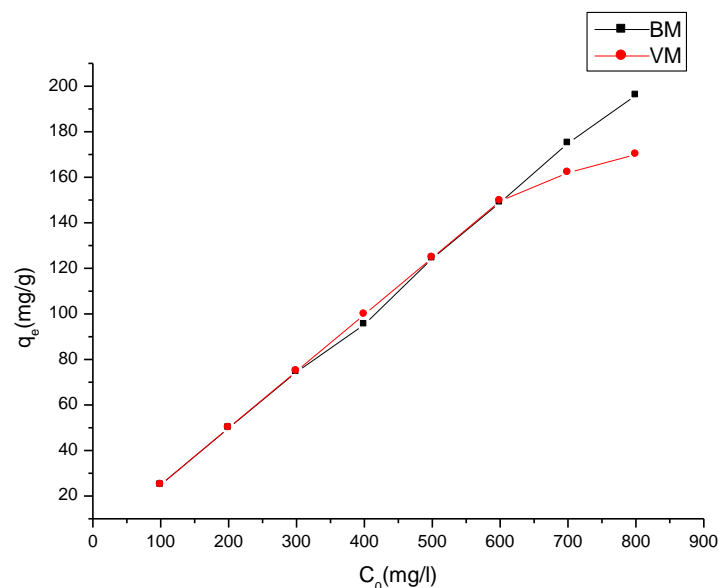


Figure IV.22: Effet de la concentration de l' argile Beni Meste sur l'adsorption du BM et du VM.

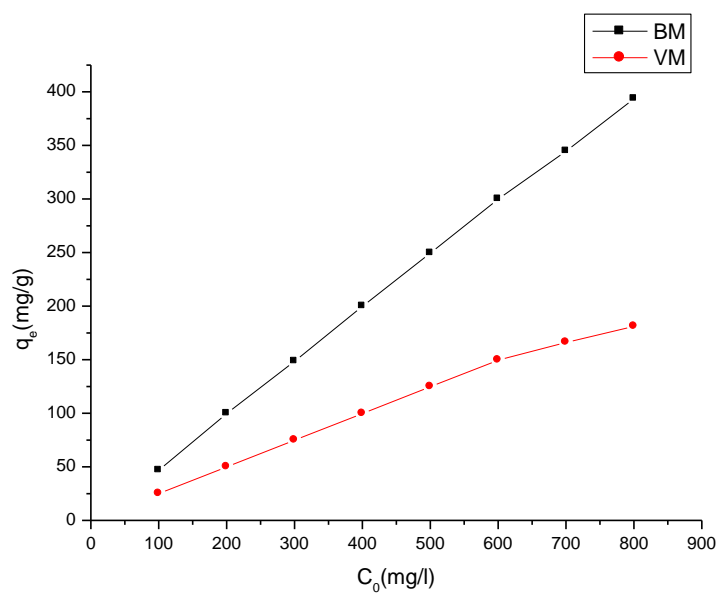


Figure IV.23: Effet de la concentration de la Bentonite sur l'adsorption du BM et du VM.

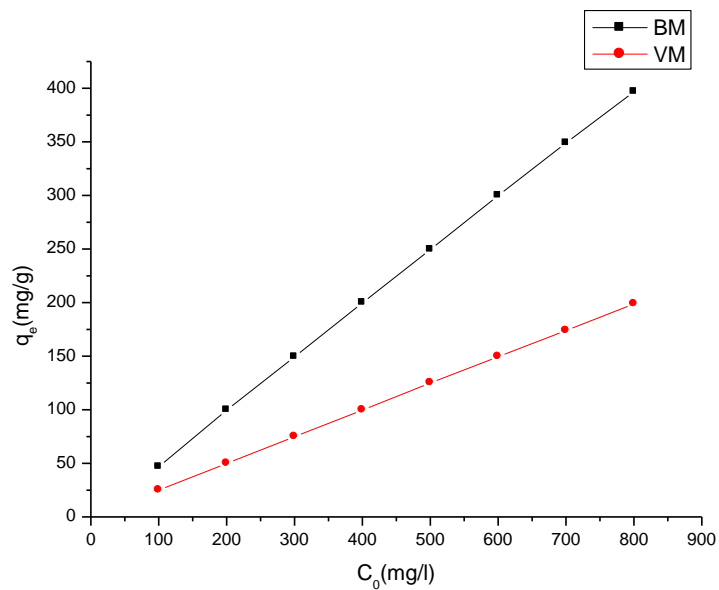


Figure IV.24: Effet de la concentration de gasoul sur l'adsorption du BM et du VM.

VI. Influence de la température

La température est un paramètre très considérable dans le processus d'adsorption. Elle a deux effets importants [136].

➤ Elle augmente la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores des particules de l'adsorbant en diminuant la viscosité de la solution.

➤ Elle augmente aussi la solubilité de l'adsorbat.

Pour étudier l'influence de ce paramètre sur le processus d'adsorption, des expériences ont été réalisées à différentes températures (10, 20, 30, 40 et 50°C), avec une masse constante des argiles $m=0.1$ mg, un volume $V= 50$ ml de la solution de chaque colorant de concentration 100 mg/l le mélange obtenu a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse constante pendant deux heures.

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées [137]. A cet effet, nous avons suivi l'impact de la température sur l'adsorption du BM et du VM sur les argiles.

Les figures (IV.25, IV.26, IV.27) représentent la variation de la quantité maximale adsorbée du BM et du VM par l'argile Beni Mester (ARB), Ghassoul (GAS) et Bentonite (BN).

On observe que la température a un effet positif sur l'adsorption des deux colorants. Une augmentation de température améliore la capacité d'adsorption des colorants par les argiles ARB, GAS, BN pour ce qui indique une nature endothermique d'adsorption.

Par contre pour le VM avec BN elle diminue légèrement avec l'augmentation de température en accord avec un processus exothermique.

L'effet de la température sur l'adsorption des colorants cationiques a été étudié dans de nombreux travaux dont la plupart ont noté une influence positive de la température sur la capacité d'adsorption des aluminosilicates [138,114]. Puisque l'augmentation de la température facilite la diffusion des molécules adsorbées vers les pores internes des particules adsorbantes en diminuant la viscosité de la solution.

