

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

MEMOIRE

En vue de l'obtention du

Diplôme de Magister

Spécialité: Chimie

Option: Chimie Inorganique et Environnement

Thème

**Elimination des polluants organiques par des argiles
naturelles et modifiées**

Présentée par : M^{lle} BOUAZZA Fayza

Soutenue le / 01 / 2012, devant le jury composé de :

Président	Mr ABDERRAHIM Omar	Maître de conférences à l'Université de Tlemcen
Examineurs	M ^{me} MOKHTARI Malika	Professeur à l'Université de Tlemcen
	M ^{me} LOUHIBI Samira	Maître de conférences à l'Université de Tlemcen
	M ^{me} SID LAKHDAR Esma	Maître de conférences à l'Université de Tlemcen
Rapporteur	M ^r BENGUELLA Belkacem	Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie inorganique et Environnement du Département de chimie, Faculté des Science de l'Université de Tlemcen, sous la direction de M^{de} Mokhtari Malika, professeur à l'université de Tlemcen.

J'adresse mes remerciements au Monsieur Belkacem BENGUELLA, pour m'avoir encadré et conseillé pendant toute la réalisation de ce travail. Son aide appréciable, ses encouragements qui m'ont permis d'avancer dans l'élaboration de ce travail et à qui je témoigne ma profonde reconnaissance.

J'adresse mes vifs remerciements à Madame Malika MOKHTARI, Professeur à l'université d'Abou Bekr Belkaid de Tlemcen de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail.

J'exprime mes respectueux remerciements à Monsieur ABDERRAHIM Omar Maître de conférences à l'Université d'Abou Bekr Belkaid de Tlemcen qui me fait un grand honneur en acceptant de présider le jury de ce travail.

Je remercie vivement

- Madame Esma SID LAKHDAR, maitre de conférences à l'Université d'Abou Bekr Belkaid de Tlemcen,*
 - Madame Samira LOUHIBI, Maître de conférences à l'Université d'Abou Bekr Belkaid de Tlemcen,*
- D'avoir honoré de leurs présences en acceptant d'examiner et de juger ce travail.*

Je tiens à remercier Monsieur Fouad GANFOUD, Maitre assistant à l'université de Tlemcen pour ses conseils, son aide et à qui je présente mes remerciements et mes considérations les plus distinctes.

DEDICACES

A mes parents qui m'ont soutenu tout au long de mes études.

A mes sœurs

A mes frères

A mes belles sœurs

A ma nièce « lina »

A tous mes amis

A « asma , taïba , hafida »

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
I. ARGILE.....	3
I.1. Généralités.....	3
I.2. Les types de minéraux argileux.....	4
I.3 Structure de minéraux argileux.....	6
I.4. Propriétés des minéraux argileux.....	7
I.4.1. Charge des surfaces argileuses.....	7
I.4.2. Capacité d'échange cationique.....	8
I.4.3. Surface spécifique.....	9
I.5. Utilisation des argiles dans le domaine de l'environnement.....	9
II.BENTONITE.....	9
II.1. Origine de la Bentonite.....	9
II.2. Propriétés des bentonites.....	10
II.3. Structure cristalline du feuillet élémentaire.....	10
II.4. Applications de la bentonite.....	11
III. KAOLIN.....	12
III.1 Généralités.....	12
III.2. Structure de la Kaolin.....	12
III.3. Domaines d'application des kaolins.....	13
IV. FELDSPATH.....	13
IV.1. Généralités.....	13
IV.2. Définition.....	14
IV.3. Propriétés.....	14
IV.4. Utilisations.....	14
V. COLORANTS.....	15
V.1. Historique.....	15
V.2. Définition.....	15

V.3. Classification des colorants.....	16
V.3.1. Classification chimique.....	17
V.4. Utilisation et application des colorants.....	20
VI. PHENOL.....	21
VI.1. Propriétés physiques et chimiques du phénol.....	21
VI.2. Utilisation du phénol.....	22
VI.3. Toxicité du phénol.....	22
VI.3.1 Toxicité chez l’homme.....	22
a) Aigue.....	22
b) Chronique.....	23
VI.4. Hygiène et sécurité du travail.....	23
VI.4.1. Stockage.....	23
VI.4.2. Manipulation.....	23
VI.5. Norme en vigueur.....	24
VII. PESTICIDES.....	24
VII.1 Généralités.....	24
VII.2. Classification.....	25
VII.3. Exemples de pesticides.....	25
VIII. ADSORPTION.....	27
VIII.1. Définition.....	27
VIII.2. Les types d’adsorption.....	28
VIII.2.1. L’adsorption physique.....	28
VIII.2.2. L’adsorption chimique.....	28
VIII.3. Cinétique d’adsorption.....	30
VIII.4. Isothermes d’adsorption.....	31
VIII.4.1. Isotherme de Freundlich.....	33
VIII.4.2 Isotherme de Langmuir.....	34
CHAPITRE II: TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES	
I. METHODES D’ANALYSES UTILISEES.....	35
I.1 Analyse de la composition chimique par spectrométrie de fluorescence X....	35

I.2. Analyse granulométrique par sédimentation.....	36
I.3. Spectroscopie Infra rouge.....	37
I.4. Microscopie électronique à balayage.....	37
I.5. Spectroscopie UV-VISIBLE.....	38
II. ETUDE DE L'ADSORPTION DES POLLUANTS SUR LES ARGILES.....	39
II.1. Cinétique d'adsorption.....	40
 CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS	
I. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES DES ARGILES.....	41
II. ADSORBATS.....	49
II.1 Propriétés spectrophotométriques des adsorbats.....	49
III. LES CINÉTIQUES D'ADSORPTION DES ADSORBATS SUR LES ARGILES.....	55
III.1. Influence de la température.....	61
III.2 Influence de la vitesse d'agitation.....	71
IV. DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES THERMODYNAMIQUES D'ADSORPTION DES ADSORBATS SUR LES ARGILES.....	78
V. DÉTERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE D'ADSORPTION DES ADSORBATS SUR LES ARGILES.....	83
VI. DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION D'ADSORPTION DES ADSORBATS SUR LES ARGILES.....	94
VI.1 Modèles diffusionnels.....	94
a) Diffusion externe.....	95
b) Diffusion intraparticulaire	98
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	106
Références bibliographiques.....	108

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure 1 :	Eléments structuraux des argiles : les tétraèdres.....	4
Figure 2 :	Eléments structuraux des argiles : les tétraèdres.....	5
Figure 3 :	Agencement des tétraèdres et des octaèdres.....	5
Figure 4 :	Structure octaédrique et tétraédrique des couches d'argiles....	7
Figure 5 :	Structure d'une montmorillonite.....	11
Figure 6 :	Représentation de l'espace interfoliaire entre deux feuillets de montmorillonite	11
Figure 7 :	Structure de la kaolinite.....	13
Figure 8 :	Azobenzène.....	17
Figure 9 :	Anthraquinone.....	18
Figure 10 :	Indigo.....	18
Figure 11 :	Xanthène.....	19
Figure 12 :	pigment synthétique.....	19
Figure 13 :	Ortho nitro phénol	19
Figure 14 :	vert Basique	20
Figure 15 :	L'isoproturon	26
Figure 16 :	Le diméthomorphe.....	26
Figure 17 :	L'amitrole	27
Figure 18 :	Représentation schématique des phénomènes de transport, de transfert et d'interactions dans une structure poreuse	28
Figure 19 :	Classification des isothermes selon B.E.T	32
CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS		
Figure 1:	Spectres infra rouge des argiles utilisées.....	44
Figure 2 :	Spectre des éléments present sur la surface externe de la bentonite par EDX.....	45

Figure 3 :	spectre des éléments présent sur la surface externe de Kaolin par EDX.....	46
Figure 4 :	spectre des éléments présent sur la surface externe de Feldspath par EDX.....	47
Figure 5 :	spectre des éléments présent sur la surface externe de pesticide par EDX.....	48
Figure 6 :	Détermination de λ_{\max} du Phénol.....	50
Figure 7 :	Détermination de λ_{\max} du Rouge Bimacide.....	50
Figure 8 :	Détermination de λ_{\max} du Bleu Bimacide.....	50
Figure 9 :	Détermination de λ_{\max} du Jaune Dianix.....	51
Figure 10 :	Détermination de λ_{\max} du Bleu Dianix.....	51
Figure 11 :	Détermination de λ_{\max} du Méthonate.....	51
Figure 12 :	Courbe d'étalonnage du phénol.....	52
Figure 13 :	Courbe d'étalonnage du Rouge Bimacide.....	53
Figure 14 :	Courbe d'étalonnage du Bleu Bimacide.....	53
Figure 15 :	Courbe d'étalonnage du Jaune Dianix.....	54
Figure 16 :	Courbe d'étalonnage du Bleu Dianix.....	54
Figure 17 :	Courbe d'étalonnage du Méthonate.....	55
Figure 18 :	Cinétique d'adsorption du Phénol sur les argiles utilisées.....	55
Figure 19 :	Cinétique d'adsorption du Rouge Bimacide sur les argiles utilisées.....	56
Figure 20 :	Cinétique d'adsorption du Bleu Bimacide sur les argiles utilisées.....	56
Figure 21 :	Cinétique d'adsorption du Jaune Dianix sur les argiles utilisées.....	56
Figure 22 :	Cinétique d'adsorption du Bleu Dianix sur les argiles utilisées.....	57
Figure 23 :	Cinétique d'adsorption du Méthonate sur les argiles utilisées.....	57

Figure 24 :	variation du pH du Rouge Bimacide en présence des argiles utilisées.....	59
Figure 25 :	variation du pH du Rouge Bimacide en présence des argiles utilisées.....	59
Figure 26 :	Evaluation du pH du Bleu Bimacide en présence des argiles utilisées.....	59
Figure 27 :	Evaluation du pH du Jaune Dianix en présence des argiles utilisées.....	60
Figure 28 :	Evaluation du pH du Bleu Dianix en présence des argiles utilisées.....	60
Figure 29 :	Evaluation du pH du Méthonate en présence des argiles utilisées.....	60
Figure 30 :	Evaluation du pH d'une eau distillée exempte de polluant en présence des argiles utilisées.....	61
Figure 31 :	Effet de la température sur les cinétiques d'adsorption du Phénol sur la bentonite.....	62
Figure 32 :	Effet de la température sur les cinétiques d'adsorption du Phénol sur le kaolin.....	63
Figure 33 :	Effet de la température sur les cinétiques d'adsorption du Phénol sur le feldspath.....	63
Figure 34 :	Effet de la température sur les cinétiques d'adsorption du Rouge Bimacide sur la bentonite.....	63
Figure 35 :	Effet de la température sur les cinétiques d'adsorption du Rouge Bimacide sur le kaolin.....	64
Figure 36 :	Effet de la température sur les cinétiques d'adsorption du Rouge Bimacide sur le feldspath.....	64
Figure 37 :	Effet de la température sur les cinétiques d'adsorption du Bleu Bimacide sur la bentonite.....	64
Figure 38 :	Effet de la température sur les cinétiques d'adsorption du Rouge Bimacide sur le kaolin.....	65

Figure 39 :	Effet de la température sur les cinétiques d'adsorption du Bleu Bimacide sur le feldspath.....	65
Figure 40 :	Effet de la température sur les cinétiques d'adsorption du Jaune Dianix sur la bentonite.....	65
Figure 41 :	Effet de la température sur les cinétiques d'adsorption du Jaune Dianix sur le kaolin.....	66
Figure 42 :	Effet de la température sur les cinétiques d'adsorption du Jaune Dianix sur le feldspath.....	66
Figure 43 :	Effet de la température sur les cinétiques d'adsorption du Bleu Dianix sur la bentonite.....	66
Figure 44 :	Effet de la température sur les cinétiques d'adsorption du Bleu Dianix sur le kaolin.....	67
Figure 45 :	Effet de la température sur les cinétiques d'adsorption du Bleu Dianix sur le feldspath.....	67
Figure 46 :	Effet de la température sur les cinétiques d'adsorption du Méthonate sur la bentonite.....	67
Figure 47 :	Effet de la température sur les cinétiques d'adsorption du Méthonate sur le kaolin.....	68
Figure 48 :	Effet de la température sur les cinétiques d'adsorption du Méthonate sur le feldspath.....	68
Figure 49 :	Influence de la température sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du phénol avec les argiles utilisées.....	69
Figure 50 :	Influence de la température sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Rouge Bimacide avec les argiles utilisées.....	69
Figure 51 :	Influence de la température sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Bleu Bimacide avec les argiles utilisées.....	69
Figure 52 :	Influence de la température sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Jaune Dianix avec les argiles utilisées.....	70
Figure 53 :	Influence de la température sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Bleu Dianix avec les argiles utilisées.....	70

Figure 54 :	Influence de la température sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Méthonate avec les argiles utilisées.....	70
Figure 55 :	Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Phénol sur la bentonite	72
Figure 56 :	Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Phénol sur le kaolin.....	72
Figure 57 :	Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Phénol sur le feldspath.....	72
Figure 58 :	Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Rouge Bimacide sur la bentonite.....	73
Figure 59 :	Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Rouge Bimacide sur le kaolin.....	73
Figure 60 :	Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Rouge Bimacide sur le feldspath.....	73
Figure 61 :	Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Bleu Bimacide sur la bentonite.....	74
Figure 62 :	Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Bleu Bimacide sur le kaolin.....	74
Figure 63 :	Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Bleu Bimacide sur le feldspath.....	74
Figure 64 :	Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Jaune Dianix sur la bentonite.....	75
Figure 65 :	Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Jaune Dianix sur le kaolin.....	75
Figure 66 :	Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Jaune Dianix sur le feldspath.....	75
Figure 67 :	Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Bleu Dianix sur la bentonite.....	76
Figure 68 :	Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Bleu Dianix sur le kaolin.....	76

Figure 69 :	Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Bleu Dianix sur le feldspath.....	76
Figure 70 :	Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Méthonate sur la bentonite.....	77
Figure 71 :	Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Méthonate sur le kaolin.....	77
Figure 72 :	Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Méthonate sur le feldspath.....	77
Figure 73 :	Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Phénol sur les argiles.....	79
Figure 74 :	Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Rouge Bimacide sur les argiles.....	79
Figure 75 :	Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Bleu Bimacide sur les argiles.....	80
Figure 76 :	Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Jaune Dianix sur les argiles.....	80
Figure 77 :	Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Bleu Dianix sur les argiles.....	80
Figure 78 :	Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Méthonate sur les argiles.....	81
Figure 79 :	Détermination des constantes de vitesse du premier ordre de l'adsorption du phénol sur les argiles.....	85
Figure 80 :	Détermination des constantes de vitesse du premier ordre de l'adsorption du Rouge Bimacide sur les argiles.....	86
Figure 81 :	Détermination des constantes de vitesse du premier ordre de l'adsorption du Bleu Bimacide sur les argiles.....	86
Figure 82 :	Détermination des constantes de vitesse du premier ordre de l'adsorption du Jaune Dianix sur les argiles.....	86
Figure 83 :	Détermination des constantes de vitesse du premier ordre de l'adsorption du Bleu Dianix sur les argiles.....	87
Figure 84 :	Détermination des constantes de vitesse du premier ordre de	

	l'adsorption du Méthonate sur les argiles.....	87
Figure 85 :	Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption du phénol sur les argiles.....	88
Figure 86 :	Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption du Rouge Bimacide sur les argiles.....	88
Figure 87 :	Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption du Bleu Bimacide sur les argiles.....	89
Figure 88 :	Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption du Jaune Dianix sur les argiles.....	89
Figure 89 :	Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption du Bleu Dianix sur les argiles.....	89
Figure 90 :	Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption du Méthonate sur les argiles.....	90
Figure 91 :	Détermination des constantes de vitesse du second ordre de l'adsorption du phénol sur les argiles.....	91
Figure 92 :	Détermination des constantes de vitesse du second ordre de l'adsorption du Rouge Bimacide sur les argiles.....	91
Figure 93 :	Détermination des constantes de vitesse du second ordre de l'adsorption du Bleu Bimacide sur les argiles.....	91
Figure 94 :	Détermination des constantes de vitesse du second ordre de l'adsorption du Jaune Dianix sur les argiles.....	92
Figure 95 :	Détermination des constantes de vitesse du second ordre de l'adsorption du Bleu Dianix sur les argiles.....	92
Figure 96 :	Détermination des constantes de vitesse du second ordre de l'adsorption du Méthonate sur les argiles.....	92
Figure 97 :	Détermination des coefficients de la diffusion externe de l'adsorption du phénol sur les argiles.....	96
Figure 98 :	Détermination des coefficients de la diffusion externe de l'adsorption du Rouge Bimacide sur les argiles utilisées.....	96
Figure 99 :	Détermination des coefficients de la diffusion externe de l'adsorption du Bleu Bimacide sur les argiles utilisées.....	96

Figure 100 :	Détermination des coefficients de la diffusion externe de l'adsorption du Jaune Dianix sur les argiles utilisées.....	97
Figure 101 :	Détermination des coefficients de la diffusion externe de l'adsorption du Bleu Dianix sur les argiles utilisées.....	97
Figure 102 :	Détermination des coefficients de la diffusion externe de l'adsorption de Méthonate sur les argiles utilisées.....	97
Figure 103 :	Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du phénol sur les argiles utilisées selon le modèle de Morris et Weber.....	99
Figure 104 :	Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Rouge Bimacide sur les argiles utilisées selon le modèle de Morris et Weber.....	100
Figure 105 :	Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Bleu Bimacide sur les argiles utilisées selon le modèle de Morris et Weber.....	100
Figure 106 :	Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Jaune Dianix sur les argiles utilisées selon le modèle de Morris et Weber.....	100
Figure 107 :	Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Bleu Dianix sur les argiles utilisées selon le modèle de Morris et Weber.....	101
Figure 108 :	Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Méthonate sur les argiles utilisées selon le modèle de Morris et Weber.....	101
Figure 109 :	Détermination des coefficients de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption du phénol sur les argiles utilisées selon le modèle d'Urano et Tachikawa.....	102
Figure 110 :	Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Rouge Bimacide sur les argiles utilisées selon le modèle d'Urano et Tachikawa.....	103
Figure 111 :	Détermination des coefficients de la diffusion intra	

	particulaire de l'adsorption du Bleu Bimacide sur les argiles utilisées selon le modèle d'Urano et Tachikawa.....	103
Figure 112 :	Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Jaune Dianix sur les argiles utilisées selon le modèle d'Urano et Tachikawa.....	103
Figure 113 :	Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Bleu Dianix sur les argiles utilisées selon le modèle d'Urano et Tachikawa.....	104
Figure 114 :	Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Méthonate sur les argiles utilisées selon le modèle d'Urano et Tachikawa.....	104
Photo 1 :	morphologie de la surface externe de Bentonite.	45
Photo 2 :	morphologie de la surface externe de Kaolin.	46
Photo 3 :	morphologie de la surface externe de Feldspath.	47
Photo 4 :	morphologie de la surface externe de Méthonate.	48

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I:	Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.....	6
Tableau 2:	Valeurs de la capacité d'échange cationique des principales espèces minéralogiques.....	8
Tableau 3 :	Principaux groupes chromophores et auxochromes.....	15
Tableau 4 :	Classification des colorants.....	17
Tableau 5 :	principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	30

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau 1 :	Les valeurs de la composition chimique des argiles utilisées...	41
Tableau 2 :	Analyse granulométrique des argiles utilisées.....	42
Tableau 3 :	Analyses de microscope électronique à balayage (MEB) de la bentonite.....	45
Tableau 4 :	analyses de microscope électronique à balayage (MEB) de Kaolin.....	46
Tableau 5 :	analyses de microscope électronique à balayage (MEB) de Feldspath.....	47
Tableau 6 :	analyses de microscope électronique à balayage (MEB) de Méthonate.....	48
Tableau 7 :	les valeurs de λ_{\max} des adsorbats.....	52
Tableau 8 :	Les valeurs d'étalonnages du phénol.....	52
Tableau 9 :	Les valeurs d'étalonnages du Rouge Bimacide.....	52
Tableau 10 :	Les valeurs d'étalonnages du Bleu Bimacide.....	53
Tableau 11 :	Les valeurs d'étalonnages du Jaune Dianix.....	53
Tableau 12 :	Les valeurs d'étalonnages du Bleu Dianix.....	54
Tableau 13 :	Les valeurs d'étalonnages du Méthonate.....	54
Tableau 14 :	Les valeurs des quantités fixées des adsorbats à l'équilibre par les différentes argiles en (mg/g).....	58

Tableau 15 :	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des adsorbats sur les argiles.....	82
Tableau 16 :	Valeurs de l'enthalpie libre de l'adsorption des adsorbats sur les argiles.....	83
Tableau 17 :	Constantes de vitesse du premier ordre.....	87
Tableau 18 :	Constantes des vitesses du pseudo second ordre.....	90
Tableau 19 :	Constantes des vitesses du second ordre.....	93
Tableau 20 :	Comparaison de la quantité adsorbée des adsorbats l'équilibre sur les argiles entre l'expérience et les modèles utilisés.....	93
Tableau 21 :	Valeurs des coefficients de diffusion externe.....	98
Tableau 22 :	Valeurs des coefficients de la diffusion intra particulaire selon le modèle de Morris et Weber.....	102
Tableau 23 :	Valeurs des coefficients de la diffusion intra particulaire selon le modèle d'Urano et Tachikawa.....	105

INTRODUCTION GENERALE



INTRODUCTION

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) est devenue actuellement un problème crucial et grande inquiétude, puisque elle constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

L'importance de la protection des milieux naturels et l'amélioration de la qualité des eaux ne cessent de croître et les différentes instances nationale et internationale chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus strictes.