D'après les figures (IV.25, IV.26, IV.27) nous constatons que l'augmentation de la température dans l'intervalle étudié pour les deux colorants provoque une légère augmentation dans la capacité

d'adsorption sur les trois adsorbants à l'équilibre ce qui explique que le processus d'adsorption est probablement endothermique. Des résultats semblables ont été rapportés sur l'adsorption des colorants cationiques par la HDTMA-montmorillonite tels que : l'adsorption de violet en cristal, [139] de rouge Congo. [140] et de rouge direct 2. [141].

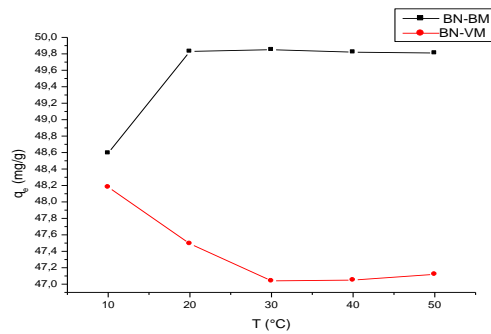


Figure IV.25: Variation de la quantité d'adsorption du BM et du VM en fonction de la température pour la Bentonite .

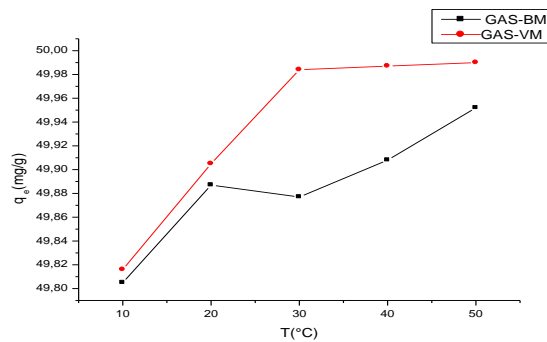
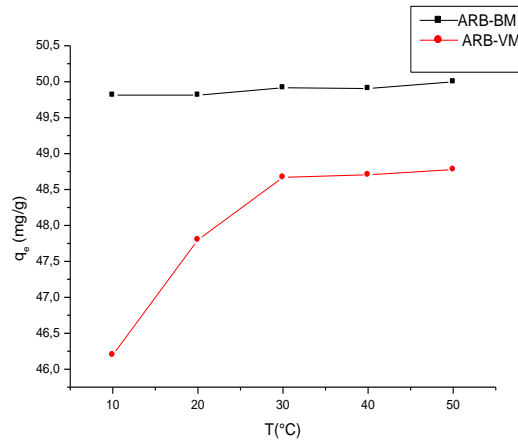


Figure IV.26: Variation de la quantité d'adsorption du BM et du VM en fonction de la température pour Ghassoul



Figures IV.27: Variation de la quantité d'adsorption du BM et du VM en fonction de la température pour l'argile Beni Mester.

VI.1 Paramètres thermodynamiques

La détermination des paramètres thermodynamiques est très importante pour mieux comprendre l'effet de la température sur l'adsorption. Elle permet aussi en principe de prédire la force des liaisons entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard ΔG° , l'enthalpie standard ΔH° et l'entropie standard ΔS° ont été déterminés en utilisant les équations suivantes [142].

Ces paramètres peuvent être calculés par l'association de l'équation thermodynamique $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S$ et l'équation de Van't Hoff pour aboutir à l'équation d'Eyring

$$\Delta G = - RT \ln K_d$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

$$k_d = \frac{Q_e}{C_e}$$

ΔG° : Représente l'énergie libre de Gibbs. Une valeur négative de ΔG° signifie que la

réaction est thermodynamiquement possible.

ΔH° : Représente l'enthalpie standard qui exprime l'énergie d'interaction entre les molécules et la surface absorbante. Une valeur négative de ΔH° implique que le processus d'adsorption est exothermique, si ΔH° est positive, le processus d'adsorption sera endothermique.

T : La température de la réaction.

ΔS : Représente l'entropie. C'est une grandeur qui mesure le désordre dans l'interface solide liquide et exprime l'affinité du soluté envers l'adsorbant.

K_d : coefficient de distribution de la sorption.

Le tracé de la courbe $\ln K_d$ en fonction de $(1/T)$ permet de déterminer ΔH^0 (pente de la droite) et ΔS^0 (ordonnée à l'origine). Les figures (IV.28, IV.29, IV.30, IV.31, IV.32, IV.33) représentent les courbes $\ln K_d = f(1/T)$ pour l'adsorption BM et VM par les argiles. Les paramètres thermodynamiques de ce processus sont représentés sur le tableau IV.4.

Les valeurs de l'enthalpie standard de l'adsorption du BM et VM pour toutes les argiles sont positives, ce qui confirme que le processus d'adsorption est endothermique. sauf la bentonite avec VM.

Il est admis que les énergies de liaison d'une adsorption physique sont en générale inférieures à 80 kJ mol^{-1} , alors que les énergies d'une liaison chimique sont de l'ordre de 80 à 420 kJ mol^{-1} . Dans notre cas les valeurs de l'enthalpie sont comprises entre 2 kJ mol^{-1} et 6 kJ mol^{-1} , ce qui signifie que l'adsorption du BM et VM par les argiles est de nature physique.

Les valeurs de l'entropie ΔS sont positives synonyme d'une bonne affinité du BM et VM vis-à-vis des argiles sauf bentonite avec VM.

Les valeurs de l'enthalpie libre ΔG sont négatives pour tous les solides. Une valeur de l'enthalpie libre négative signifie que le processus d'adsorption est spontané. Alors qu'une valeur positive de ΔG implique que le processus d'adsorption est moins favorisé et que les molécules des colorants sont difficilement adsorbées.

D'autres travaux ont aussi révélé que l'adsorption des colorants cationiques sur des argiles est spontanée et endothermique [113,143].

Les valeurs négatives des trois paramètres ΔH° , ΔG° et ΔS° de la Bentonite avec le violet de méthylène indiquent que la réaction est spontanée et exothermique et que l'ordre de distribution des molécules du colorant sur l'adsorbant est important par rapport à celui dans la solution.

Les résultats trouvés dans ce travail sont en accord avec d'autres travaux antérieurs qui ont montré que l'adsorption du violet de méthylène par des argiles peut être de nature exothermique [144] ou endothermique [145].