Les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine,...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination de polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme.

Les produits chimiques en général ont une certaine toxicité, sont considérés comme des micropolluants cancérigènes et dangereux même lorsqu'ils existent sous forme de traces. Ils ont pour source généralement les industries chimique, pétrochimique et agricultrice. Dans la plupart des cas elles sont à l'origine de la contamination de différents endroits de notre planète.

Les principales sources de pollution sont :

Les eaux résiduaires des industries qui sont chargées de nombreux micropolluants organiques (colorants, produits phénoliques..).

Les eaux issues de la pluviométrie constituant le principal vecteur de contamination des sols, les eaux de surface et des nappes d'eaux souterraines (métaux lourds, oxydes d'azotes et les oxydes de soufre..).

A cela, s'ajoute l'utilisation abusive et parfois sauvage de certains pesticides très toxiques qui posent un problème majeur et complexe à cause de son caractère non dégradable.

L'élimination de ces polluants à partir des rejets industriels est très souvent réalisée par des traitements chimiques classiques tels que : la décantation, coagulation-floculation, oxydation,...etc. Les eaux résiduaires traitées par ce procédé contiennent encore des polluants et sont chargées du fait du nombre de réactifs ajoutés. Dans la plupart des cas, ces procédés sont très onéreux. Il est nécessaire de réfléchir à des techniques d'efficacité sévère et à moindre coût.

Les techniques d'adsorption ont été couronnées de succès dans l'élimination des espèces organiques. Actuellement, le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé grâce à son pouvoir adsorbant qui est très important vis-à-vis des colorants, mais l'inconvénient est que le charbon actif coûte cher à cause de sa préparation qui demande de grands investissements (oxydation, broyage, tamisage, activation, conditionnement...).

C'est dans ce contexte que nous nous sommes proposé de tester des adsorbants compétitifs au charbon actif à base d'argiles disponibles en grande quantité dans notre pays du fait de son exploitation facile et peu coûteuse. Le présent travail a pour but de :

- ✓ Tester trois argiles de différentes régions d'Algérie : la bentonite de Maghnia, le kaolin de Mila et le feldspath de Guelma en vue d'éliminer des polluants organiques : colorants industriels (le Rouge Bimacide, le Bleu Bimacide, Jaune Dianix et Bleu Dianix), phénol et le pesticide (méthonate).
- ✓ Etudier l'influence des paramètres expérimentaux (pH, température du milieu et la vitesse d'agitation) sur le pouvoir adsorbant des argiles étudiées vis-à-vis des polluants utilisés.
- ✓ Cette étude est clôturée par des modélisations cinétiques, thermodynamique et diffusionnelle des résultats obtenus.

CHAPITRE I :

ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE



I. ARGILE

I.1. Généralités

Il existe plusieurs définitions des argiles, le terme « argile » n'aura pas le même sens en mécanique des sols et des roches, ou en physique du sol; il désigne, selon les cas, un ensemble d'espèces minérales, une famille de roches, une catégorie de sols ou encore une classe granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à 2 micromètres [1]. L'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme des débris rocheux de formule générale (Al_2O_3 , XSiO_2 , YH_2O).

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 responsable de l'hydratation et du gonflement, ce qui confère 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 de :

- 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.2. Les types de minéraux argileux

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

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

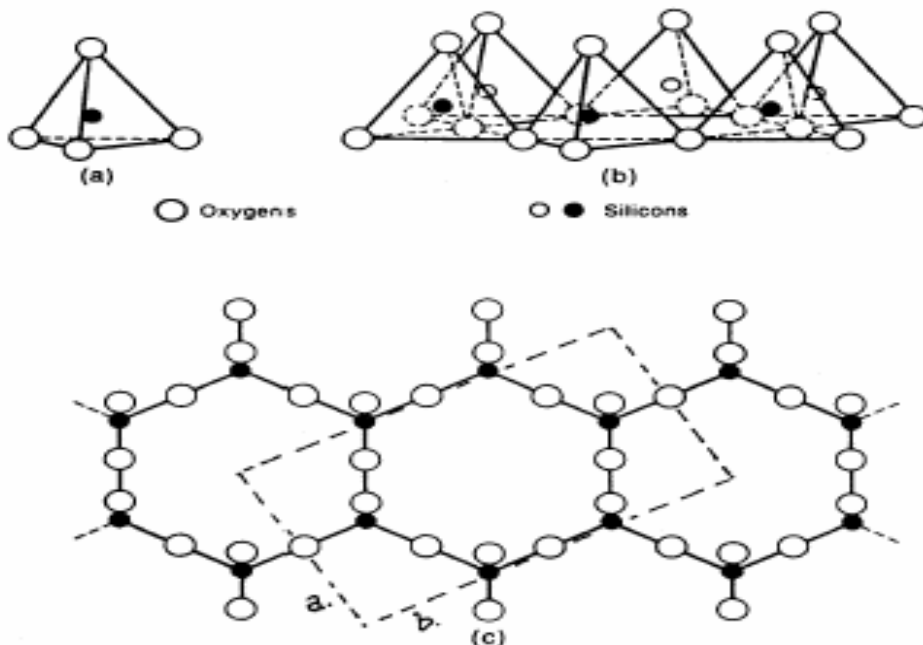


Figure 1 : Eléments structuraux des argiles : les tétraèdres

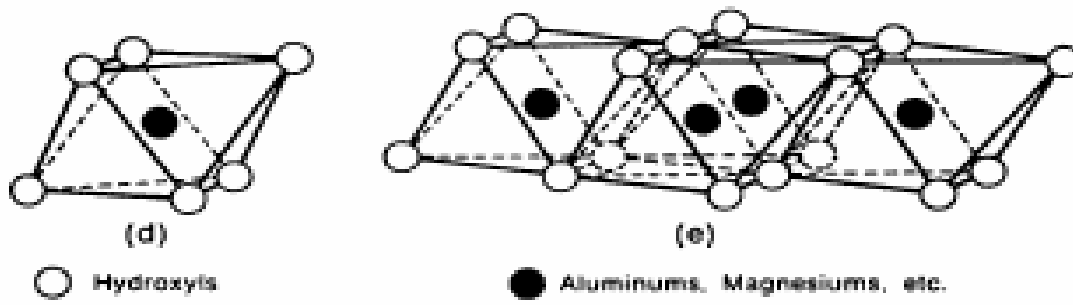


Figure 2 : Eléments structuraux des argiles : les octaèdres

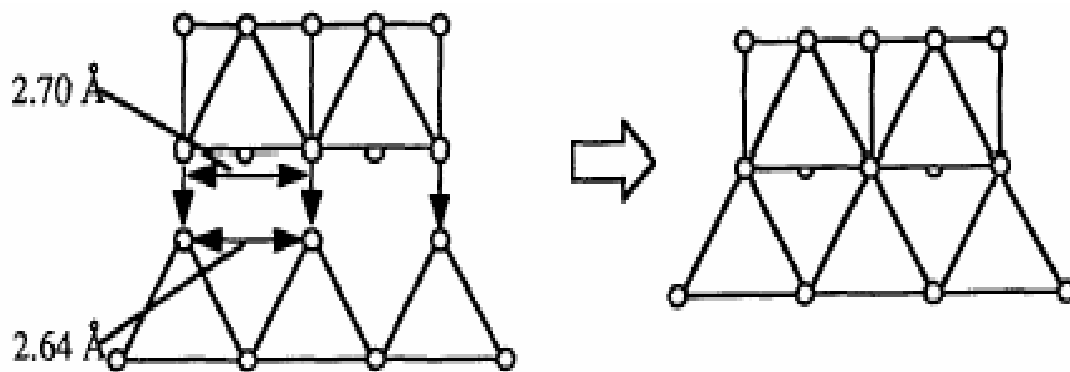


Figure 3 : Agencement des tétraèdres et des octaèdres

Tableau 1 : Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces [2].

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure	
		T = couche de tétraèdres O = couche d'octaèdres	
Kaolinites	Kaolinite	Minéraux à 2 couches	
	Halloysite	T-O	T-O
	Dickite		
Smectites	Montmorillonite	Minéraux à 3 couches	
	Saponite	T-O-T	T-O-T
	Beidellite		
	Nontronite		
Illites Vermiculites Micas	Illite	H ₂ O, cations	
	Vermiculite		
	Muscovite		
	Biotite		
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches	
		T-O-T-O	T-O-T-O
Sepiolites Palygorskites	Sepiolite	Minéraux	En lattes
	(écume de mer)	T-O-T	T-O-T
	Attapulгите		T-O-

I.3 Structure de minéraux argileux

Les argiles sont constituées de minéraux dont les particules sont essentiellement des phyllosilicates, empilements de feuillets bidimensionnels silicatés [6].

Les feuillets qui constituent le motif de base de ces matériaux, sont formés par l'assemblage d'une ou de deux couches de tétraèdres siliceux SiO₄ et d'une couche d'octaèdres alumineux, ferrifères ou magnésiens.

Les silicates constituent le modèle de base. Ils sont formés par un agencement de tétraèdres de SiO₄⁻ dans lesquels un atome de Si est entouré de 4 atomes d'oxygène.

Les hexagones s'agencent et forment une double chaîne. Dans les phyllosilicates, les tétraèdres forment des feuillets composés de 6 tétraèdres.

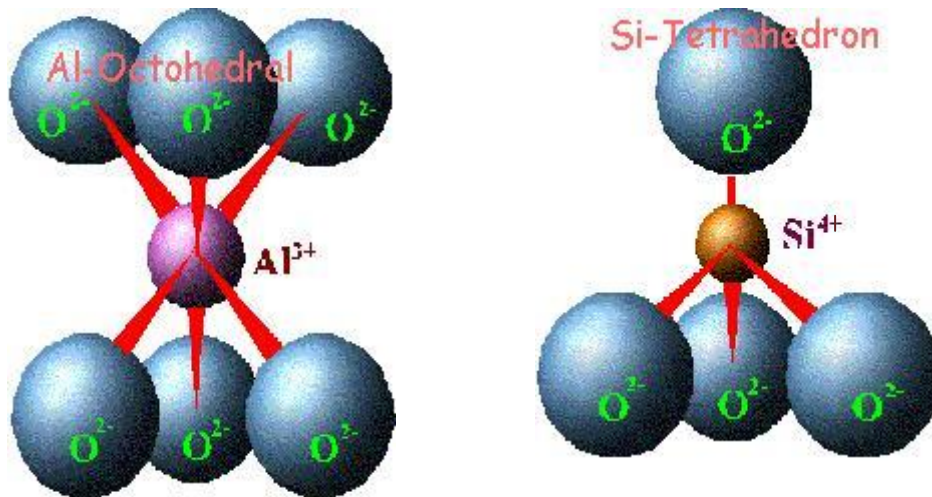


Figure 4: Structure octaédrique et tétraédrique des couches d'argiles.

I.4. Propriétés des minéraux argileux

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille des particules, à la structure en feuillet et à leur charge variable [7, 8].

I.4.1. Charge des surfaces argileuses

La plupart des argiles, notamment celles du groupe smectite, se caractérise principalement par une surface électrique, qui est due à la fois aux substitutions isomorphiques et à l'environnement, conduisant à deux contributions différentes

➤ *La charge permanente*

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

➤ **La charge variable**

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

I.4.2. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) est la mesure de la capacité d'une argile à échanger des cations compensateurs. Elle dépend à la fois de la charge permanente et de la charge variable. Elle mesure, en effet, le nombre de cations échangeable monovalents et divalents (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+}) afin de compenser la charge électrique de 100 g d'argile calcinée, à pH 7. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100g).

Tableau 2 : Valeurs de la capacité d'échange cationique des principales espèces minéralogiques.

Echantillons	CEC (meq/100g)
Kaolinite	1-3
Illite	10-40
Chlorite	10-40
Montmorillonite	80-150
Vermiculite	100-150

I.4.3. Surface spécifique

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

- La disposition ou la superposition des feuillets qui n'est pas uniforme et ordonnée pour estimer théoriquement la surface spécifique.
- L'eau adsorbée par l'argile n'est jamais désorbée en totalité, [9] lors de ses expériences d'adsorption d'azote sur les minéraux argileux, mesure une surface spécifique apparente inférieure à la surface réelle. Cette surface apparente croît à fur et mesure qu'on désorbe l'eau contenue dans l'argile.

I.5. Utilisation des argiles dans le domaine de l'environnement

Les argiles jouent un rôle significatif pour réduire les problèmes de pollution de l'environnement et leurs applications augmentent sans cesse. Parmi celles-ci [10, 11]:

- Le rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs (rétention du Cs 137 après l'accident de Tchernobyl) ;
- Leur rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols ;
- Le rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges ;

II. BENTONITE

II.1. Origine de la Bentonite

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la formation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées, portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France) [12].

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest Algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaghanem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [13].

II.2. Propriétés des bentonites

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie) [14, 15].

II.3. Structure cristalline du feuillet élémentaire

Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (Figure 5).

Les smectites et les groupes de minéraux argileux se différencient d'abord par l'empilement et le décalage de leurs feuillets élémentaires, ainsi que par la substitution des atomes isomorphes dans le réseau cristallin. Ainsi, dans les Montmorillonites, les siliciums Si^{4+} sont partiellement substitués par des aluminiums Al^{3+} et l'aluminium Al^{3+} par des magnésiums Mg^{2+} .

La cohésion des couches élémentaires est assurée par les forces (assez faibles) de Van Der Waals.

Les ions Si^{4+} sont situés à l'intérieur d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène.

Les ions Al^{3+} sont situés à l'intérieur d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par quatre atomes d'oxygène et de deux ions hydroxyles.

Les feuillets élémentaires sont de type 2/1 séparés par des molécules d'eau et des cations échangeables (figure 6). [15, 16].

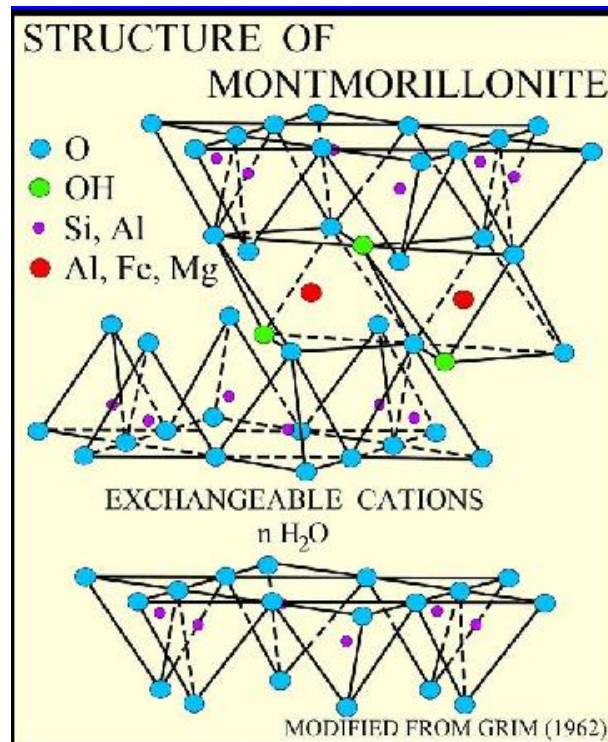


Figure 5: Structure d'une montmorillonite

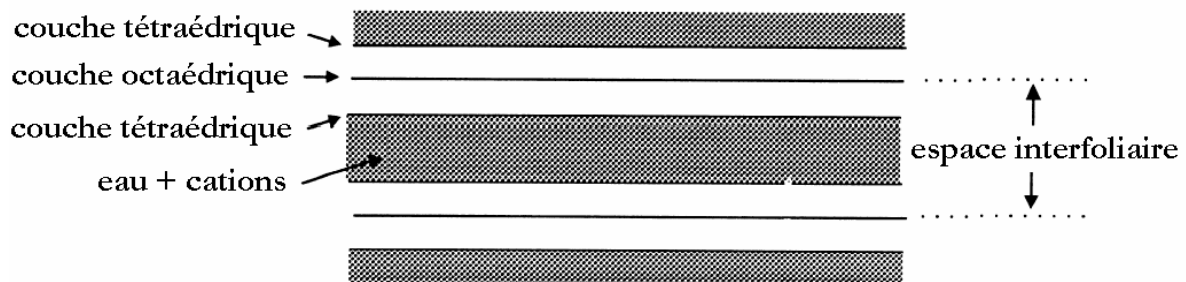


Figure 6 : Représentation de l'espace interfoliaire entre deux feuillets de montmorillonite

II.4. Applications de la bentonite

Les applications de la bentonite sont utilisées dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, cosmétique,...etc). 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 [8, 10, 17].

III. KAOLIN

III.1 Généralités

La plupart des argiles et minéraux argileux proviennent de la transformation de silicates primaires ou de roches volcaniques comme dans le cas du kaolin, sous l'influence de processus physique et chimique impliquant les eaux de la surface de l'écorce terrestre.

Les kaolins font partie de la famille des argiles. Ils appartiennent au groupe des silico- alumineux phylliteux, la phase principale constituant le kaolin est la kaolinite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ou l'halloysite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (avec $n = 4$).

III.2. Structure du kaolin

Le kaolin est constitué d'une couche tétraédrique et octaédrique. La couche tétraédrique est formée par la liaison de tétraèdre SiO_4 dans un arrangement hexagonal. La base des tétraèdres, et leurs sommets pointent dans la même direction. La couche octaédrique est formée par des octaèdres d' $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$, L'aluminium, est l'élément le plus courant en position octaédrique. Les couches successives tétraédriques et octaédriques sont superposées de façon à former la structure de la kaolinite [18, 19].

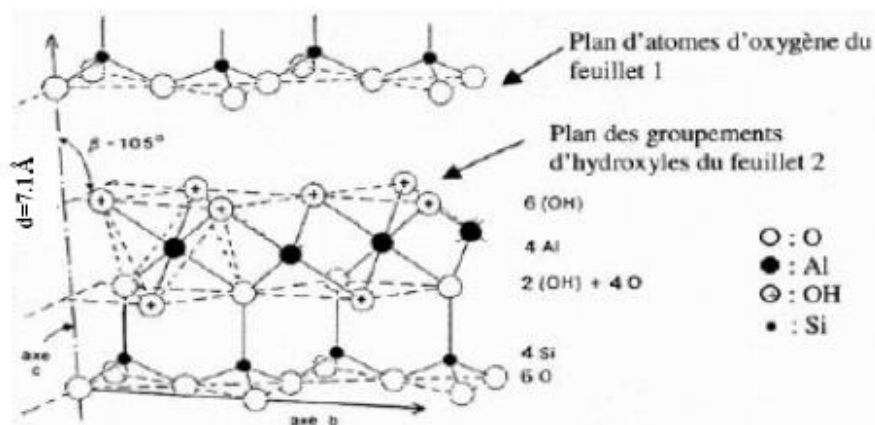


Figure 7 : Structure de la kaolinite.