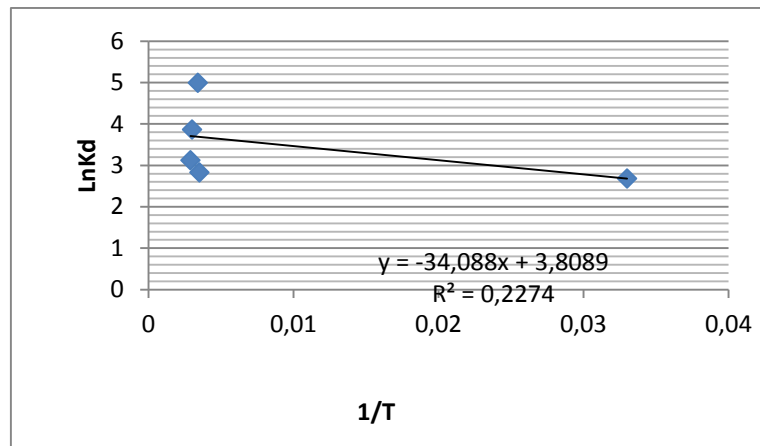


Figure IV.28: Représentation de la variation du Ln(Kd) en fonction de (1/T) pour le BM avec la Bentonite(BN).

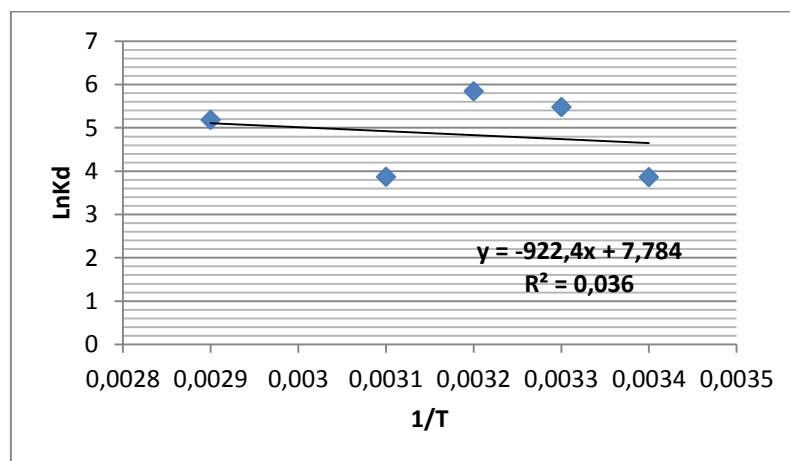


Figure IV.29: Représentation de la variation du Ln(Kd) en fonction de (1/T) pour le BM avec l'argile Beni Mester (ARB).

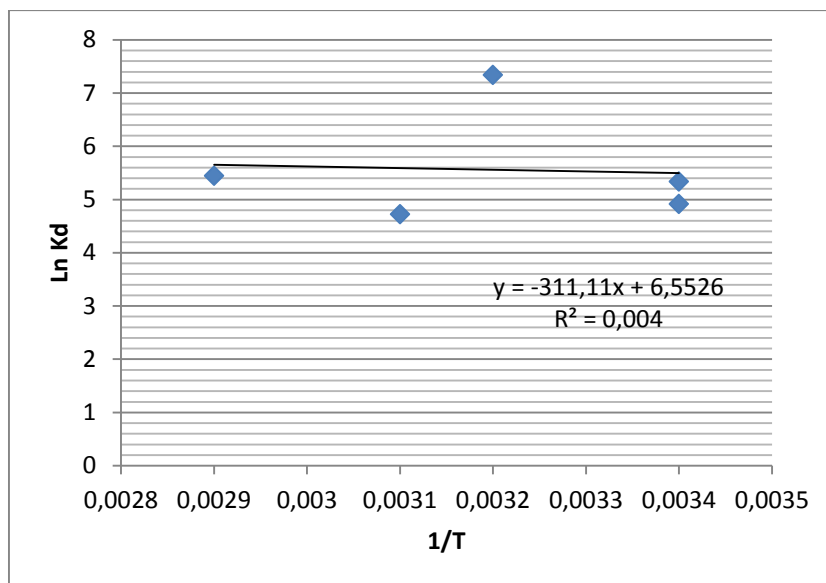


Figure IV.30: Représentation de la variation du Ln(Kd) en fonction de (1/T) pour le BM avec Ghassoul (GAS).

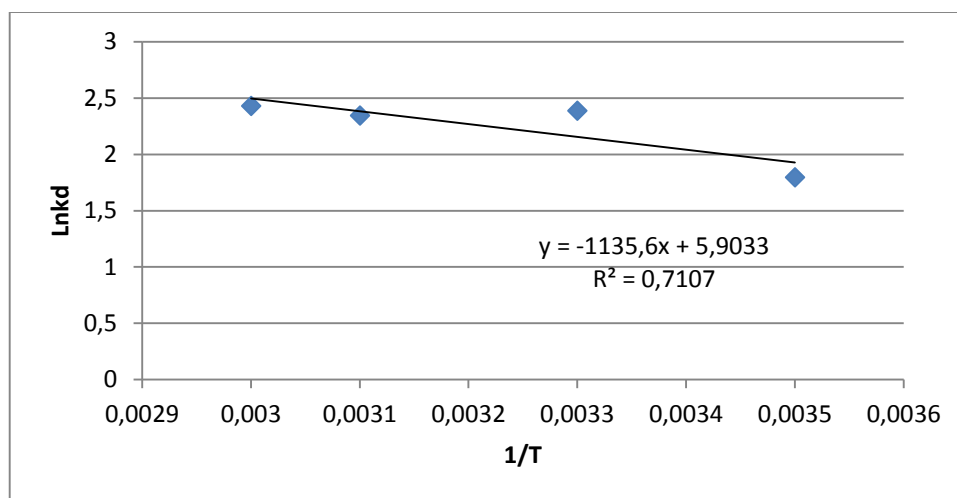


Figure IV.31 : Représentation de Ln(Kd) en fonction de (1/T) pour le VM avec l'argile Beni Mester (ARB)

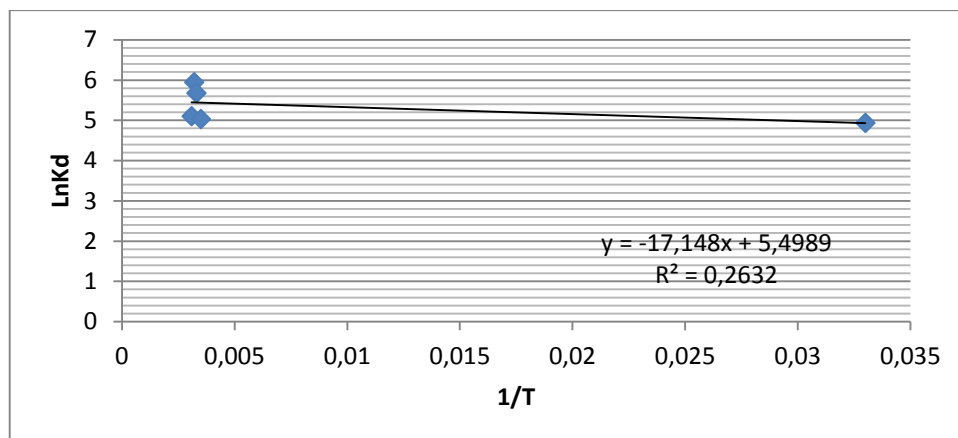


Figure IV.32 : Représentation de Ln(Kd) en fonction de (1/T) pour le VM avec Ghassoul (GAS).

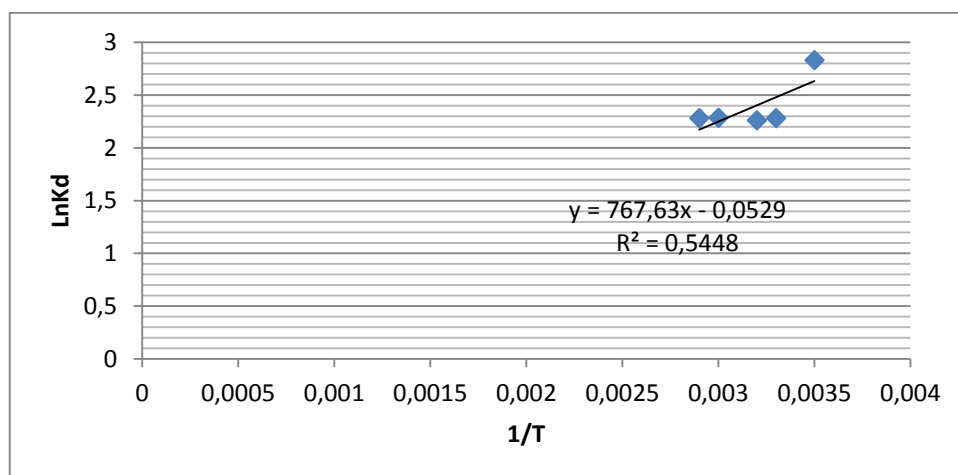


Figure IV.33 : Représentation de Ln(Kd) en fonction de (1/T) pour le VM Avec Bentonite(BN).

Tableau IV.4 : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du colorant BM et VM sur les argiles.

BM				VM				
Argiles	T (k)	ΔG (J/mol)	ΔH (j/mol)	ΔS (J/Kmol)	ΔG (J/mol)	ΔH (j/mol)	ΔS (J/K mol)	
GAS	283	-12829.374	2586.48	54.473	-	142.501	45.685	
	293	-			12786.354			
	303	13374.1089			-			13243.204
	313	-			-			13700.054
	323	-13918.834			-			14156.904
		-14463.564			-			14613.754
	-15008.294							
ARB	283	-	7668.8336	64.716	-	9436.39	49.077	
	293	-10645.795			-4452.401			
	303	-11292.954			-4943.171			
	313	-11940.114			-6917.248			
	323	-12587.274			-6834.108			
		-13234.434			-6750.968			
BN	283	-2069.521	283.341	31.659	-6259.57	-6381.826	-0.432	
	293	-2152.661			-6255.25			
	303	-9309.336			-6124.354			
	313	-9625.926			-6120.034			
	323	-9942.516			-6115.714			

VII. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est un outil simple mais il joue un rôle très important pour la compréhension des mécanismes d'adsorption et pour accéder au meilleur adsorbant dans le but d'une application à grand échelle.

Ces isothermes fournissent des informations sur l'affinité adsorbant/adsorbat et une idée sur l'énergie des liaisons entre l'adsorbat et l'adsorbant.

L'adsorption du BM et du VM par les argiles a été étudiée en fonction de la concentration initiale des deux colorants.

Les résultats obtenus ont été modélisés en utilisant les deux modèles empiriques de Freundlich et de Langmuir. Les figures (IV.34, IV.35, IV.36, IV.37, IV.38, IV.39, IV.40, IV.41, IV.42, IV.43, IV.44, IV.45) montrent que L'adsorption du BM et VM par l'argile Beni Mester (ARB), la Bentonite (BN) et ghassoul (GAS) peut être décrite par le modèle de Langmuir.

Un facteur de séparation $RL > 1$ indique que l'adsorption est défavorable, si $RL = 1$ l'adsorption est dite linéaire, l'adsorption est dite favorable lorsque $0 < RL < 1$, et un facteur de séparation nul ($RL = 0$) indique que l'adsorption est irréversible [146]. Dans notre cas, les valeurs trouvées de RL sont toutes comprises entre 0 et 1, ce qui révèle une adsorption favorable.

La valeur de $1/n$ donne une indication sur la validité de l'adsorption du système adsorbant-adsorbât.

Une valeur de $1/n$ comprise entre 0 et 1 indique une adsorption favorable [147]. Les valeurs numériques de K_F et de $1/n$ calculées respectivement, à partir de l'intersection avec l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite de l'isotherme, sont représentées sur les tableaux IV.5 et IV.6

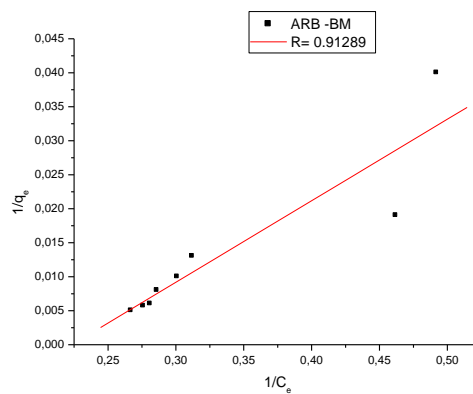
La valeur numérique de $1/n \leq 0$ indique que l'adsorption est favorable. Les coefficients de corrélation R^2 de Freundlich inférieur à celui du modèle de Langmuir. Ceci indique que l'adsorption des colorant BM et VM sur les argiles suit bien le modèle de Langmuir que celui de Freundlich.