III.3. Domaines d'application des kaolins

Les applications industrielles du kaolin sont nombreuses [8, 17, 20] : Parmi les industries qui utilisent les kaolins sont l'industrie papetière, l'industrie céramique et le domaine pharmaceutique.

IV. FELDSPATH

IV.1. Généralités

A partir d'une roche magmatique, la concentration plus ou moins élevée de silice peut déterminer la formation de feldspath [22].

Les feldspaths forment le plus important groupe de minéraux de la croûte terrestre. En combinaison avec d'autres minéraux ils forment des granites, des diorites, des syénites.

Un feldspath est un minéral à base de silicate, d'aluminium, de potassium, de sodium ou de calcium..

Les feldspaths se présentent sous forme de cristaux blancs, gris ou roses, généralement opaques [22].

IV.2. Définition

Les feldspaths sont des ensembles de deux, quatre ou six molécules de silice liées à une molécule d'alumine et un oxyde de métal alcalin (potassium, sodium, calcium ou lithium). Ils sont peu colorés, mises à part les impuretés. Comme toutes les roches siliceuses, dans certains cas, les feldspaths peuvent, à la suite d'un échauffement, devenir cristallins [4].

Les feldspaths sont considérés comme des roches mères de l'argile puisque suivant un cycle géologique naturel, les feldspaths sont destinés à se transformer en

argile en libérant leurs métaux alcalins. Par exemple, le feldspath réagit avec de l'eau pour donner de la kaolinite [21].

IV.3. Propriétés

Formule brute : $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8, \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

Couleur : variable, incolore, blanc, rose, vert, bleu, marron

Système cristallin : triclinique ou monoclinique

Indice de réfraction : 1,518 - 1,588

Densité : 2.5-2.8

IV.4. Utilisations

Le feldspath est très abondant et coûte à peu près le même prix que le sable. Le feldspath est un matériau de base, utilisé surtout dans la fabrication du verre et de la céramique telles que les tuiles pour murs, planchers et les articles sanitaires.

Il est également utilisé pour produire les glaçures, les émaux et la porcelaine. Le feldspath est utilisé pour traiter les eaux métallifères en particulier le plomb et autres métaux lourds [21]. Les feldspaths contiennent du calcium, du potassium et du sodium. Ces trois ions sont appelés les ions "échangeables". Lorsqu'une eau entre en contact avec le Feldspath, le plomb qu'elle contient va remplacer ces ions au sein du Feldspath. C'est la même chose pour les autres métaux lourds. Les feldspaths diffèrent par leur capacité à fixer plus facilement tel ou tel métaux lourds. Cela est dû aux différentes quantités relatives de ces trois ions échangeables.

V. COLORANTS

Dans cette partie, nous définissons les colorants, nous présentons aussi leur historique, leurs classifications et leurs applications

V.1. Historique

L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée à la découverte de la mauvéine (aniline, colorant basique) par William Henry Perkin en 1856 et de la fuchsine par Verguin en 1858; aujourd'hui il y a plus de 10000 colorants, ce nombre important a nécessité l'établissement d'un système de classification, un index des colorants en anglais a été mis au point par la « society of dyes and colorists » (UK) et par «American Association of textile chemists and colorists » noté (colour Index C.I.), qui décrit les caractéristiques essentielles de chaque colorant telles : leur formule chimique, leur couleur et leur nuance, leur résistance codifiée à la lumière, aux solvants, à la chaleur, aux différents agents chimiques, ainsi qu'une description des principaux domaines d'utilisation [23].

V.2. Définition

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc...). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) en lumière colorée.

Le tableau 3 représente les groupes chromophores et auxochromes [23, 24, 25, 26].

Tableau 3 : Principaux groupes chromophores et auxochromes.

<i>Groupes chromophores</i>	<i>Groupes auxochromes</i>
Azo (-N=N-)	amine primaire (Amino -NH ₂)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	amine secondaire (Méthylamino -NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	amine tertiaire (Diméthylamino -N (CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ OU =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
thiocarbonyle (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons
Méthine (-CH=, -CR=)	NH ₃ , -COOH, -SO ₃ H.
Azométhine (-CH=NH)	Iodi (I)
Azométhine N substitué (-CH=N-)	Bromo (Br ⁻)
Azoxy (-N=N OU $\begin{array}{c} \text{-N-} \\ \downarrow \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ -N-)	Chloro (Cl)

L'utilisation d'une matière colorante doit répondre à un certain nombre de critères [27] :

- résistance à l'abrasion,
- stabilité photolytique des couleurs,
- résistance à l'oxydation chimique (notamment des détergents) et aux attaques microbiennes.

V.3. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon deux aspects [28]:

La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore.

La classification selon le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome.

Tableau 4 : Classification des colorants.

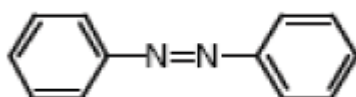
Classification chimique	Classification selon le mode d'utilisation
Les colorants anthraquinoniques	Les colorants acides ou anioniques
Les colorants indigoïdes	Les colorants basiques ou cationiques
Les colorants xanthènes	Les colorants de cuve
Les phtalocyanines	Les colorants directs
Les colorants nitrés et nitrosés	Les colorants à mordants
	Les colorants réactifs
	Les colorants azoïques insolubles
	Les colorants dispersés

V.3.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [27], on peut citer les colorants suivants :

Les colorants azoïques

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatique liés par un groupe chromophore azo.

**Figure 8** : Azobenzène

Les colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.

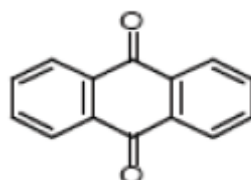


Figure 9 : Anthraquinone

Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent de changement de coloration pouvant aller de l'orange au turquoise etc...

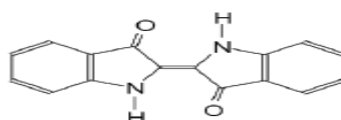


Figure 10 : Indigo

Les colorants xanthènes

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines.

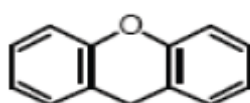


Figure 11 : xanthène

Les phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc...).

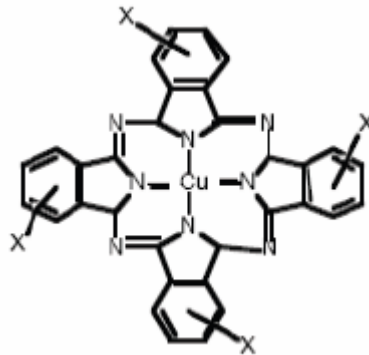


Figure 12: pigment synthétique

Les colorants nitrés et nitrosés

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

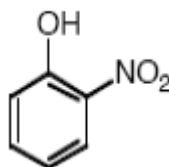


Figure 13 : Ortho nitro phénol

Les colorants triphénylméthanes

Les triphénylméthanes sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique.

Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérive toute une série de matières colorantes.

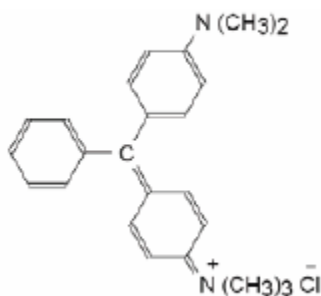


Figure 14 : vert Basique

V.4. Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [29] :

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

VI. PHENOL

VI.1. Propriétés physiques et chimiques du phénol

Les produits phénoliques constituent un ensemble de composés hydrolysés du benzène. On peut séparer du goudron de houille d'importantes quantités de phénol. Les procédés les plus employés consistent à sulfoner ou à chlorer le benzène, puis introduire le groupement hydroxyle par substitution nucléophile au moyen d'une base forte [30].

Le phénol pur est un solide à 20°C qui se présente sous forme d'une masse cristalline. En présence d'impuretés ou sous l'influence de l'humidité, de la lumière, de l'air et de certains catalyseurs comme le cuivre et le fer, ce produit peut se teinter en jaune ou en rouge [31].

La solubilité du phénol dans l'eau est de 90 g/L à 20°C. Il est également très soluble dans de nombreux solvants organiques usuels, notamment l'éthanol, l'éther et l'oxyde de diéthyle.

Les principales caractéristiques du phénol sont [30] :

- Masse molaire : 94,11 g/mole
- pKa : 9.9 à 20°C
- Point de fusion : 41°C
- Point d'ébullition : 182°C sous pression atmosphérique
- Densité (liquide) : 1,049
- Densité (solide) : 1,071
- pH : environ 5 pour une solution aqueuse à 50 g/L (20°C)
- Par chauffage vers 800°C, le phénol est entièrement décomposé en oxyde de carbone, hydrogène et carbone.
- Il peut réagir vivement avec les oxydants puissants.
- La réduction du phénol en présence du zinc conduit au benzène.
- A chaud, le phénol liquide attaque l'aluminium, le magnésium, le plomb et le zinc.

VI.2. Utilisation du phénol

Le phénol est utilisé dans plusieurs domaines [32] :

- Industries des matières plastiques (phénoplastes)
- Industries des fibres synthétiques (polyamides)
- Raffinage des pétroles
- Industries pharmaceutiques

- Fabrication de détergents, pesticides, colorants, additifs pour huiles, etc...

VI.3. Toxicité du phénol

Le phénol est absorbé facilement par ingestion, par inhalation ou à travers la peau. Le phénol, est éliminé rapidement, essentiellement dans l'urine, sous forme de dérivé sulfoconjugué. La conjugaison intervient dans le foie et dans le tractus gastro-intestinal.

Une étude réalisée chez l'homme a montré qu'après 8 heures d'exposition à des vapeurs de phénol (6 à 20 mg/L), les sujets éliminent en 24 heures la totalité de la dose absorbée, que l'absorption ait eu lieu par inhalation [33].

VI.3.1 Toxicité chez l'homme

a) Aigue

Les intoxications aiguës professionnelles sont rares et interviennent essentiellement par voie cutanée (produit répandu sur la peau), la surface exposée devient blanche, la douleur due à la brûlure ne se manifestant qu'avec retard en raison de l'action analgésique du produit. La faible volatilité du phénol limitant des risques d'inhalation de concentration importante. La gravité de l'intoxication cutanée est fonction du temps de contact, de l'étendue de la zone exposée, de la concentration de la solution et de la susceptibilité individuelle du sujet [33].

Les symptômes apparaissent très rapidement (en 15 à 20 minutes) : maux de tête, faiblesse musculaire, troubles de la vision, respiration rapide et irrégulière.

Les projections sur l'œil de phénol ou de solutions concentrées provoquent une irritation sévère qui peut aller jusqu'à la destruction de la cornée s'il n'y a pas de décontamination immédiate [32].

b) Chronique

L'intoxication chronique se caractérise par des troubles digestifs (vomissements, difficulté à avaler, diarrhée), des troubles nerveux (maux de tête, vertiges) et des troubles cutanés (eczémas). Ces symptômes sont connus sous le nom de marasme phénique. Dans les cas sévères, on note une atteinte hépatique et rénale [33].

VI.4. Hygiène et sécurité du travail

VI.4.1. Stockage [34] :

- Stocker le phénol dans des locaux frais, bien ventilés, à l'abri des rayons solaires et de toute source de chaleur et à l'écart des produits oxydants.
- Conserver le phénol à l'abri de l'humidité et des récipients fermés et étiquetés soigneusement.

VI.4.2. Manipulation

- Instruire le personnel des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.
- Eviter l'inhalation de vapeurs, des aspirations seront mises en place pour capter les vapeurs à leurs sources.
- Eviter tout contact avec la peau et les yeux.
- En cas de souillure des sols, récupérer immédiatement le phénol en l'épongeant avec un matériau absorbant, laver à grande eau la surface ayant été souillée.

VI.5. Norme en vigueur

L'organisation mondiale de la santé (O.M.S), indique comme teneur des phénols dans l'eau destinée à la consommation de 0.5 micro gramme/litre [35], par contre la réglementation Algérienne fixe cette teneur en phénol pour les rejets industriels à 0.5 milligramme/litre [36].

VII. PESTICIDES

VII.1 Généralités

Le pesticide est toute substance destinée à prévenir, détruire, attirer, repousser ou lutter contre tout élément nuisible, plante ou insecte, pendant la production, l'entreposage, le transport, la distribution et la transformation de denrées alimentaires, des produits agricoles ou d'aliments pour animaux. Leur immense succès dans les applications agricoles afin d'optimiser la productivité des denrées, a entraîné une étendue rapide de leur production et utilisation. Mais, vu leurs propriétés toxicologique, ubiquité, persistance, présence et concentration dans la chaîne alimentaire, ils constituent un véritable danger, et sont actuellement considérés parmi les principaux polluants environnementaux, à l'origine de résidus toxiques dans l'air, le sol et l'eau. Leur utilisation massive dans les secteurs agricole, industriel et médical constitue donc une réelle menace mondiale [37-43].

La mise en place de strictes réglementations [44, 45] se base par une restriction de l'homologation de nouvelles substances, une interdiction de certaines molécules très rémanentes comme les pesticides organochlorés et le respect des bonnes pratiques agricoles pour leur application.

Pour les pays en voie de développement, en l'absence de ces moyens efficaces de lutte, la diminution de la protection alimentaire pourrait être dramatique [46]. Par conséquent, et face à cette dualité bénéfice-risque, la protection de la santé humaine contre l'exposition aux pesticides demeure une préoccupation majeure, et le problème de résidus toxiques reste d'actualité.

VII.2. Classification

D'après leur cible, les pesticides sont divisés en herbicides, insecticides, fongicides, acaricides, molluscicides, nématocères, rodenticides et corvicides. Selon leur structure chimique, ils peuvent être organochlorés, organophosphorés, organostaniques, carbamates, benzimidazoles, triazoles, pyréthrinoïdes de synthèse, pyrimidines et autres.

VII.3. Exemples de pesticides

L'isoproturon [47, 48]

L'isoproturon (N-N-diméthyl-N'-[4-(1-méthyléthyl)phényl]urée) est un dérivé de l'urée. Il présente un site potentiel de complexation via la fonction carbonyle. Il s'agit d'un herbicide sélectif principalement utilisé contre les mauvaises herbes dans les cultures céréalières.

Il est mobile dans le sol pendant quelques semaines et constitue un risque de pollution limité dans le temps. Ce risque existe toutefois puisque la norme de potabilité est dépassée pendant quelques jours et qu'il est détecté dans les eaux de surface et souterraines. Il peut être éliminé par photodégradation, hydrolyse et biodégradation.

La toxicité de l'isoproturon à court et à long terme peut être qualifiée de faible à modérée. Toutefois, il semble que ce pesticide favorise le développement des tumeurs, sans toutefois être un véritable cancérigène

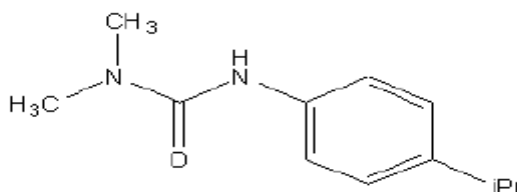


Figure 15 : L'isoproturon

Le diméthomorphe [49, 50]

Le diméthomorphe ((E,Z)-4-(3-(4-chlorophényl)-3-(3,4-diméthoxyphényl)acryloyl) morpholine) est un fongicide développé par le laboratoire de recherche Shell Forschung GmbH est très peu étudié jusqu'à présent. Sa principale activité est une activité curative contre le mildiou sur de nombreuses cultures, et notamment la vigne. Son élimination s'effectue par biodégradation, mais il peut également être retrouvé dans les sols et dépasser les normes en vigueur.

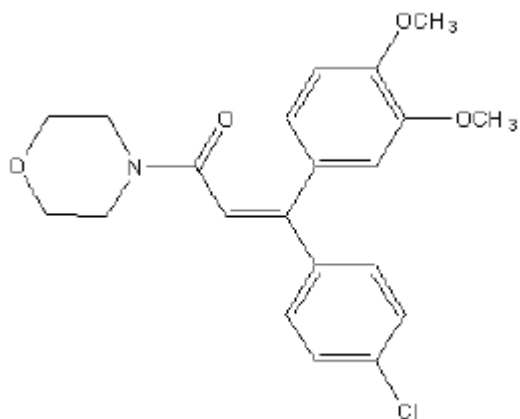


Figure 16 : Le diméthomorphe

L'amtrole [50]

L'amtrole (3-amino-1,2,4-triazole) est un herbicide non sélectif, très soluble dans l'eau, il peut être décomposé par voie microbienne. Il est employé préférentiellement en traitement foliaire pour détruire les mauvaises herbes à enracinement profond (chiendent par exemple), soit dans des zones non cultivées d'une manière temporaire ou permanente, soit dans des cultures telles que les vignes ou les vergers. Il est souvent associé à d'autres herbicides tels que le glyphosate ou le paraquat.

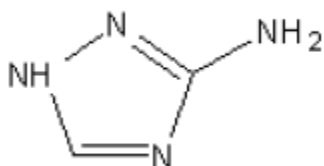


Figure 17 : L'amtrole

VIII. ADSORPTION

VIII.1. Définition

L'adsorption est un phénomène de surface, par lequel des molécules (gaz ou liquides) se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses.

L'adsorption est un processus exothermique qui correspond à des interactions adsorbat – surface solide. De façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes [51, 52].

1. Diffusion de la molécule d'adsorbat du fluide vers la couche limite, très rapide
2. Transfert à travers la couche limite (diffusion externe), rapide
3. Diffusion dans le volume poreux, lente
4. Adsorption en surface, très rapide
5. Diffusion de l'adsorbat en surface.
- 6 et 7. Conduction thermique dans l'adsorbant, la couche limite puis le fluide.

L'adsorption est habituellement décrite par les isothermes, c'est à dire les fonctions qui relient la quantité d'adsorbat sur l'adsorbant, avec la pression (si gaz) ou la concentration (si liquide).

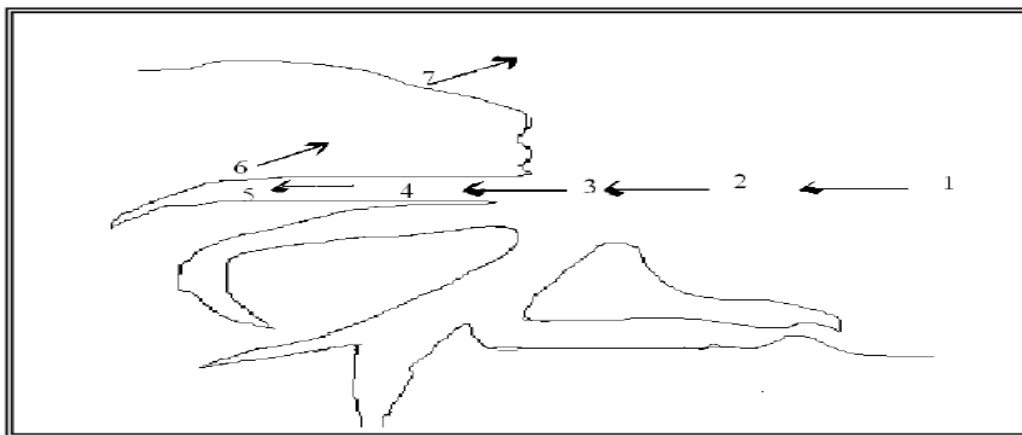


Figure 18 : Représentation schématique des phénomènes de transport, de transfert et d'interaction dans une structure poreuse

VIII.2. Les types d'adsorption

VIII.2.1. L'adsorption physique

La physisorption met en jeu des liaisons faibles du type forces de Van der Waals, il se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa tension de vapeur saturante, à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée. Elle est non spécifique et en général réversible, où l'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales [49, 50].

VIII.2.2. L'adsorption chimique [51, 53, 54]

La chimisorption s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées qui conduit à la rupture de liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Celle-ci peut être covalente ou ionique.

La chimisorption est donc complète lorsque tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat, les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques spécifiques.

La chimisorption est essentiellement irréversible et engendre une couche monomoléculaire, on peut mesurer la chaleur d'adsorption chimique à partir des isothermes et isobares; généralement la chaleur de chimisorption n'est pas constante mais diminue lorsque la quantité de gaz adsorbée augmente. Ce phénomène peut provenir de l'hétérogénéité de la surface et de l'existence d'une répulsion entre les molécules adsorbées.

Le Tableau suivant résume les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique :

Tableau 5 : principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriété	<i>Adsorption physique</i>	Adsorption chimique
-Chaleur d'adsorption	Environ 5Kcal/mol	Environ 10Kcal/mol
-Température de processus	Relativement basse	Plus élevée
-Liaison entre gaz –solide	Physique	Chimique
- spécificité cristallographique	Processus non spécifique (pratiquement indépendant de la géométrie atomique extérieure)	Processus spécifique
-Désorption	Facile	Difficile
-La distance entre les molécules et la surface de solide	Grande	Petite
-La vitesse d'adsorption	Rapide	Lente
- Les énergies de liaison	0 et 40 KJ/mol	>40 KJ/mole
- prise de saturation	phénomènes multicouches	phénomènes monocouche
- nature de sorbat	la quantité d'adsorbat enlevée dépend davantage de l'adsorbat que sur l'adsorbant	dépend de l'adsorbant et de l'adsorbat

VIII.3. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat.

La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu [55].

Elles ont montré que l'adsorption des adsorbats est relativement rapide sur un solide non poreux. L'équilibre est atteint en quelques minutes. Cependant, l'adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente [32, 56].

VIII.4. Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée Q_e (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration C_e (mg/L) du composé adsorbable à l'équilibre ($Q_e = f(C_e)$), à une température donnée. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités; on utilise principalement dans le cas d'adsorption en phase aqueuse la mole d'adsorbat par masse de solide ou masse d'adsorbat par masse de solide.

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption a été développé par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par Brunauer, Emmet et Teller en 1938 (d'où le nom de classification BET) [57]. La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposées en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide, parmi les quelles l'isotherme de Freundlich et l'isotherme de Langmuir.

La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon leur allure.

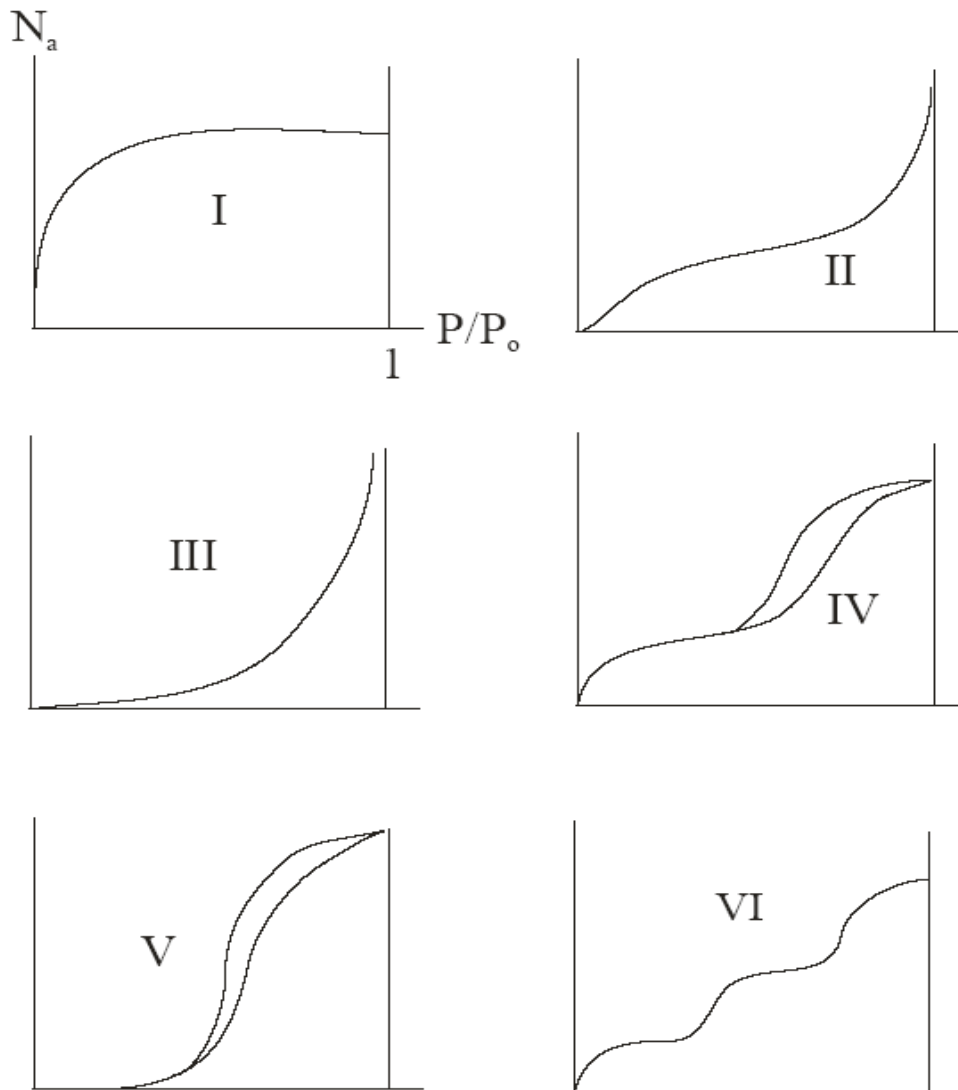


Figure 19: Classification des isothermes selon B.E.T

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant.

- Les isothermes de type I correspondent à des solides non poreux ou entièrement microporeux, c'est-à-dire possédant des pores de diamètre inférieur à 20 Å. En effet, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption en monocouche, ou d'un remplissage des micropores avec saturation une fois le volume disponible entièrement rempli.

- Les isothermes de type II et III correspondent à des solides possédant des pores de diamètre supérieur à 500 Å (macropores). Ces courbes peuvent faire état d'une adsorption multicouche.
- Les isothermes de type IV et V correspondent à des solides possédant des pores de diamètre compris entre 20 et 500 Å (mésopores). L'existence d'hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.
- Les isothermes de type VI présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

VIII.4.1. Isotherme de Freundlich

En 1894 Freundlich [58] a édité une isotherme qui porte son nom. C'est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes, caractérisés par le facteur $1/n$ d'hétérogénéité, elle décrit l'adsorption réversible et elle n'est pas limitée à la formation de la monocouche. Il peut être décrit par l'équation suivante :

$$Q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (C-1)$$

Où (Q_e) Quantité d'adsorbat adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g), (C_e) Concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L), k_F est la constante de Freundlich (L/g) qui indique la capacité de sorption du sorbant, et $1/n$ est le facteur d'hétérogénéité.

Une forme linéaire de l'expression de Freundlich peut être obtenue en prenant le logarithme de l'équation précédente

$$\ln Q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (C-2)$$

VIII.4.2 Isotherme de Langmuir

En 1916 Irving Langmuir [59] a édité une nouvelle isotherme qui porte encore son nom. C'est une isotherme dérivée d'un mécanisme cinétique proposé. Ce modèle permet de calculer la quantité adsorbée maximale et la constante d'adsorption, il a été développé initialement pour interpréter l'adsorption des gaz sur une surface.

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes:

- 1) la surface de l'adsorbant est uniforme, c.-à-d., tous les emplacements d'adsorption sont égaux (Énergétiquement homogène),
- 2) les molécules adsorbées n'agissent pas les une sur les autres. (Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées),
- 3) toute l'adsorption a lieu par le même mécanisme,
- 4) à adsorption maximale seulement une monocouche est formée, les molécules de l'adsorbant ne se déposent pas sur les molécules déjà adsorbées,
- 5) le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité,
- 6) un site ne peut adsorber qu'une seule molécule,
- 7) la réaction d'adsorption est réversible.

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} k_L} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (C-3)$$

Où (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_{\max} est la capacité de monocouche de l'adsorbant (mg/g), et k_L est la constante d'adsorption de Langmuir (L/mg).

CHAPITRE II :

ETUDE

EXPERIMENTALE



I. METHODES D'ANALYSES UTILISEES

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 (les argiles) pouvant être étudiées à différentes échelles avec des méthodes appropriées. L'étude à l'échelle moléculaire est obtenue par spectroscopie infrarouge (IR), à l'échelle atomique par microscopie électronique à balayage (MEB), la composition chimique par spectrométrie de fluorescence X et l'analyse granulométrique par sédimentation.

D'autre part, les méthodes permettant de connaître les propriétés de la phase liquide (phénol, colorants et pesticide) par l'analyse spectrophotométrie UV-Visible.

I.1. Analyse de la composition chimique par spectrométrie de fluorescence X

Cette technique permet de connaître la composition chimique d'échantillons très variés : minéraux argileux, métaux, céramiques, ciments, polymères, verres...

L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces derniers, l'échantillon entre en résonance et réémet lui-même des rayons X qui lui sont propres : c'est la fluorescence. Le spectre en énergie des rayons X fluorescents est composé de pics caractéristiques des éléments présents; la hauteur des pics permet de déterminer la quantité [60].

Cette opération consiste à prélever une quantité d'un gramme d'argile qu'il faut étuver à 110°C pendant 24 heures, pour éliminer l'eau contenue dans notre échantillon, puis elle est calcinée à 1000°C afin de transformer ses constituants en oxydes, dont les teneurs seront évaluées en pourcentage massique.

L'analyse de la composition chimique est réalisée sur l'appareil Philips (Magi XPRO) au Centre de Recherche sur les Matériaux (CRD) de Boumèdes.

I.2. Analyse granulométrique par sédimentation

L'analyse granulométrique par sédimentation a pour but de déterminer le pourcentage des différentes fractions de particules minérales constituant le matériau.

Cette analyse a été effectuée au Laboratoire de Géotechnique et Traitement des Eaux de l'Université de Tlemcen. Elle permet de tracer la courbe granulométrique des éléments fins jusqu'à un diamètre d'environ 2 μm [61]. La détermination du diamètre des grains repose sur la dispersion, puis la précipitation des grains argileux au sein du liquide. La vitesse de précipitation dépend de la grosseur des particules [62].

La méthode se résume dans le suivi de la variation de la densité de la suspension au cours du temps. Ce calcul s'effectue en utilisant la loi de Stokes qui donne la vitesse de chute des particules sphériques dans un liquide. Celles-ci sont soumises à la force de la pesanteur. La chute de ces particules se fait à vitesse constante et s'exprime par la relation suivante :

$$D^2 = \frac{18\eta V}{\rho_s - \rho_1}$$

Avec :

V : vitesse de chute des particules, celle-ci s'exprime par le rapport de la hauteur de chute exprimée en mètre, par le temps de chute t exprimé en secondes,

η : viscosité dynamique de la solution,

ρ_s : masse volumique des particules solides,

ρ_1 : masse volumique de l'eau,

D : diamètre de la particule en mètre.

I.3 Spectroscopie Infra rouge

Les techniques de spectroscopie infrarouge sont utilisées pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de figurer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquence bien déterminée [63].

Dans les conditions normales de température et de pression, les atomes et les groupements fonctionnels constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique.

Sous l'effet d'un rayonnement électronique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon les mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones [64] :

- proche infrarouge : $\lambda = 0.8$ à 2.5 mm (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1}).
- moyen infrarouge : $\lambda = 2.5$ à 25 mm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}).
- lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à 1000 mm (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}).

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'une spectroscopie Infra rouge de type Matison Genes, au Laboratoire de Chimie Organique et Substances Naturelles et Analyses –COSNA- sur des pastilles de bromure de potassium KBr contenant les argiles.

Le spectre obtenu a été enregistré entre 400 et 4000 cm^{-1} .

I.4. Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie des rayons X (EDX) a été utilisé d'une part pour [65]:

- l'observation morphologique de surface des argiles et des pesticides,
- la détermination qualitative de la composition en éléments chimiques.

- **Appareillage et conditions expérimentales :**

Les observations au microscope électronique à balayage ont été réalisées sur un appareil de modèle HITACHI TM 1000 au Laboratoire de Microscopie électronique à balayage à l'Université de Tlemcen.

1.5 Spectroscopie UV-VISIBLE

L'analyse spectrophotométrie UV-Visible est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par milieu (solution), en fonction de la variation de la concentration de l'élément. Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer Lambert.

Principe de la loi de Beer-Lambert

Si un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de concentration C contenue dans une cuve de face parallèle sur une longueur I (trajet optique), nous observons que la fraction de la lumière absorbée est fonction de la concentration et de l'épaisseur du milieu [66].

Cette loi permet de définir deux grandeurs :

Transmittance T : exprimée en % :

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\epsilon l C}$$

Absorbance A :

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon.l.C$$

Avec :

I_0 : intensité du faisceau incident,

I : intensité du faisceau émergent de la solution,

ε : coefficient d'extinction molaire (L /mole.cm),

l : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm),

C : concentration de la solution à analyser.

L'absorbance varie avec la longueur d'onde de la lumière : elle passe par un maximum qui correspond à une longueur d'onde pour laquelle la sensibilité est maximale.

L'absorbance, grandeur la plus utilisée, est proportionnelle à la concentration pour une épaisseur donnée. La linéarité de la loi de Beer-Lambert n'existe que dans un certain domaine de concentration appelé domaine de validité de la méthode, déterminé par étalonnage. Donc, il est nécessaire de connaître le domaine de la linéarité de la courbe d'étalonnage $A = f(C)$.

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer l'absorbance et la concentration. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre Optizen avec un ordinateur intégré. Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm.

Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées.

II. ETUDE DE L'ADSORPTION DES POLLUANTS SUR LES ARGILES

Cette étude consiste à mettre en contact, sous agitation pendant une durée déterminée, une masse de support et un volume déterminé d'adsorbat en solution de concentration connue.

Concernant notre travail, nous avons réalisé tout d'abord les cinétiques d'adsorption afin de déterminer le temps de contact entre le support et la solution de polluant (phénol, colorants et pesticide) à l'équilibre. Ensuite, l'étude de l'influence de divers paramètres expérimentaux tels que : le pH initial de la solution, la température du milieu et la vitesse d'agitation.

II.1. Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps bien définis.

Pour étudier les cinétiques d'adsorption des adsorbats à 20°C, un volume de 0.3 litre de solution contenant le polluant de concentration 100 mg/L pour les colorants et le pesticide et 10^{-3} mole/L du phénol est mis en contact, au temps $t = 0$, avec une quantité de 1 gramme d'adsorbant dans un bécher de 0,5 litre. Un agitateur magnétique permet d'assurer un bon contact des mélanges et une grande homogénéisation de la solution; la vitesse d'agitation est fixée à 400 tours par minute. Le pH de la solution est suivi en continu à l'aide d'un pH-mètre modèle HANNA.

Pour déterminer la concentration instantanée du polluant en fonction du temps, l'échantillon est centrifugé à l'aide d'une centrifugeuse (modèle Sigma) pendant 10 minutes à 5000 tr/min puis le surnageant est immédiatement dosé par un spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde (λ_{\max}) déjà déterminée.

Le spectrophotomètre UV-visible nous donne l'absorbance de chaque échantillon, ce qui nous permet de déduire sa concentration à partir de la courbe d'étalonnage qui vérifie la loi de Beer-Lambert, et ainsi déterminer la quantité de colorant fixé par gramme d'adsorbant par la relation suivante :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m}$$

Où :

q_t : la quantité fixée de polluant en mg par gramme d'adsorbant,

C_0 et C_t : sont respectivement les concentrations initiale et instantanée du polluant (mg/l),

V : le volume de la solution (L),

m : la masse de l'adsorbant utilisé (g).

CHAPITRE III :
RESULTATS
ET DISCUSSIONS



I. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUE DES ARGILES

La bentonite utilisée au cours de notre travail est extraite du gisement de Hammam-Bouhrara à Maghnia (Tlemcen). Elle nous a été fournie à l'état finement broyé par la société (ENOF) des bentonites de Maghnia (Tlemcen).

Le kaolin utilisé provient du gisement de Tamazert (Mila). Il nous a été fourni par l'entreprise de la céramique de Ghazaouet (Tlemcen) à l'état finement broyé.

Le feldspath est extrait du gisement d'Ain Barbar (Guelma) fournie par l'entreprise de la céramique de Ghazaouet (Tlemcen) à l'état finement broyé.

L'analyse de la composition chimique par fluorescence X nous a permis de déterminer les constituants des argiles en oxydes dont les teneurs sont évaluées en pourcentage massique. Le tableau 1 montre les résultats d'analyse de la composition chimique des argiles utilisées.

Tableau 1 : Les valeurs de la composition chimique des argiles utilisées.

% massique	Bentonite	Kaolin	Feldspath
SiO ₂	65.2	49.3	69.79
Al ₂ O ₃	17.25	33.5	18.92
Na ₂ O	3	0.09	9.85
CaO	5	0.08	0.36
K ₂ O	1.7	2.75	0.36
MgO	3.10	0.4	0.19

Il ressort de l'examen des résultats de la composition chimique que ces trois argiles présentent une teneur élevée en SiO₂ à tendance aluminique [67, 68].

On remarque que la composition chimique de notre kaolin se rapproche beaucoup de celle du kaolin indien [69].

Les résultats d'analyses granulométriques par sédimentation indiqués sur tableau 2 montre que la bentonite possède une granulométrie très fine; environ 54% des grains ont un diamètre inférieur à 2µm, suivi par le kaolin 39 % et enfin l'argile de feldspath avec 32 %.

Tableau 2 : Analyse granulométrique des argiles utilisées.

Bentonite		Kaolin		Feldspath	
D (µm)	% du Tamisât	D (µm)	% du Tamisât	D (µm)	% du Tamisât
61.959	83.842	62.837	71.978	62.604	75.142
42.707	79.887	43.405	66.045	43.147	71.187
30.312	76.724	31.068	62.367	30.594	68.814
19.278	71.978	20.064	58.384	19.526	60.904
13.694	68.023	14.356	55.311	13.856	57.740
9.692	67.232	10.252	49.819	9.859	52.203
6.872	64.859	7.296	45.491	7.002	48.249
4.877	61.695	5.201	43.581	4.973	44.294
2.831	56.949	3.218	41.894	2.893	37.175
1.981	54.865	2.654	39.189	2.006	32.429
1.161	52.203	1.987	38.574	1.187	30.608

Remarque : Pourcentage du tamisât = $\frac{P_{\text{initial}} - P_{\text{final}}}{P_{\text{initial}}} \times 100$

Les spectres IR enregistrés dans le KBr de la bentonite, le kaolin et le feldspath (figure 1) montrent les différentes bandes d'absorption caractéristiques des argiles enregistrées entre 4000 et 400 cm⁻¹.

Pour la bentonite et le kaolin, on observe deux bandes d'absorption caractérisant les liaisons O-H situées respectivement entre 3200-3800 cm^{-1} . Une autre bande moyenne s'étale entre 1600-1700 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation de la liaison O-H de l'eau de constitution et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets.

Une bande d'absorption intense entre 900-1200 cm^{-1} . Cette bande est centrée vers 1020 cm^{-1} , elle caractérise les vibrations de valence de la liaison Si-O.

Les vibrations angulaires du groupement Al-O-H se manifestent par une bande de faible intensité aux alentours de 900 cm^{-1} .

Les bandes de vibration de ces liaisons Si-O-M^{VI} (M désigne les métaux Al, Mg et Fe situés en position octaédrique) apparaissent dans l'intervalle 400-550 cm^{-1} .

Les bandes caractéristiques d'impureté apparaissent à 1034, 915, 798 et 694 cm^{-1} . Elles se manifestent par des épaulements que nous attribuons à la présence du quartz.

La bande caractéristique de la calcite se situe vers 1390 cm^{-1} .