Tableau IV.5: Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour le BM.

Isotherme de Langmuir					Isotherme de Freundlich		
Adsorbants	q_{\max} (mg/g)	K_L	R_L	R^2	1/n	K_F	R^2
GAS	302.114	1.216	0.0081	0.863	0.641	204.680	0.740
ARB	37.328	0.223	0.042	0.912	0.805	30.619	0.895
BN	445.31	0.064	0.177	0.943	0.711	168.084	0.920

Tableau IV.6: Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour le VM.

Isotherme de Langmuir					Isotherme de Freundlich		
Adsorbants	q_{\max} (mg/g)	K_L	R_L	R^2	1/n	K_F	R^2
GAS	970.873	0.2806	0.0344	0.975	0.603	152.547	0.524
ARB	386.100	0.456	0.0214	0.934	0.472	107.073	0.938
BN	480.79	0.675	0.0145	0.987	0.675	188.002	0.847

**Figure IV.34:** Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du BM sur l'argile Beni Mester.

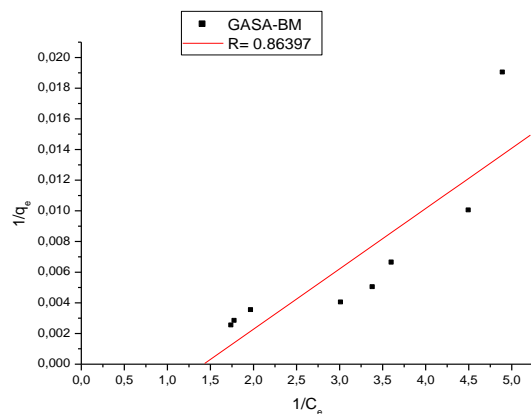


Figure IV.35: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du BM sur le Ghassoul.

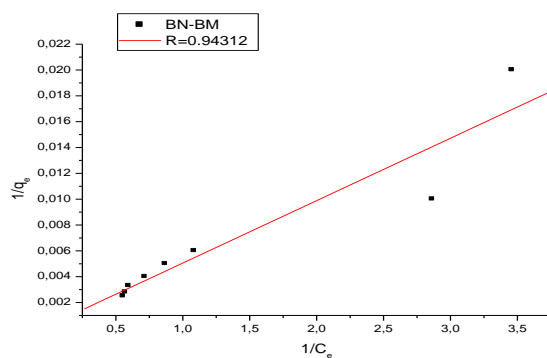


Figure IV.36: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du BM sur La Bentonite.

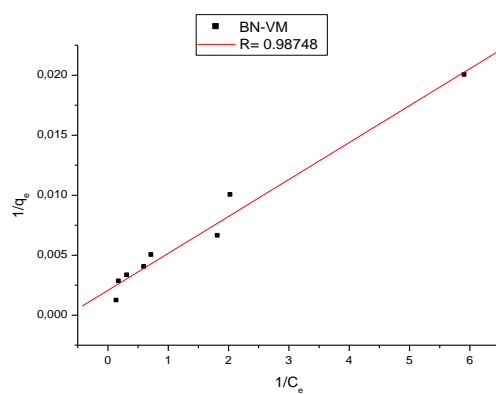


Figure IV.37: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du VM sur la Bentonite.

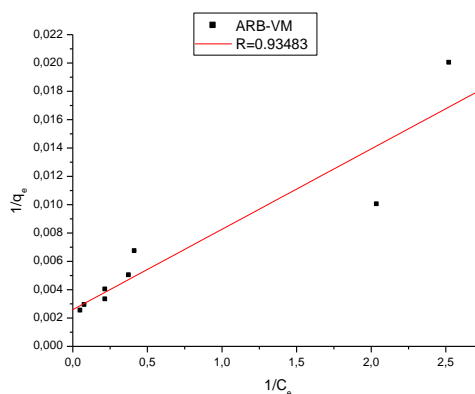


Figure IV.38: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du VM sur l'argile Beni Mester.

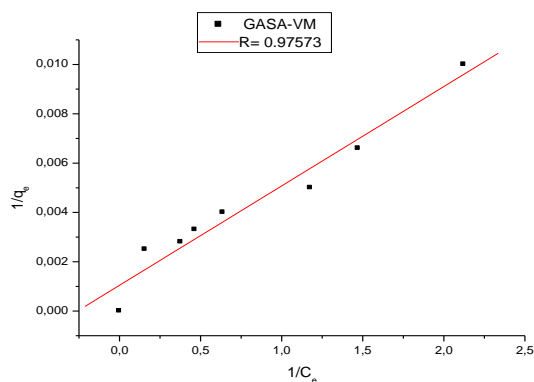


Figure IV.39: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du VM sur le Ghassoul.

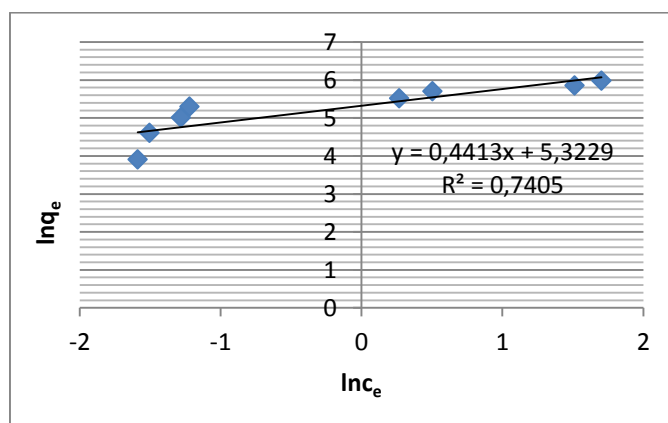


Figure IV.40: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du BM sur le gassoul.