Pour le feldspath, une bande est située vers 3400 cm^{-1} indique

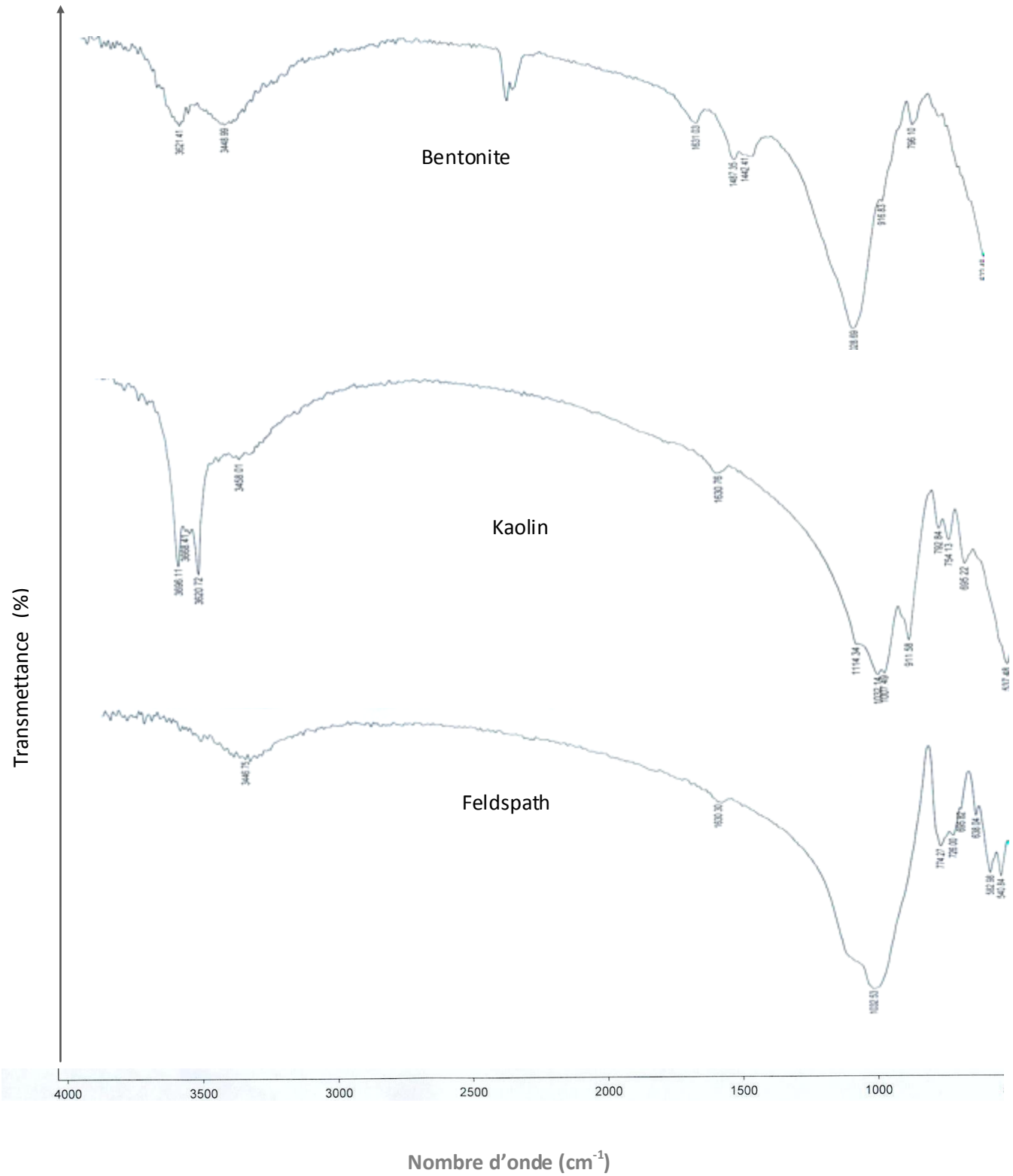


Figure 1 : Spectres infra rouges des argiles utilisées.

Les photos obtenues en microscope électronique à balayage avec des agrandissements différents effectués sur une poudre fine des argiles étudiées ainsi que le pesticide (étudier pour la première fois au niveau de notre laboratoire).

Les résultats d'analyses en microscope électronique à balayage (MEB) indiqués sur les tableaux 3, 4, 5 et 6 montrent que la bentonite possède un pourcentage très élevé, environ 81% de silicium, suivi par le kaolin 66,5% et l'argile de feldspath avec 61,4 %.

Photo 1 : Morphologie de la surface externe de la bentonite.

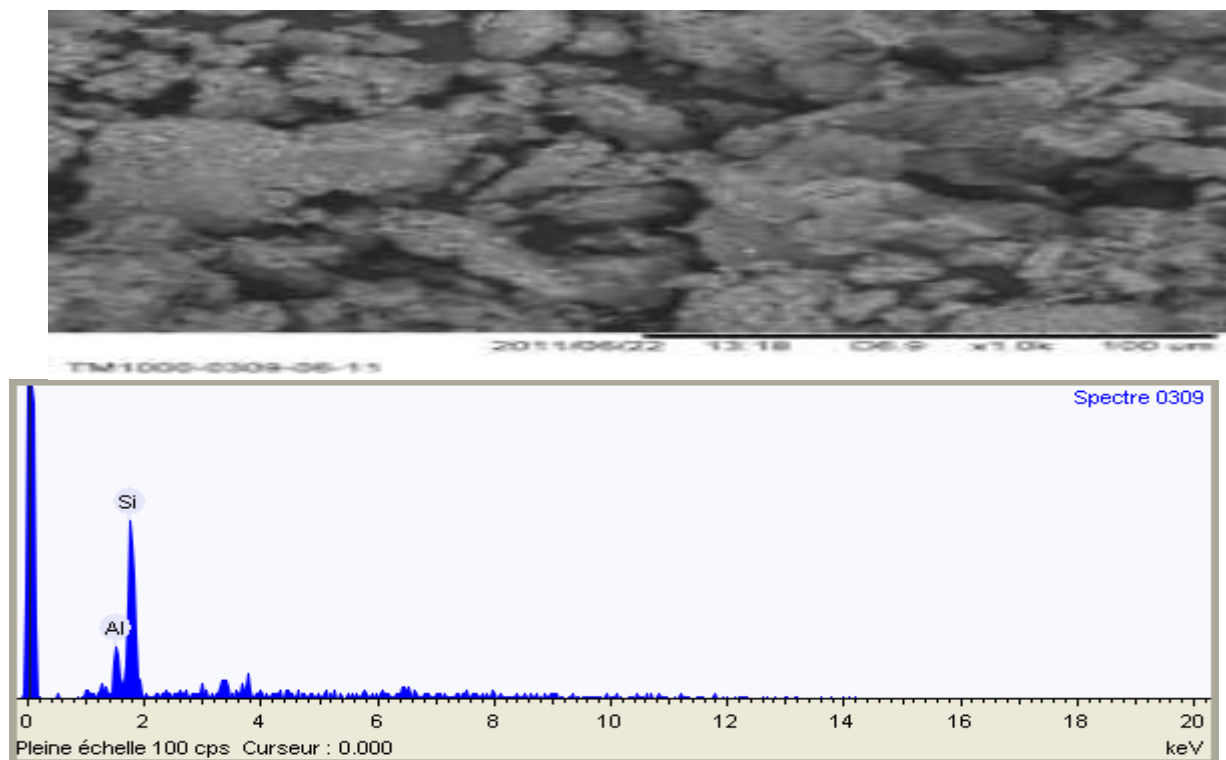


Figure 2 : Spectre des éléments présents sur la surface externe de la bentonite par EDX (énergie des rayons)

Tableau 3 : Analyses en microscope électronique à balayage (MEB) de la bentonite.

Élément	% massique
Aluminium	18.5
Silicium	81.5

Photo 2 : Morphologie de la surface externe du kaolin.

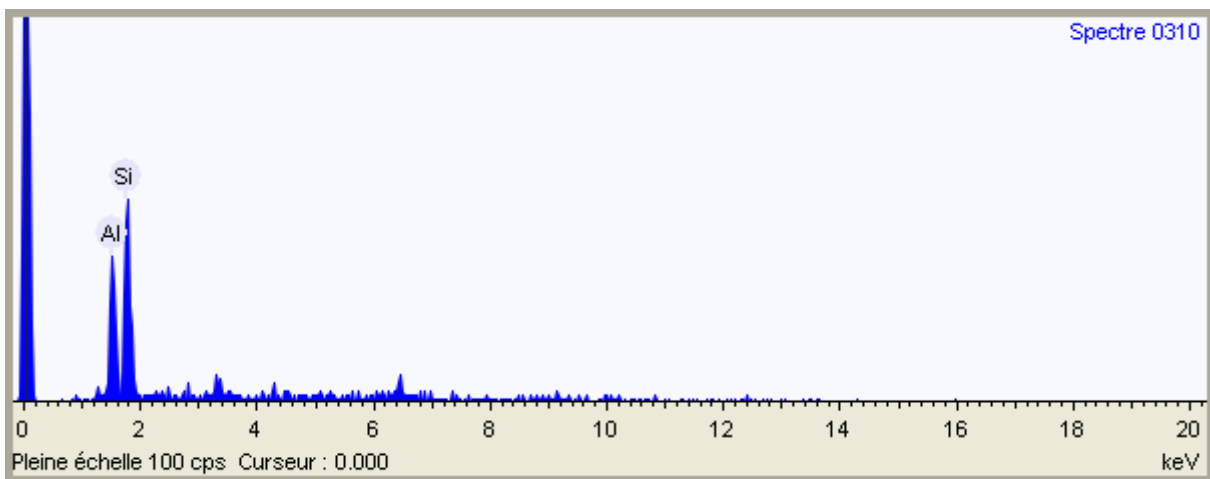
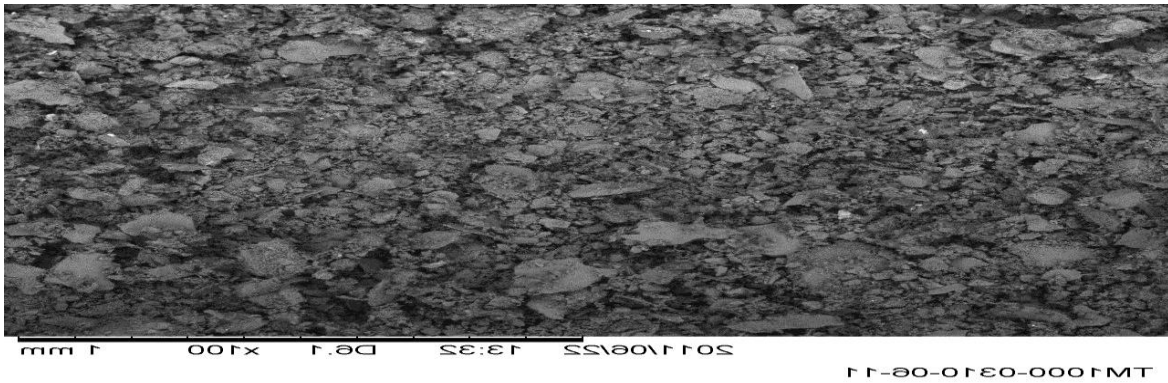


Figure 3 : Spectre des éléments présents sur la surface externe du Kaolin par EDX (énergie des rayons).

Tableau 4 : Analyses en microscope électronique à balayage (MEB) du Kaolin.

Élément	% massique
Aluminium	33.5
Silicium	66.5

Photo 3 : Morphologie de la surface externe du Feldspath.

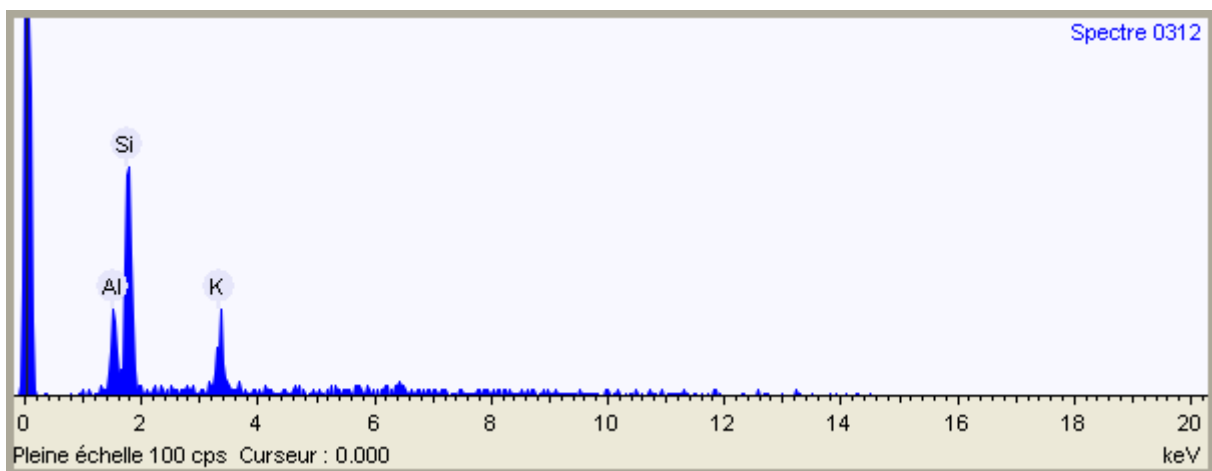
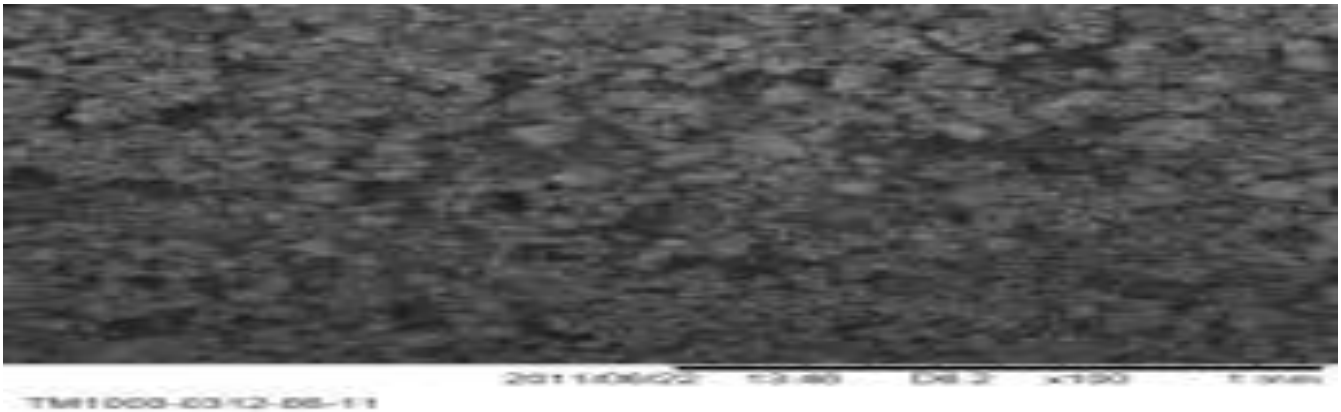


Figure 4: Spectre des éléments présents sur la surface externe du Feldspath par EDX (énergie des rayons).

Tableau 5 : Analyses en microscope électronique à balayage (MEB) du Feldspath.

Elément	% massique
Aluminium	14.8
Silicium	61.4
Potassium	23.7

La photo 4 concernant le pesticide montre une surface homogène avec la présence d'amas blancs probablement dû à la présence des sels (sel de sodium) indiqué sur le spectre (figure 5), de même le pesticide (Méthonate) présente un pourcentage de 50,8% de silicium et une quantité importante du soufre.

Photo 4 : Morphologie de la surface externe du pesticide (Methonate).

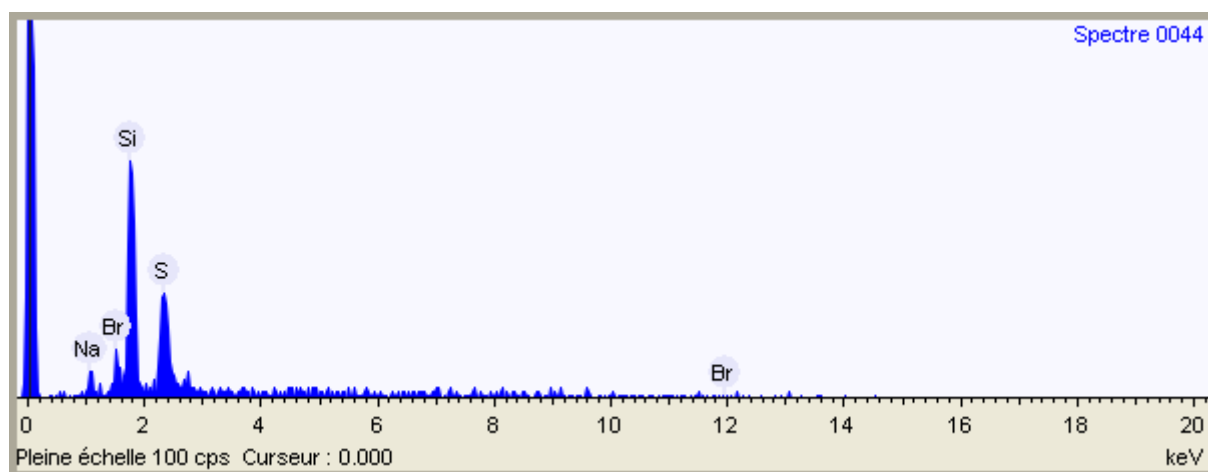
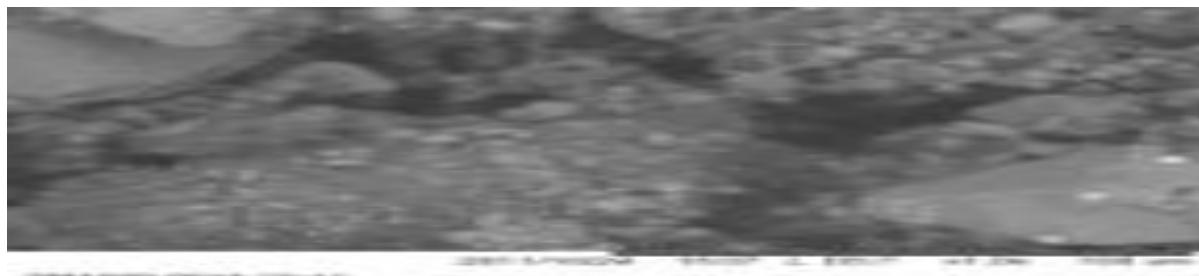


Figure 5: Spectre des éléments présents sur la surface externe du Feldspath par EDX (énergie des rayons).

Tableau 6 : Analyses en microscope électronique à balayage (MEB) du Méthonate.

Elément	% massique
Sodium	7.7
Silicium	50.8
Soufre	29.2
Brome	12.4

II. ADSORBATS

Durant notre travail, nous nous sommes intéressés à l'élimination de six adsorbats:

- Phénol : la dégradation du phénol et de ses dérivés a été largement étudiée par plusieurs chercheurs [70, 71] car ces composés sont présents dans de nombreux effluents industriels.
- Quatre colorants: Rouge Bimacide, Bleu Bimacide, qui sont des colorants légèrement basiques, le Jaune Dianix et le Bleu Dianix colorants acides.

Ces colorants utilisés sous forme de sel (poudre très fine) appartenant à la catégorie des colorants solubles dans l'eau, ils nous ont été fournis par la société de production de soie artificielle (SOITEX) de Tlemcen.

Ces colorants sont destinés à la teinture des textiles et surtout pour les fibres polyamides. Ces colorants sont produits et commercialisés par des firmes étrangères et portent des dénominations commerciales codées.

- Pesticide : le pesticide utilisé est sous le nom de Méthonate, appartenant à la famille des insecticides, ce produit est commercialisé en Algérie sous forme de poudre de couleur bleu soluble dans l'eau, présente un caractère légèrement acide.

II.1 Propriétés spectrophotométriques des adsorbats

La méthode d'analyse utilisée est la spectrophotométrie UV visible. La première étape est la détermination de la longueur d'onde maximale (λ_{\max}), appartient à l'intervalle de 200 à 700 nm.

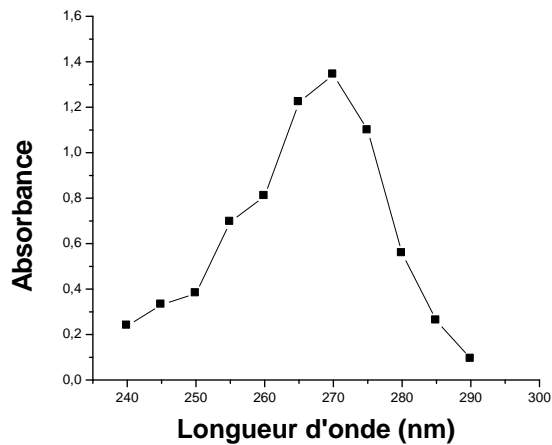


Figure 6 : Détermination de λ_{\max} du Phénol.

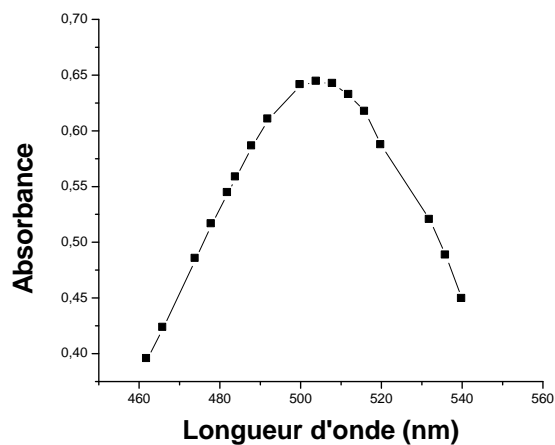


Figure 7 : Détermination de λ_{\max} du Rouge Bimacide.

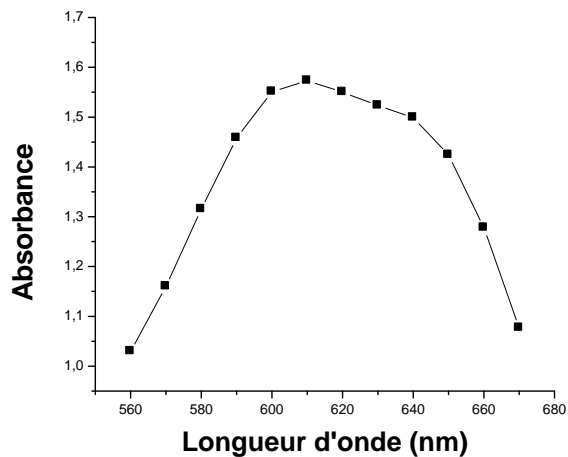


Figure 8 : Détermination de λ_{\max} du Bleu Bimacide.

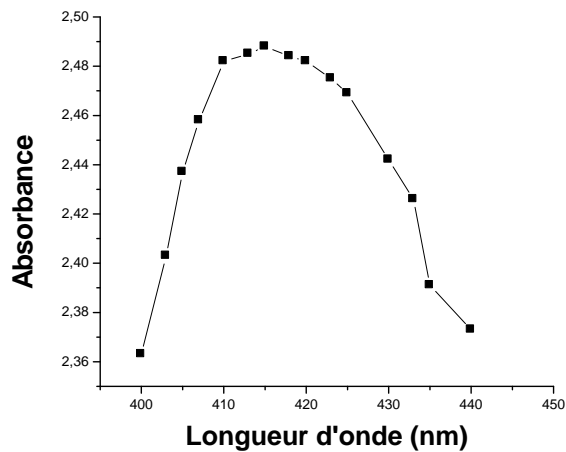


Figure 9 : Détermination de λ_{\max} du Jaune Dianix.

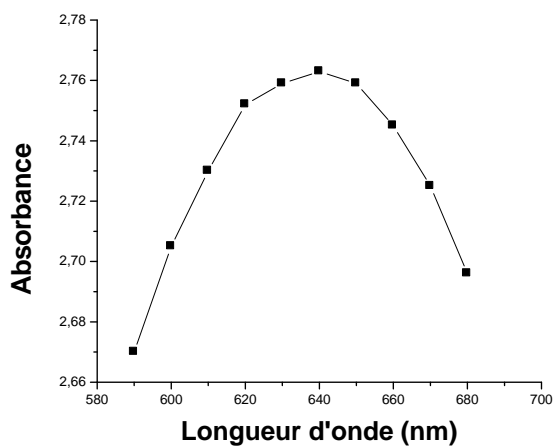


Figure 10 : Détermination de λ_{\max} du Bleu Dianix.

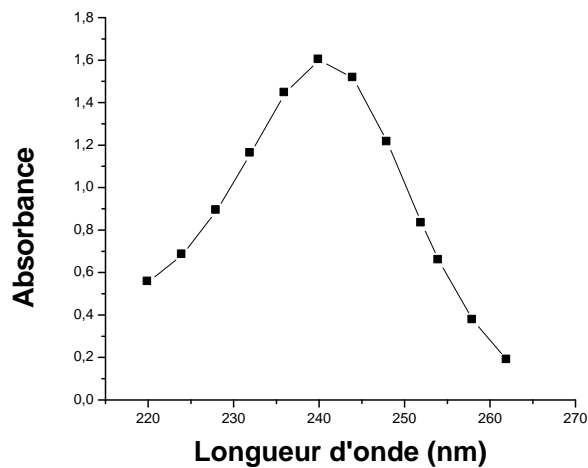


Figure 11 : Détermination de λ_{\max} du Méthonate.

Le tableau 7 récapitule les valeurs de λ_{\max} des adsorbats utilisés.

Tableau 7 : les valeurs de λ_{\max} des adsorbats.

adsorbats	Phénol	Rouge Bimacide	Bleu Bimacide	Jaune Dianix	Bleu Dianix	Méthonate
λ_{\max} (nm)	270	504	610	415	640	240

La deuxième étape est la vérification de la loi de Beer-Lambert, pour cela, nous avons tracé les courbes d'étalonnage pour les six adsorbats utilisés (figures 12, 13, 14, 15, 16 et 17) afin de déterminer les domaines de concentration pour les quels la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite) (les tableaux 8, 9, 10, 11, 12 et 13).

Tableau 8 : Les valeurs d'étalonnages du phénol.

C (mg/L)	0.27	0.93	9.41
Absorbance	0,019	0,1	1,05

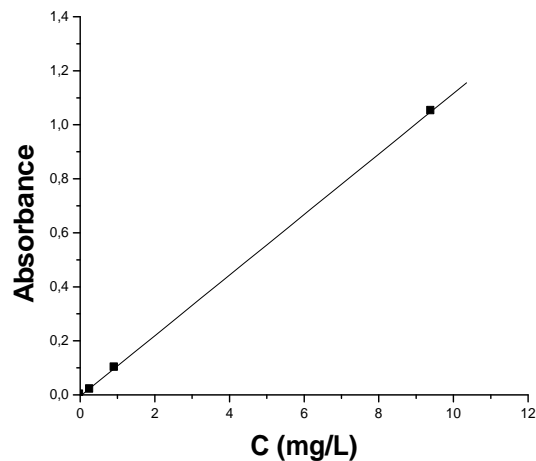


Figure12 : Courbe d'étalonnage du phénol.

Tableau 9 : Les valeurs d'étalonnage du Rouge Bimacide.

C (mg/L)	5	10	15	20	30
Absorbance	0.163	0.265	0.4	0.464	0.824

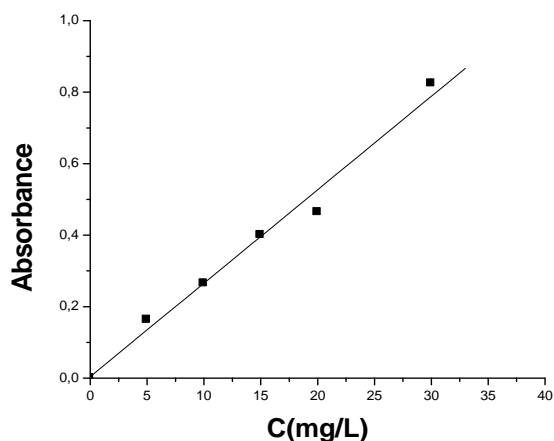


Figure13 : Courbe d'étalonnage du Rouge Bimacide.

Tableau 10 : Les valeurs d'étalonnage du Bleu Bimacide.

C (mg/L)	10	20	30	40	50
Absorbance	0.227	0.37	0.568	0.742	0.805

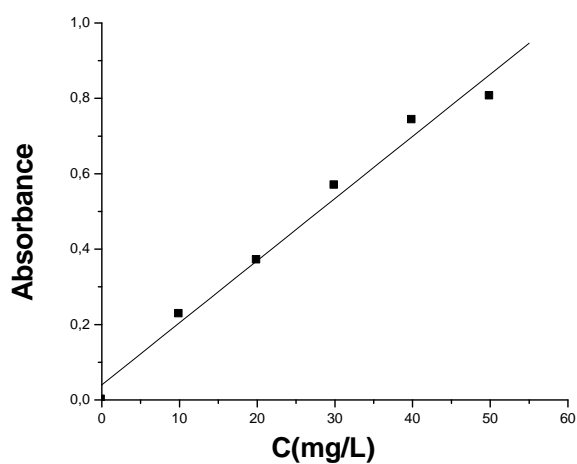


Figure14 : Courbe d'étalonnage du Bleu Bimacide.

Tableau 11 : Les valeurs d'étalonnage du Jaune Dianix.

C (mg/L)	10	20	30	40	50
Absorbance	0.226	0.502	0.601	0.881	1.147

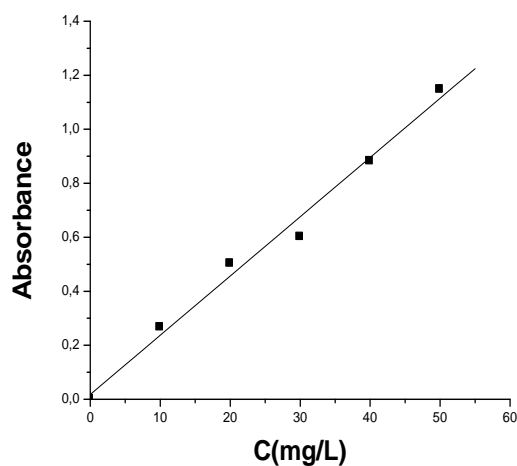


Figure15 : Courbe d'étalonnage du Jaune Dianix.

Tableau 12 : Les valeurs d'étalonnage du Bleu Dianix.

C (mg/L)	10	20	30	40	50
Absorbance	0.143	0.237	0.317	0.422	0.588

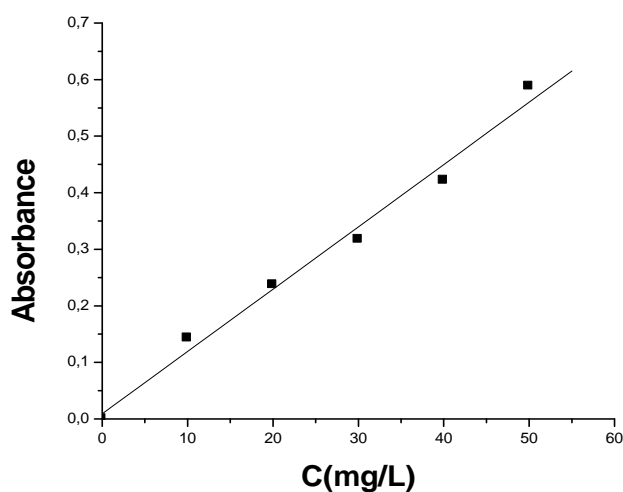


Figure16 : Courbe d'étalonnage du Bleu Dianix.

Tableau 13 : Les valeurs d'étalonnage du Méthonate.

C (mg/L)	10	20	30	40	50
Absorbance	0.115	0.217	0.453	0.548	0.704

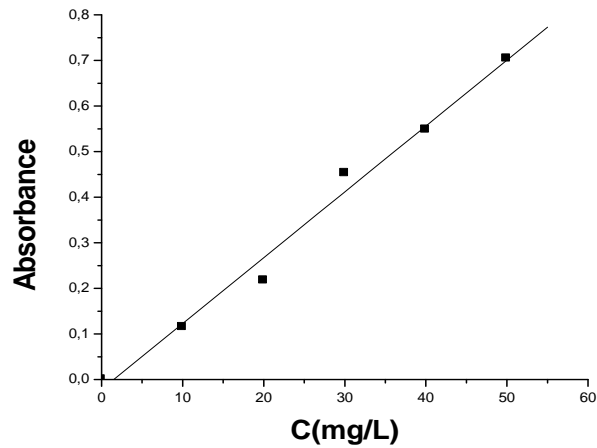


Figure 17 : Courbe d'étalonnage du Méthonate.

III. LES CINÉTIQUES D'ADSORPTION DES ADSORBATS SUR LES ARGILES

Les cinétiques d'élimination décrivent les vitesses de réaction qui permettent de déterminer le temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

C'est une étape importante dans toute étude d'adsorption. Pour cela, nous avons suivi les cinétiques d'adsorption du phénol, colorant et pesticide, pour une concentration initiale de 300 mg/l, avec des masses de 1g des argiles utilisées (bentonite, kaolin, feldspath),

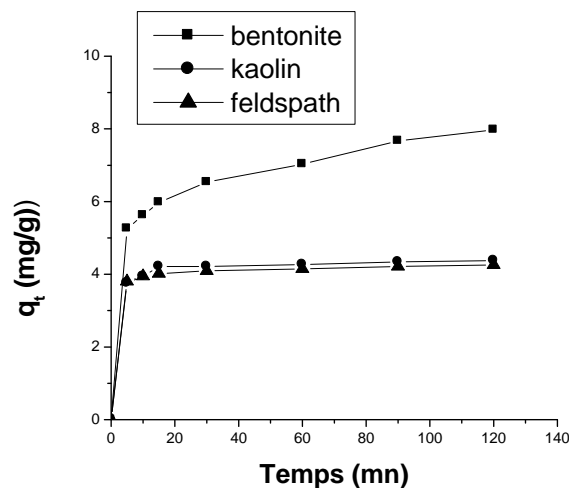


Figure 18 : Cinétique d'adsorption du Phénol sur les argiles utilisées.

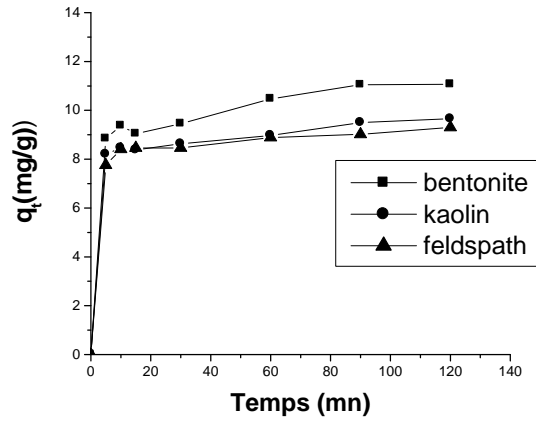


Figure 19 : Cinétique d'adsorption du Rouge Bimacide sur les argiles utilisées.

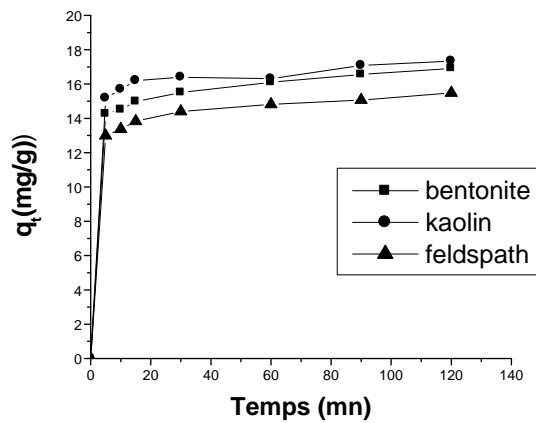


Figure 20 : Cinétique d'adsorption du Bleu Bimacide sur les argiles utilisées.

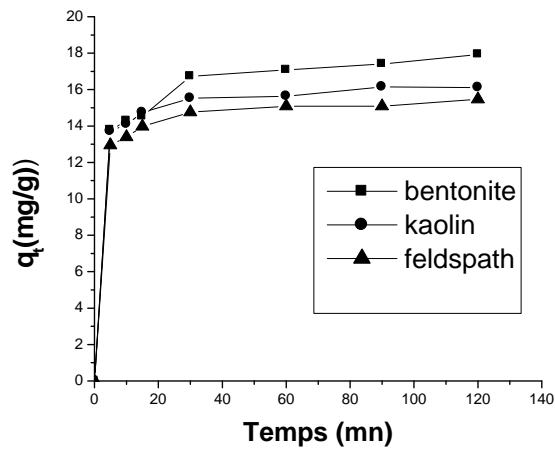


Figure 21 : Cinétique d'adsorption du Jaune Dianix sur les argiles utilisées.

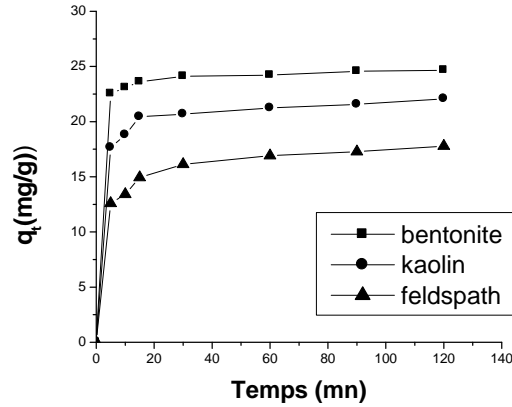


Figure 22 : Cinétique d'adsorption du Bleu Dianix sur les argiles utilisées.

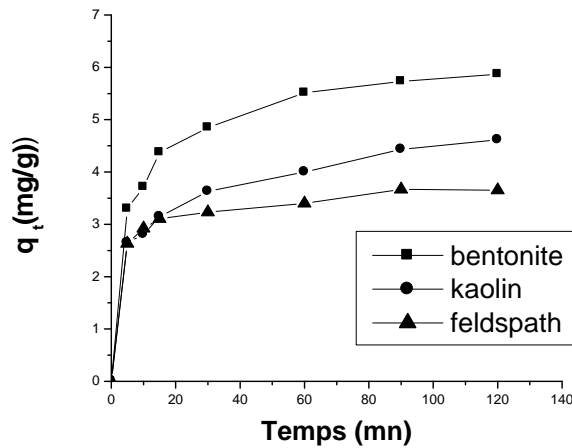


Figure 23 : Cinétique d'adsorption du Méthonate sur les argiles utilisées.

Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences, représentés sur les figures, 18, 19, 20, 21, 22 et 23 montrent que :

L'évolution des courbes d'élimination des adsorbats par les argiles peut être décomposée en trois phases: une première très rapide, suivie d'une deuxième de rapidité moyenne, pour atteindre le palier de saturation.

Ce phénomène peut être expliqué en première étape par l'existence des sites d'adsorption facilement accessibles, suivie d'une diffusion vers des sites d'adsorption moins accessibles avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés.

Pour la bentonite, la fixation est rapide s'expliquant par la grande affinité du support vis-à-vis des adsorbats utilisés [72, 73].

La comparaison des trois argiles, nous permet facilement de conclure que la bentonite présente un pouvoir adsorbant supérieur que le kaolin et le feldspath.

Parmi les adsorbats utilisés, le pesticide est le polluant le moins adsorbé quelque soit l'argile utilisée.

Pour expliquer les résultats ainsi obtenus, et les relier à la caractérisation physico-chimique des trois argiles, nous avons constaté en premier lieu que la bentonite présente une capacité d'échange cationique très importante par rapport au kaolin et le feldspath qui peut être responsable de cette grande affinité pour ces adsorbats étudiés. Le second critère est la distance interfoliaire de la bentonite qui est supérieure aux autres.