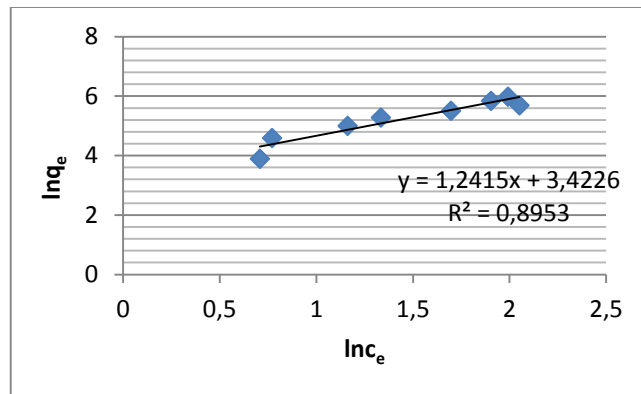


Figure IV.41: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du BM sur l'argile Beni Meter.

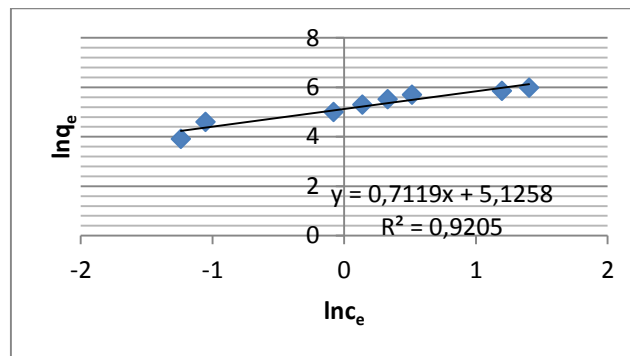


Figure IV.42: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du BM sur la Bentonite.

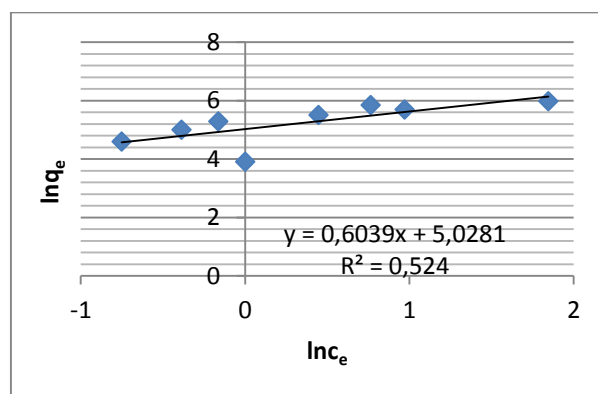


Figure IV.43: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du VM sur le ghassoul.

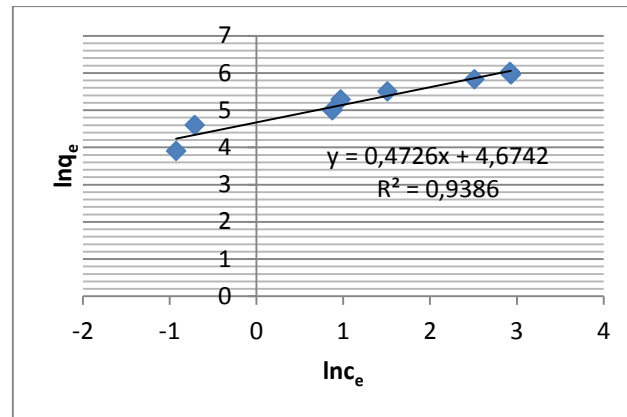


Figure IV.44: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du VM sur l'argile Beni Mester.

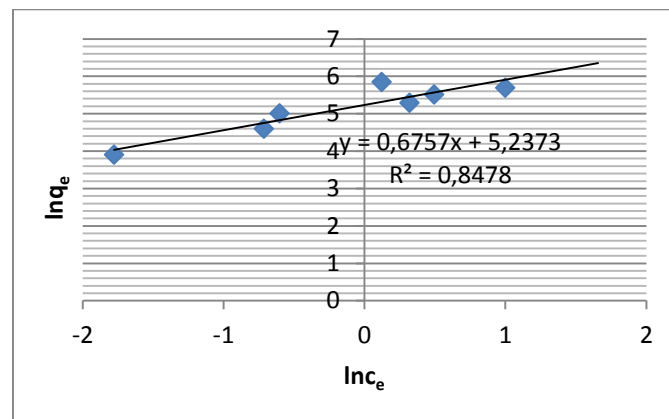


Figure IV.45: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du VM sur la Bentonite.

Les isothermes d'adsorption des trois argiles sont bien décrites par le modèle de Langmuir. Les valeurs du coefficient $1/n$ (tableaux IV.5, IV.6) sont inférieures à 1, ce qui est caractéristique, d'après la classification de *Giles et al 1960*, d'une isotherme de type L. Ceci signifie que l'adsorption est plus importante pour des faibles concentrations. Lorsque la concentration initiale en polluant augmente, le pourcentage de polluant adsorbé sur le solide diminue car le nombre de sites disponibles diminue.

Les valeurs de R_L obtenues sont comprises entre 0 et 1. Il apparaît à travers ces résultats que l'adsorption des trois argiles est favorable aux conditions expérimentales [148].

REFERENCES

- [109]M. Rafatullah, O.Sulaiman,R. Hashim, A.Ahmad: Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of hazardous materials* : 2010, (177) ,70-80.
- [110]M. Robert « Le sol: interface dans l'environnement, ressource pour le développement, Masson, Paris ».1996.
- [111] Eslingere. et Peaver : *Clay minerals for petroleum geologists and engineers*, SEPM Short course22.Soc.Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA . 1988.
- [112]M. Hajjaji.,A. Alami.,AE Bouadili : Removal of methylene blue from aqueous solution by fibrous clay minerals. *Journal of Hazardous Materials* : 2006, (135) ,188-192.
- [113]CAP. Almeida.,NA. Debacher., AJ. Downs,L. Cottet., CAD .Mello: Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. *Journal of Colloid and Interface Science* : 2009, (332) ,46-53.
- [114]M. Doğan ., Y. Özdemir, M. Alkan: Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. *Dyes and Pigments* : 2007, (75) ,701-713.
- [115] Doğan M, Alkan M: Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. *Chemosphere* 2003, (50) ,517-528.
- [116] M. Doğan.,M. Alkan., A.Türkyilmaz,Y Özdemir: Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. *Journal of Hazardous Materials* 2004, (109) ,141-148.
- [117] J.Sheng., Y.Xie., Y. Zhou: Adsorption of methylene blue from aqueous solution on pyrophyllite. *Applied Clay Science* : 2009, (46) ,422-424.
- [118] K. İlknur. , S. Sava : Adsorption of methylene blue onto sonicated sepiolite from aqueous solutions. *Ultrasonics sonochemistry* : 2010, (17) ,250-257.
- [119]W. Zhanga., H.Yana., H. Li., Z. Jianga., L. Donga., X.Kana., H. Yanga.,A Li.,R. Cheng., *Chem. Eng. J.* 2011, 168, 1120.

- [120] M. El Haddad, R. Mamouni, N.Saffaj, S.Lazar, Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences, (2012) 12, 48–54.
- [121] W.T.Tsai, H.C.Hsu, T.Yi. Su, K.Yu. Lin, C. Ming Lin, T.H. Dai, Journal of Hazardous Materials, 147(2007) 1056–1062.
- [122] C.H.Weng, Y.F.Pan, Journal of Hazardous Materials, 144 (2007) 355–362.
- [123]D. Ghosh., K.G., Bhattacharyya , Applied Clay Science, 20 (2002)295–300.
- [124] D.P. Tiwari., D.K.Singh., D.N.Saksena., J. Environ. Eng. 1995, (121) ,479.
- [125] B. H. Hameed « Spent tea leaves: A new non conventional and low cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions », Journal of Hazardous Materials : 2009, (161) ,753 – 759.
- [126]A. Gücek,S. Şener,S. Bilgen, MA Mazmancı: Adsorption and kinetic studies of cationic and anionic dyes on pyrophyllite from aqueous solutions. Journal of Colloid and Interface Science : 2005, (286), 53-60. 163
- [127] SM .Zhao. DZ, Wang, Y H , Hu, BD.Liu, J.Xu : The flotation behaviour of n-(3-aminopropyl)-dodecanamide on three aluminosilicates. Minerals Engineering : 2003, (16) ,1391-1395.
- [128]O. Hamdaoui: Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. Journal of Hazardous Materials : 2006, (135) ,264-273.
- [129] J. Chang, J.Ma,Q. Ma, D. Zhang,N. Qiao, M.Hu, H.Ma: Adsorption of methylene blue onto fe₃o₄/activated montmorillonite nanocomposite. Applied Clay Science : 2016, (119), Part 1:132-140.
- [130]DR.Narine, RD Guy RD: Interactions of some large organic cations with bentonite in dilute aqueous systems. Clays Clay Miner : 1981, (29), 205-212.
- [131] C. Bilgiç C: Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicate minerals. Journal of Colloid and Interface Science : 2005, (281), 33-38.
- [132]A. Al-Futaisi, A.Jamrah, R.Al-Hanai : Aspects of cationic dye molecule adsorption to palygorskite. Desalination, 2007,(214),327-342.
- [133]M.Makhlouf., R. Hamacha., F.Villièras., A.Bengueddach., International Journal of Innovation and Applied Studies : 2013, (3), 1116.

[134] H. Ouasif., S. Yousfi., M.L. Bouamrani., M. El Kouali., S. Benmokhtar., M. Talbi., J. Mater. Environ. Sci. 2013, (4) ,1.

[135] Emna Errais : Réactivité de surface d'argiles naturelle étude de d'adsorption de colorants anioniques : thèse de doctorat 2011.

[136] M. Hamdi Karaoglu, Mehmet Dogan, Mahir Alkan. 2010 « Kinetic analyses of réactive blue 221 adsorption on kaolinite, desalination, 256, 154-165 ».

[137] J. Lakshmi., G. Sozhan., S. Vasudevan., Environ Sci Pollut Res. 2013, (20) ,2184.

[138] A. Gürses., ç Dođar., M. Yalçın., M. Açıkyıldız, R. Bayrak., S. Karaca: The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. Journal of Hazardous Materials : 2006, (131) ,217-228.

[139] R. Jian-min, W. Si-wei, J. Wei. 2010 « Adsorption of Crystal Violet onto BTEA- and CTMA-bentonite from aqueous solutions, World Academy of Science, Engineering and Technology : 2010, 65, 790–795

[140] B. Zohra, K. Aicha, K.S. Fatima, B. Nourredine., D. Zoubir « Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide, Chemical Engineering Journal : 2008 (136) 295–305

[141] L. Wang, A. Wang « Adsorption properties of Congo Red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite, Journal of Hazardous Materials : 2008 (160), 173-180.

[142] S. Tunali., T. Akar., J. Hazard. Mater. 2006, (131) ,137.

[143] S. Hong, C. Wen, J. He, F. Gan, Y-S. Ho: Adsorption thermodynamics of methylene blue onto bentonite. Journal of Hazardous Materials : 2009, (167), 630-633.

[144] K. Ellass , A. Laachach, A. Alaoui, M. Azzi: Removal of methyl violet from aqueous solution using a stevensite-rich clay from morocco. Applied Clay Science 2011, (54)90-96.

[145] R. Liu, B. Zhang, D. Mei, H. Zhang, J. Liu J: Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes. Desalination 2011, (268)111-116.

[146] D. Sidiras., F. Batzias., E. Shroeder., R. Ranjan., M. Tsapis., Chem. Eng. J. 2011, (171), 883.

[147] W.T. Tsai., Y.M. Chang., C.W. Lai., C.C. Lo., Appl. Clay Sci. 2005, (29), 149.

[148] K.R. Hall. L.C., Eagleton.; A., Acrivos ., T.Vermeulen : Pore and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, Ind. Eng. Chem. Fundam, 1966,5 212– 223.

Conclusion

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était la caractérisation physicochimique de quelques argiles naturelles algérienne et de leur valorisation dans l'élimination des polluants organiques à partir des solutions aqueuses. Il nous a permis de tirer des conclusions sur les propriétés physico-chimiques de quelques argiles naturelles et sur la nature des interactions qui s'établissent entre deux colorants cationiques à la surface de ces matériaux, en fonction de plusieurs paramètres expérimentaux. Trois échantillons argileux notés argile (ARB), Ghassoul(GAS), Bentonite(BN), ont été échantillonnées dans la région ouest du Algérie. La détermination de la composition minéralogique de ces matériaux par la diffraction des rayons X a montré une présence de quartz dans tous les solides avec des proportions variables. Une présence de la muscovite a été observée pour l'argile ARB et GAS, La kaolonite a été détecté pour l'argile ARB . La dolomite a été détectée principalement dans la bentonite, Ce dernier possède une teneur importante de la calcite. Le quartz est le minéral associé le plus important pour toutes les argiles étudiées..