D'après les figures précédentes, le temps d'équilibre est presque identique pour toutes les cinétiques réalisées qui varie entre 35 et 60 minutes.

Les résultats obtenus concernant les quantités fixées à l'équilibre en (mg/g) sont représentés dans le tableau 14.

Tableau 14 : Les valeurs des quantités fixées des adsorbats à l'équilibre par les différentes argiles en (mg/g).

	Phénol	Rouge Bimacide	Bleu Bimacide	Jaune Dianix	Bleu Dianix	Méthonate
bentonite	6.53	10.47	16.10	17.09	24.22	5.51
kaolin	4.21	8.97	16.39	15.63	21.33	4.00
feldspath	4.09	8.89	14.40	15.09	16.91	3.40

Parallèlement à l'étude cinétique d'adsorption des polluants sur ces argiles, nous avons suivi la variation du pH initial des solutions représentées sur les figures 24, 25, 26, 27, 28 et 29.

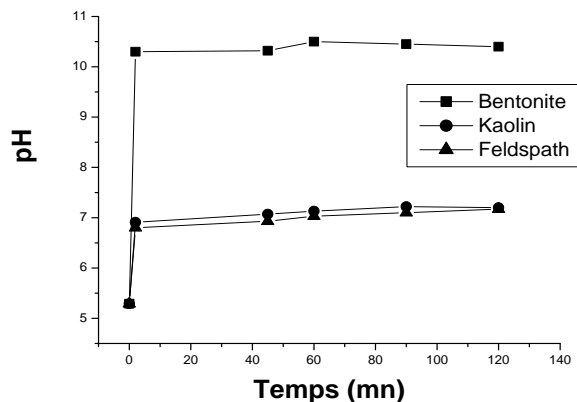


Figure 24 : variation du pH du phénol en présence des argiles utilisées.

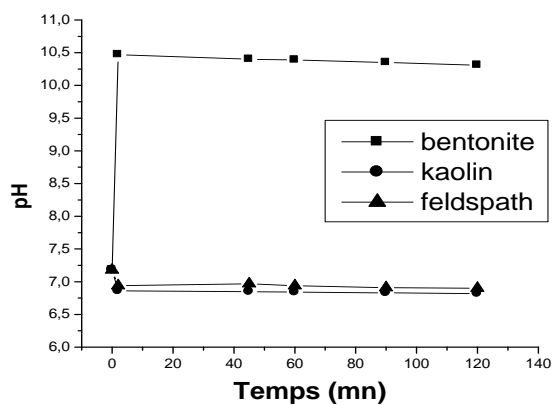


Figure 25 : variation du pH du Rouge Bimacide en présence des argiles utilisées.

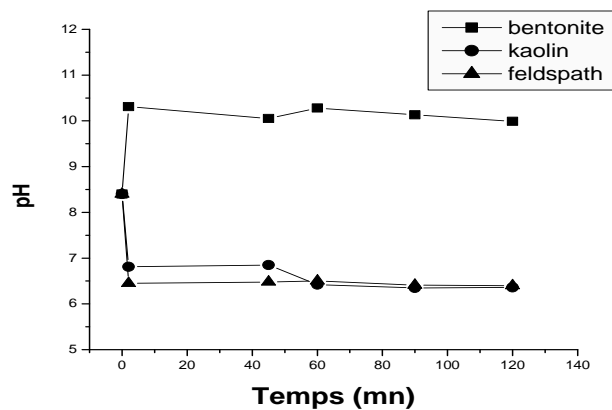


Figure 26 : Evaluation du pH du Bleu Bimacide en présence des argiles utilisées.

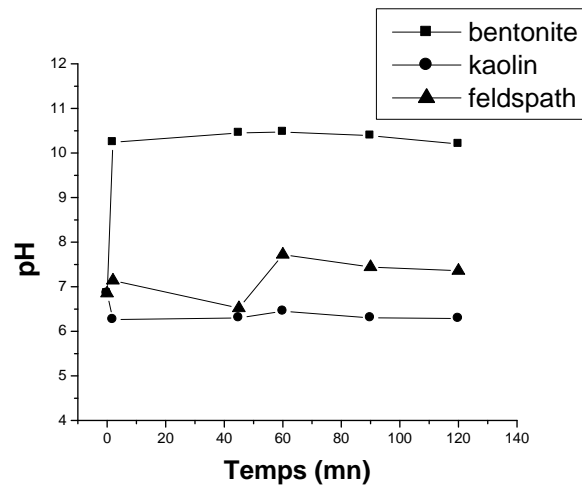


Figure 27 : Evaluation du pH du Jaune Dianix en présence des argiles utilisées.

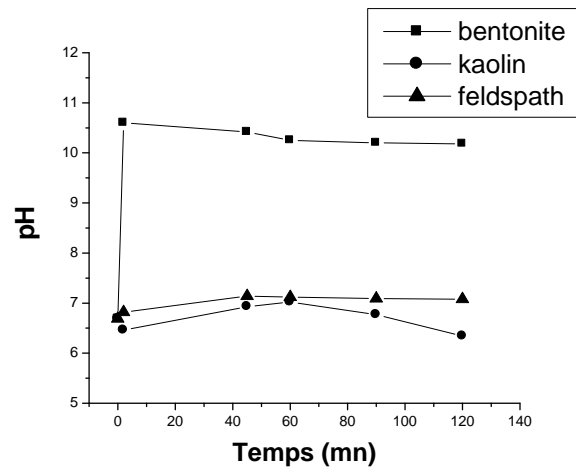


Figure 28 : Evaluation du pH du Bleu Dianix en présence des argiles utilisées.

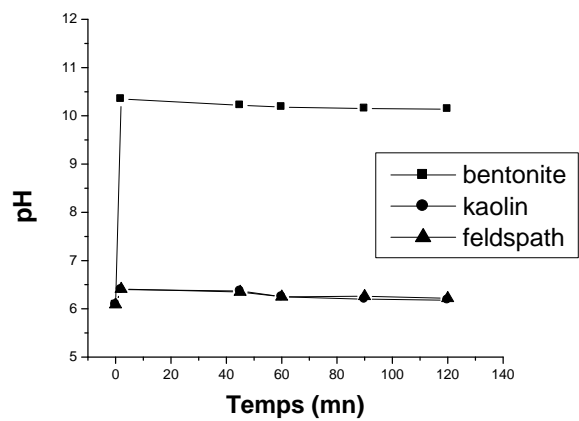


Figure 29 : Evaluation du pH du Méthonate en présence des argiles utilisées.

Pour toutes les cinétiques d'adsorption des polluants sur ces argiles, nous avons constaté une variation dans la valeur initiale du pH. Cette variation est liée soit à la nature du support ou à la composition chimique des adsorbats.

Pour mieux comprendre ce phénomène, nous avons suivi l'évolution du pH d'eau distillée exempte de polluant en présence des argiles utilisées, on remarque sur la figure 30 que pour la bentonite, l'augmentation du pH est très rapide dès les premières minutes puisque le pH passe du 6.1 à 10 par contre pour le kaolin et le feldspath l'augmentation est moins importante, le pH atteint une valeur maximal de 8 pour le kaolin et de 7.5 pour le feldspath.

Suite aux variations obtenues, le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbants et d'adsorbats ainsi que le mécanisme d'adsorption.

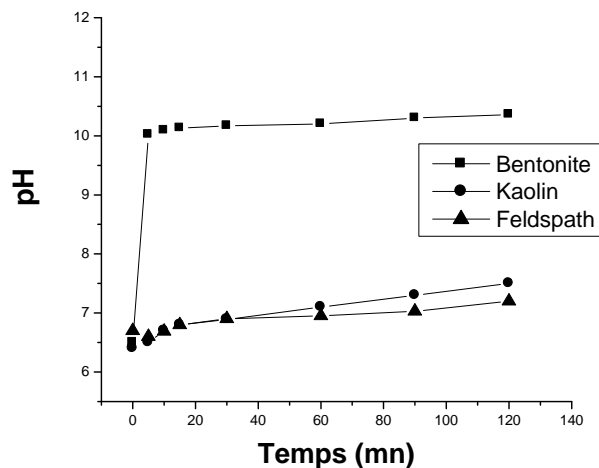


Figure 30 : Evaluation du pH d'une eau distillée exempte de polluant en présence des argiles utilisées.

III.1. Influence de la température

Bien que l'influence de la température sur l'adsorption ait été soigneusement étudiée, aucune loi universelle n'a été cependant trouvée. En effet, ces études [67,74] ont montré qu'une augmentation de la température peut entraîner soit une augmentation soit une diminution de la quantité adsorbée.

Lorsque l'adsorption est exothermique, la quantité adsorbée diminue quand la température augmente. Au contraire, quand la quantité adsorbée augmente avec la température, l'adsorption est endothermique.

Pour étudier l'influence de la température sur les cinétiques d'adsorption des adsorbats par les différents types d'argiles, les expériences ont été réalisées dans un intervalle de température allant de 10°C à 50°C, dans un bain marie.

Les résultats obtenus présentés sur les figures suivantes :

Le phénol (les figures 31, 32,33) ; le Rouge Bimacide (les figures 34, 35, 36) ; le Bleu bimacide (les figures 37, 38, 39) ; le Jaune Dianix (les figures 40, 41, 42) ; le Bleu Dianix (les figures 43, 44, 45) et le Méthonate (les figures 46, 47,48).

D'après ces figures on remarque que l'augmentation de la température dans l'intervalle étudié pour le phénol, les quatre colorants et le pesticide provoquent une diminution dans la capacité d'adsorption des adsorbats sur les argiles à l'équilibre.

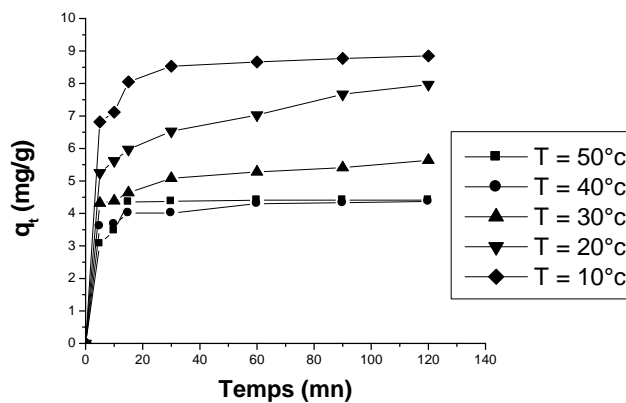


Figure 31 : Effet de la température sur les cinétiques d'adsorption du Phénol sur la bentonite.

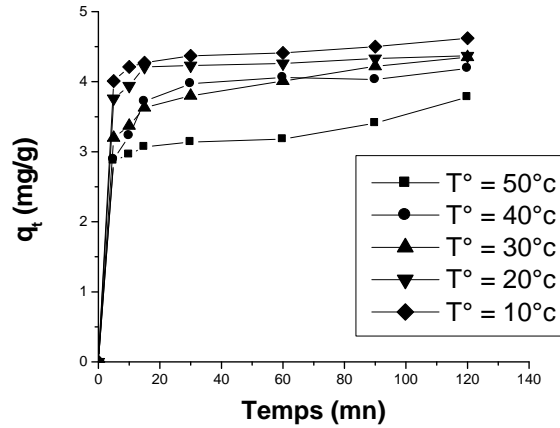


Figure32 : Effet de la température sur les cinétiques d'adsorption du Phénol sur le kaolin.

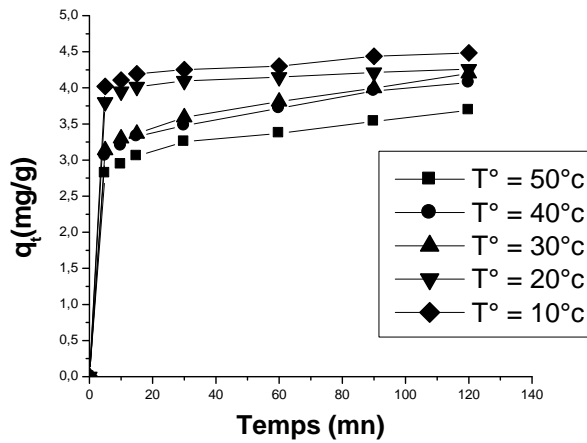


Figure33 : Effet de la température sur les cinétiques d'adsorption du Phénol sur le feldspath.

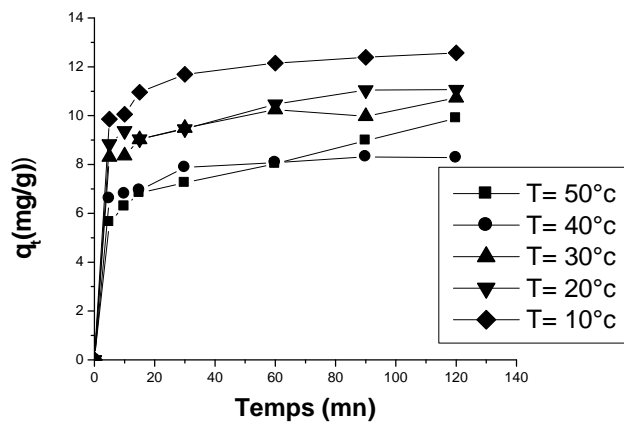


Figure34 : Effet de la température sur les cinétiques d'adsorption du Rouge Bimacide sur la bentonite.

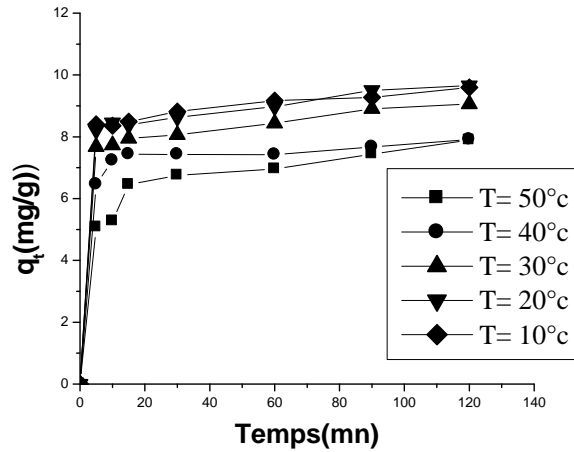


Figure 35 : Effet de la température sur les cinétiques d'adsorption du Rouge Bimacide sur le kaolin.

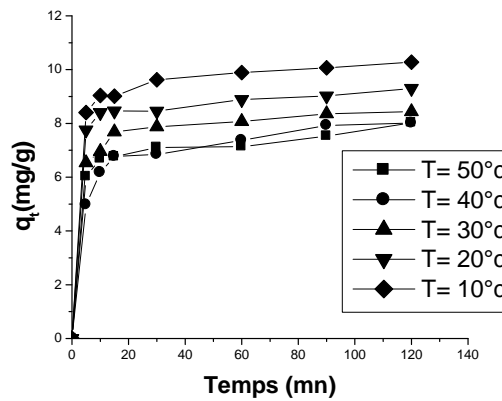


Figure 36 : Effet de la température sur les cinétiques d'adsorption du Rouge bimacide sur le feldspath.

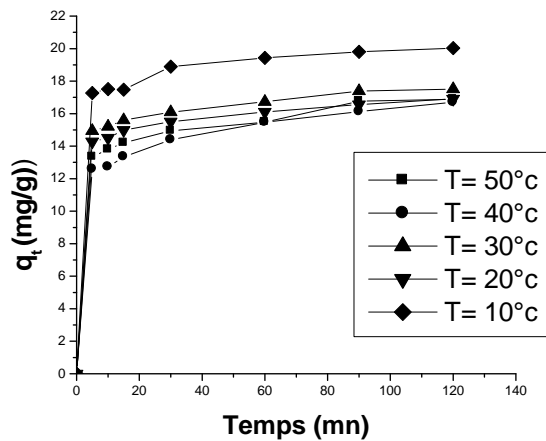


Figure 37 : Effet de la température sur les cinétiques d'adsorption du Bleu Bimacide sur la bentonite.

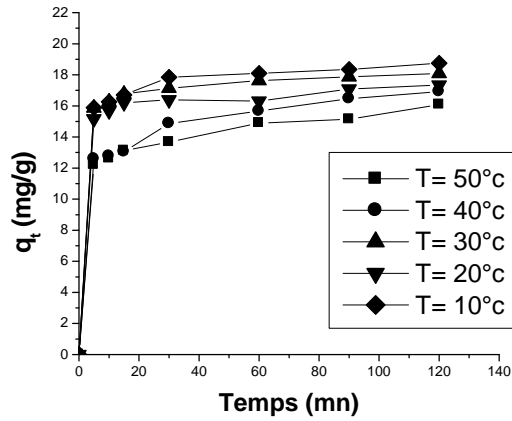


Figure 38 : Effet de la température sur les cinétiques d'adsorption du Rouge Bimacide sur le kaolin.

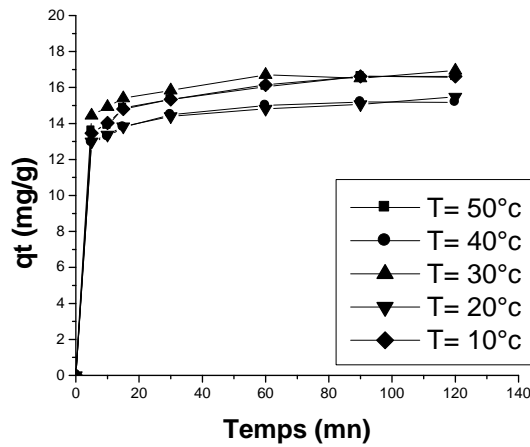


Figure 39 : Effet de la température sur les cinétiques d'adsorption du Bleu Bemacide sur le feldspath.

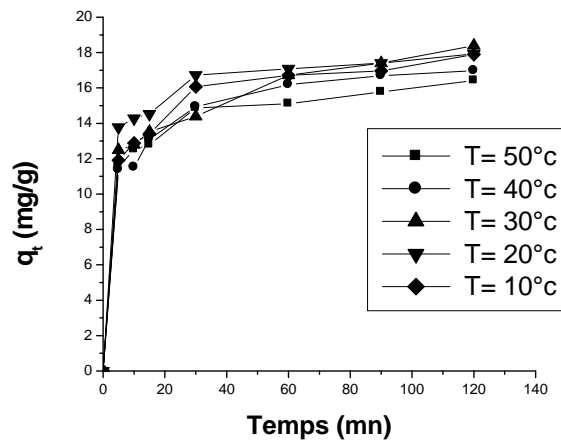


Figure40 : Effet de la température sur les cinétiques d'adsorption du Jaune Dianix sur la bentonite.

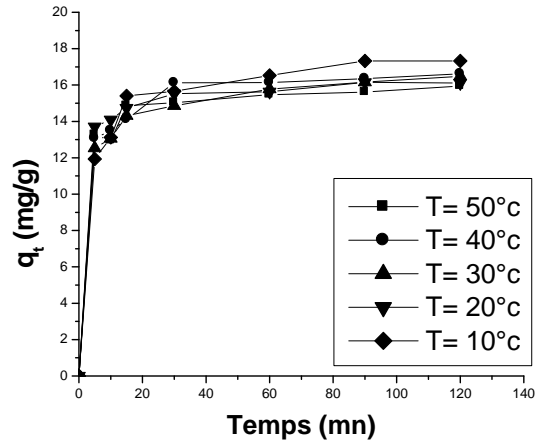


Figure 41 : Effet de la température sur les cinétiques d'adsorption du Jaune Dianix sur le kaolin.

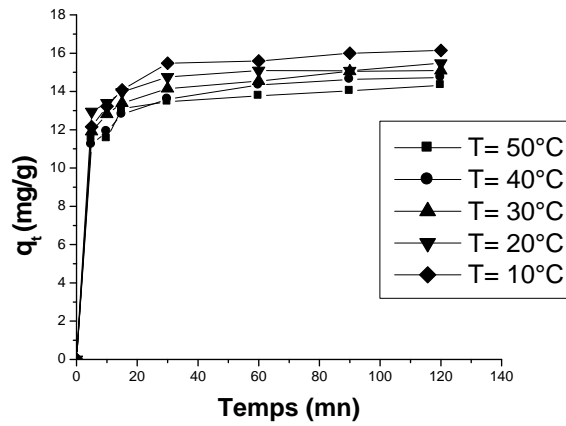


Figure 42 : Effet de la température sur les cinétiques d'adsorption du Jaune Dianix sur le feldspath.