L'étude structurale de ces argiles par la spectroscopie infrarouge a révélé une cohérence avec les résultats révélés par les analyses de DRX. La présence de la kaolinite et le quartz a été bien confirmée. La teneur en matière organique de ces échantillons est pratiquement nulle vue l'absence des bandes IR relatives aux groupements aliphatiques et aromatiques.

La composition chimique des argiles a été déterminée par EDX, le silicium est majoritairement présent dans les trois argiles.

L'objectif de notre travail était la caractérisation de l'adsorption des colorants. Ainsi, l'étude de l'élimination de deux colorants cationiques par les trois argiles a été réalisée en fonction du temps, du pH, de la température et de la concentration initiale en colorants. Une adsorption très rapide a été observée pour l'adsorption du bleu de méthylène et du violet de méthylène. La cinétique de la mise en équilibre pour les deux colorants a été corrélée avec le modèle du pseudo second.

L'influence du pH de la solution sur la capacité final des argiles à retenir les colorants cationiques a été bien illustrée dans ce travail. Une alcalinisation du milieu provoque une amélioration significative de la capacité d'adsorption des colorants. Ce phénomène est lié à la déprotonation de la surface latérale des argiles riches en groupement silanols et aluminols

d'une part et à l'enrichissement en ions OH^- du milieu qui agissent comme ion promoteur de l'adsorption du bleu de méthylène et du violet de méthylène d'autres part. Les conditions électrostatiques sont ainsi favorables à l'établissement de fortes attractions électrostatiques entre l'adsorbat et l'adsorbant.

La température possède un effet positif sur l'adsorption du bleu de méthylène et sur l'adsorption du violet de méthylène par les argiles. Cette interaction s'est révélée donc de nature endothermique. Par contre un effet négatif de la température a été remarqué pour l'adsorption VM par la bentonite BN ce qui reflète un comportement exothermique de l'adsorption.

Deux modèles empiriques (modèle de Langmuir et modèle de Freundlich) ont été appliqués pour décrire le mécanisme d'adsorption du bleu de méthylène et du violet de méthylène par les argiles. D'après les résultats obtenus, le modèle de Langmuir est le plus adapté pour décrire l'adsorption des colorants par les trois argiles.

Nous avons ainsi pu dresser un classement du pouvoir adsorbant des deux colorants cationiques selon l'ordre suivant :

Pour BM : Bentonite > Ghassoul > argile Beni Mester

Pour VM : Ghassoul > Bentonite > argile Beni Mester

Dans le cas du Bentonite, la capacité finale d'adsorption est très élevée aussi bien pour le VM (480.79 mg g⁻¹) que pour le BM (445.31mg g⁻¹). Ces valeurs sont largement supérieures à celles rencontrées avec la majorité des matériaux cités dans la littérature (commerciaux ou naturels). L'argile gonflante possède donc le pouvoir adsorbant le plus important. Les principaux facteurs qui contrôlent l'affinité des argiles envers les deux colorants sont la surface spécifique, la capacité d'échange ionique et les interactions électrostatiques. En général, d'après les résultats obtenus, les deux colorants cationiques possèdent un comportement similaire vis-à-vis des argiles étudiées.

RESUME

Dans cette étude, nous sommes proposé d'appliquer le procédé d'adsorption deux colorant bleu de méthylène et violet de méthylène sur des matériaux naturels. Les matériaux adsorbant étudiés des argiles naturels Algériennes, Ces trois matériaux ont été préalablement caractérisés au moyen de nombreuses techniques physico-chimiques et spectroscopiques. Les essais d'adsorption réalisés en solutions synthétiques montre que ces matériaux adsorbent les colorants étudiées selon l'ordre d'affinité suivant :

Avec BM : Bentonite > Ghassoul > argile Beni Mester

Avec : VM Ghassoul > Bentonite > argile Beni Mester

La capacité d'adsorption est influencée par divers paramètres (p H , température , concentration , temps).

Différents modèles de cinétiques (pseudo-premier et second-ordres) et isothermes d'adsorption (Langmuir et Freundlich) sont appliqués pour l'évaluation de la capacité des matériaux étudiés à adsorber les colorants.

Nous pouvons conclure que la cinétique d'adsorption est d'ordre 2. Les isothermes sont bien décrites par le modèle de Langmuir, les paramètres thermodynamiques obtenus indiquent que l'adsorption est spontanée.

Mots clés | Adsorption, colorant, Argile.

ABSTRACT

The adsorption of dyes from aqueous solution by Algerian clay (ARB, BN, GAS) and a was studied. The first stage consisted of the determination of the physical and chemical characteristics of the tree materials. The effect of some experimental parameters was studied by using a technique of adsorption in batch. The influences of different sorption parameters such as contact pH solution, contact time and initial dye concentration were studied to optimize the reaction conditions. The kinetic data were modelled using the pseudo-first-order and pseudo-second order kinetic equations. Among the kinetic models studied, the pseudo-second-order equation was the best applicable model to describe the sorption process. Equilibrium isotherm data were analysed using the Langmuir and the Freundlich isotherms; the results showed that the adsorption equilibrium was well described by Langmuir model isotherms.

The negative value of free energy change ΔG indicates feasible and spontaneous adsorption of tow dyes on GAS, BN and ARB.

Key words : Adsorption, Clay, dyes.

المخلص الهدف من هذا العمل تطبيق الامتصاص ملونين على ثلاثة اطيان طبيعية لولاية تلمسان . قمنا بدراسة الخصائص الفيزيو كيميائية لهذه المواد الطبيعية باستعمال التقنيات التالي

DRX, IR, BET, MEB, EDX

ودرسنا عدة عوامل مؤثرة على الامتصاص من بينها الزمن – الحرارة – التركيز الملون-كمية الطين-الوسط التفاعل.

قمنا بحساب ثابت السرعة بتطبيق القانون الأول و القانون الثاني .

ولتحديد نوعية وقدرة الامتصاص طبقنا خط التحوار للوقمير و فراندليش و نتائج المتحصل عليها للوقمير هي أحسن .

بعد حساب العوامل التارمو ديناميكية وجدنا نموذج الامتصاص عفوي و ماص للحرارة مع كل اطيان ما عدا بنتونيت مع بنفسجي

مثيل وجدناه ناشر للحرارة.

مفتاح الكلمة طين-الامتصاص-ألوان