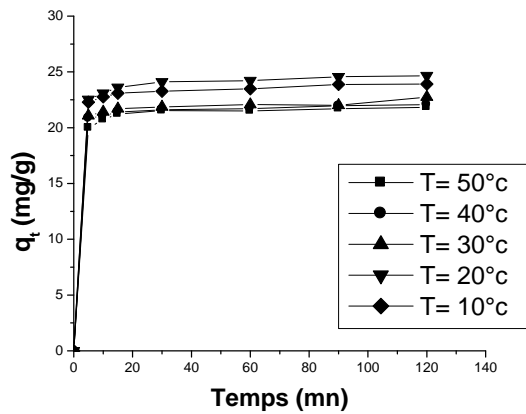


Figure 43 : Effet de la température sur les cinétiques d'adsorption du Bleu Dianix sur la bentonite.

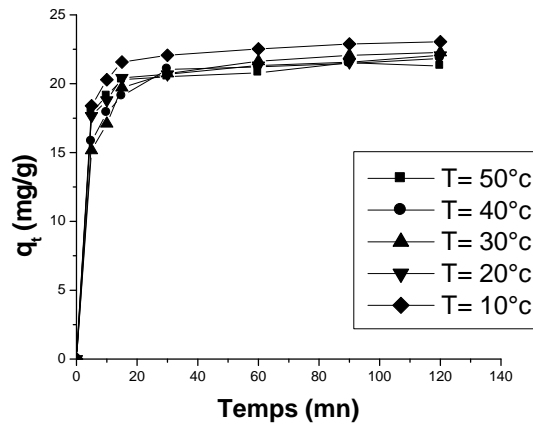


Figure 44 : Effet de la température sur les cinétiques d'adsorption du Bleu Dianix sur le kaolin.

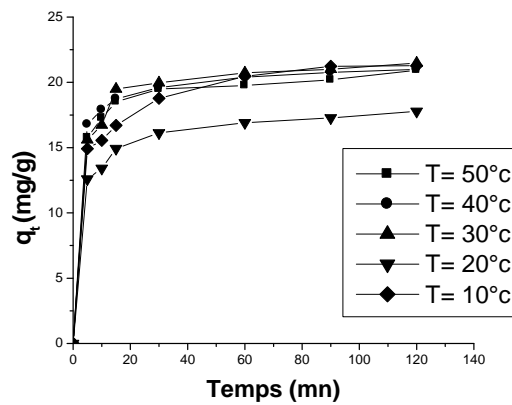


Figure 45 : Effet de la température sur les cinétiques d'adsorption du Bleu Dianix sur le feldspath.

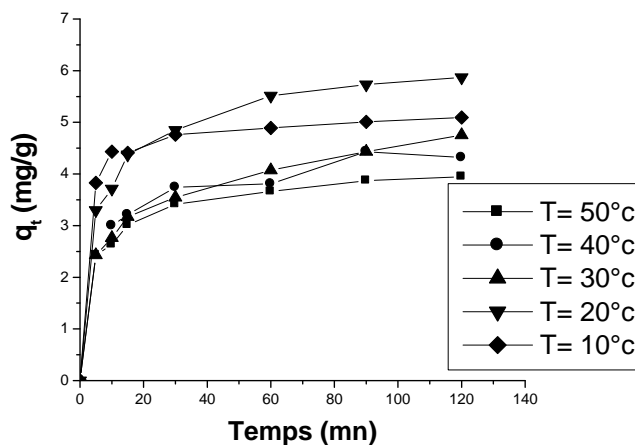


Figure 46 : Effet de la température sur les cinétiques d'adsorption du Méthonate sur la bentonite.

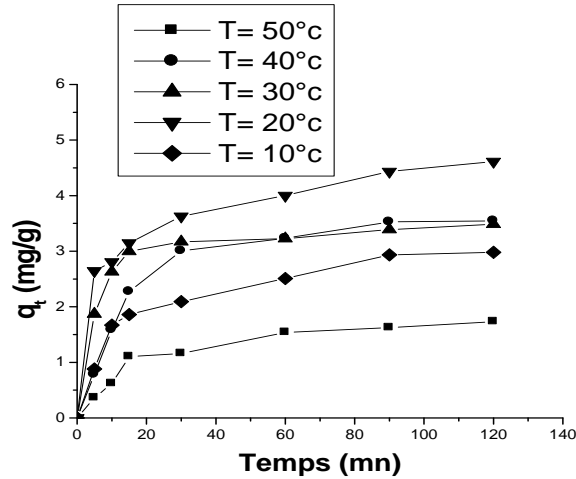


Figure 47 : Effet de la température sur les cinétiques d'adsorption du Méthonate sur le kaolin.

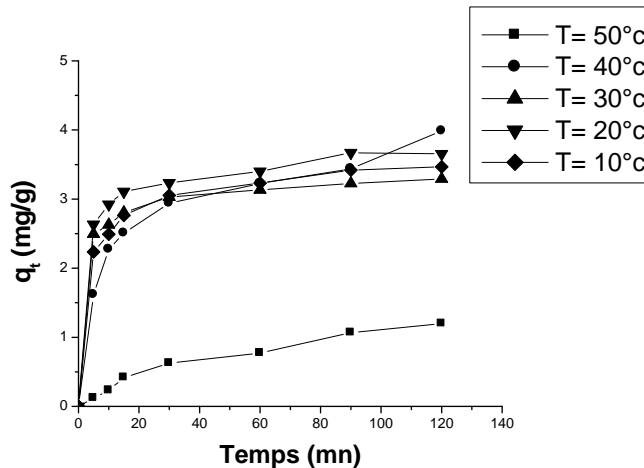


Figure 48 : Effet de la température sur les cinétiques d'adsorption du Méthonate sur le feldspath.

Pour mieux voir l'influence de ce paramètre sur la quantité des adsorbats sur les argiles à l'équilibre, nous avons tracé la quantité à l'équilibre q_e en fonction de la température étudiée, nous avons bien constaté l'évolution de ce paramètre sur la quantité adsorbée.

Pour la bentonite la diminution de q_e est importante pour le phénol et les quatre colorants, par contre pour le Méthonate on observe une augmentation de q_e de 10°C à 20°C suivie d'une diminution.

Pour le kaolin et le feldspath, la diminution est relativement moins importante que la bentonite pour tous les adsorbats utilisés.

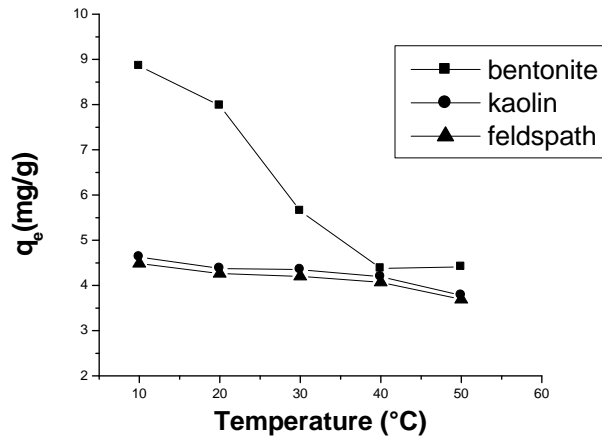


Figure 49 : Influence de la température sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du phénol avec les argiles utilisées.

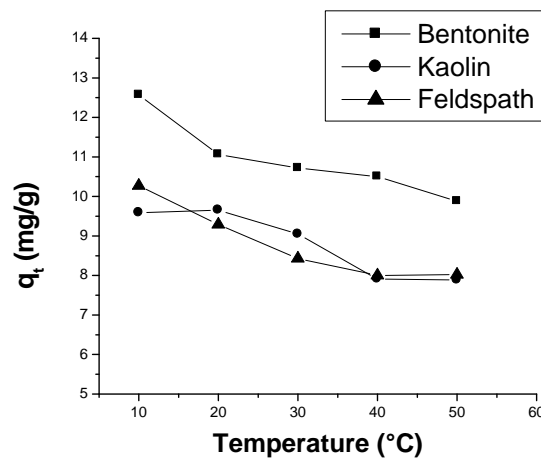


Figure 50 : Influence de la température sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Rouge Bimacide avec les argiles utilisées.

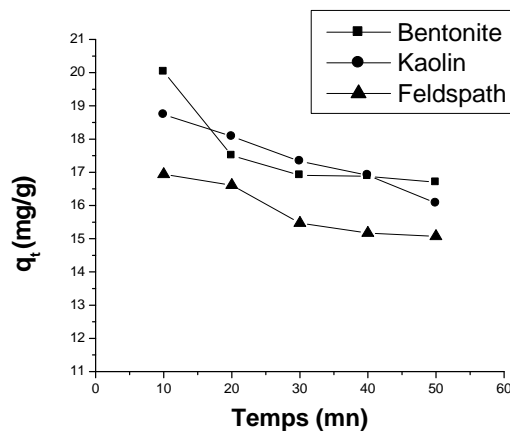


Figure 51 : Influence de la température sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Bleu Bimacide avec les argiles utilisées

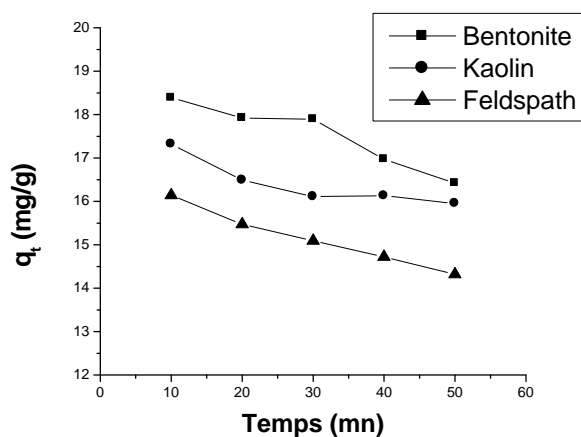


Figure 52 : Influence de la température sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Jaune Dianix avec les argiles utilisées

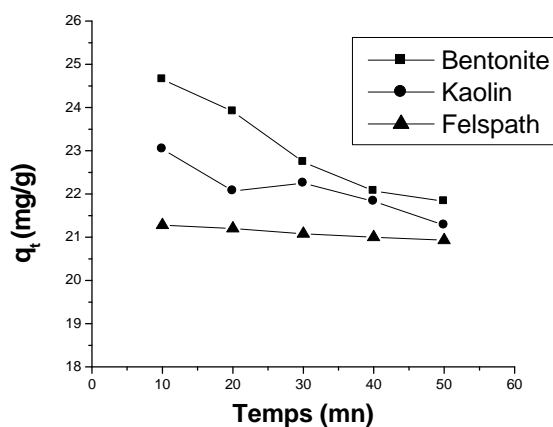


Figure 53 : Influence de la température sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Bleu Dianix avec les argiles utilisées.

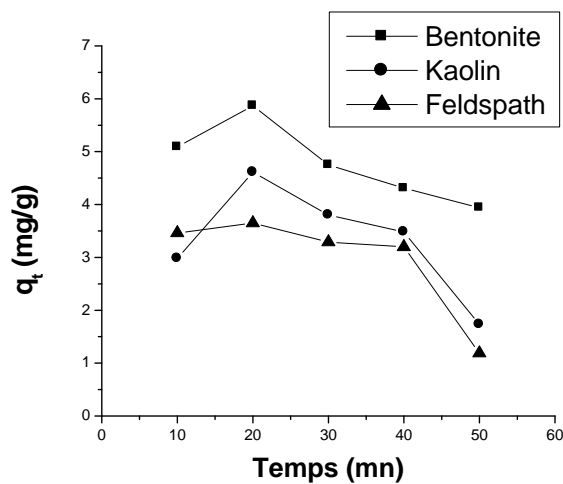


Figure 54 : Influence de la température sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Méthonate avec les argiles utilisées.

La diminution d'adsorption dans l'intervalle de température 10 – 50°C, signifie que le processus d'adsorption des adsorbats sur les argiles est exothermique.

Le travail réalisé par HAMSAS [75] concernant l'adsorption des deux colorants bleu Palanil et jaune Terazil sur grignons d'olives, a observé que l'augmentation de température entre 15 à 20°C induit une augmentation de la capacité d'adsorption, puis une diminution de la capacité d'adsorption au delà de 20°C.

Une autre étude [73] montre que l'adsorption de mercaptobenzothiazole (MBT) sur grignons d'olives est proportionnelle à l'élévation de la température comprise entre 5 et 35°C, Cette augmentation de température peut produire un effet de gonflement dans la structure interne des charbons, permettant ainsi une diffusion plus importante des molécules de MBT dans les pores de ces adsorbants.

Par ailleurs, avec les adsorbants argileux, la capacité de rétention passe par un maximum correspondant à 20 °C pour le kaolin et à 35°C pour la bentonite, avant de régresser légèrement à des températures supérieures à 20 et 35 °C respectivement [73]

Une étude réalisée par BAGHRICHE et collaborateurs [76] montre l'influence de la température sur l'adsorption d'un colorant vert de méthyle sur le charbon actif à 30 minutes d'agitation, ils ont remarqué que la capacité d'adsorption du charbon actif augmente avec l'augmentation de la température puisque elle passe de 13 mg/g à T=22°C à 23 mg/g à 65°C.

III.2 Influence de la vitesse d'agitation

Pour étudier l'influence de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption des adsorbats sur les argiles, nous avons choisi trois vitesses d'agitations 0 tours par minute (sans agitation) ; 500 tours par minute (agitation moyenne) et 1000 tours par minute (agitation maximale).

D'après les résultats illustrés sur les figures suivantes :

Le phénol (les figures 55, 56,57) ; le Rouge Bimacide (les figures 58, 59, 60) ; le Bleu Bimacide (les figures 61, 62, 63) ; le Jaune Dianix (les figures 64, 65, 66) ; le Bleu Dianix (les figures 67, 68, 69) et le Méthonate (les figures 70, 71, 72).

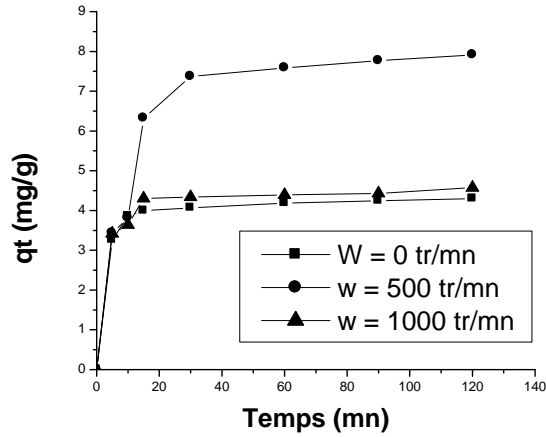


Figure 55 : Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Phénol sur la bentonite.

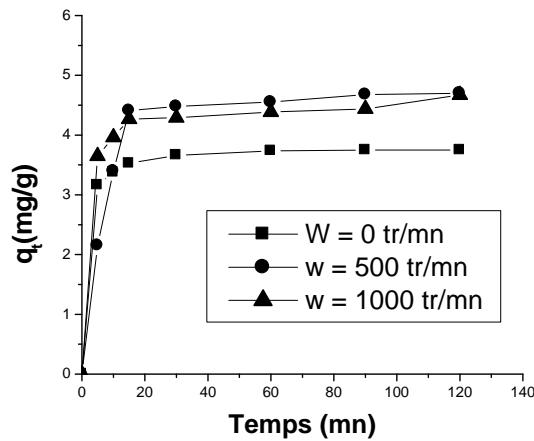


Figure 56 : Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Phénol sur le kaolin.

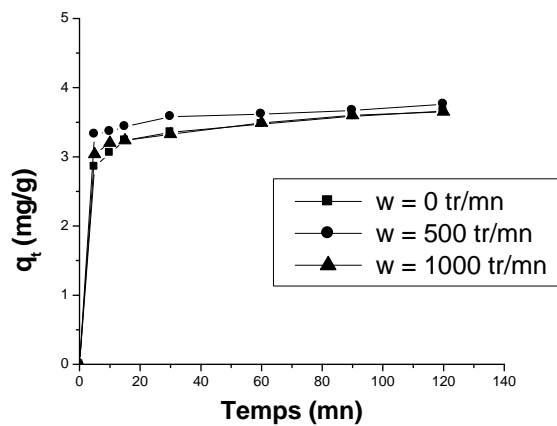


Figure 57 : Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Phénol sur le feldspath.

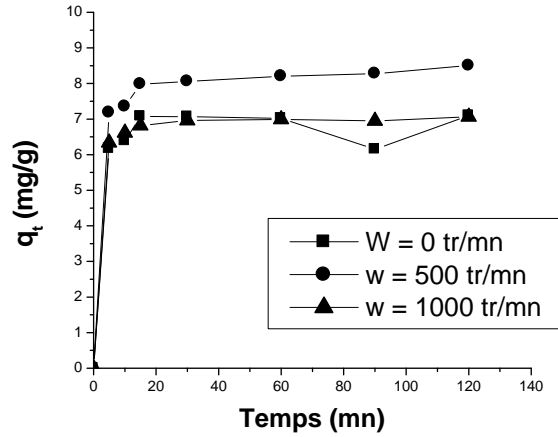


Figure 58 : Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Rouge Bimacide sur la bentonite.

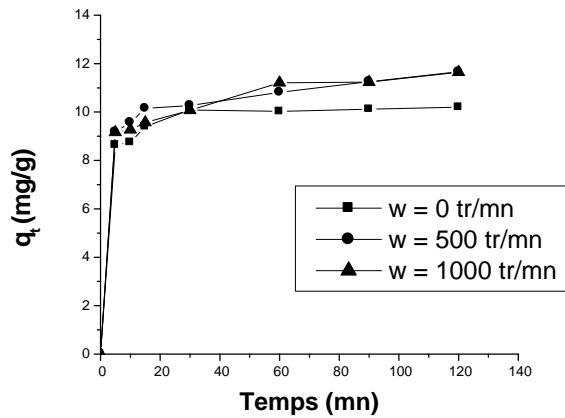


Figure 59 : Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Rouge Bimacide sur le kaolin.

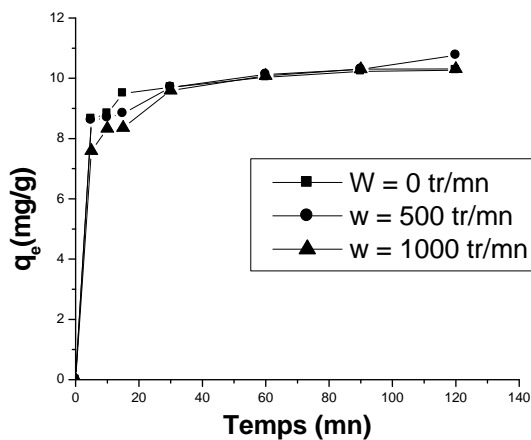


Figure 60 : Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Rouge Bimacide sur le feldspath.

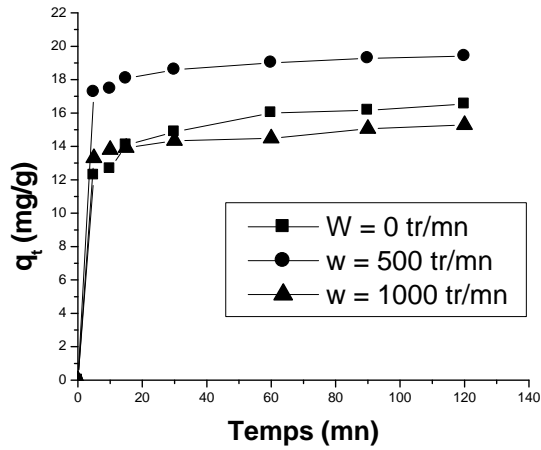


Figure 61 : Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Bleu Bimacide sur la bentonite.

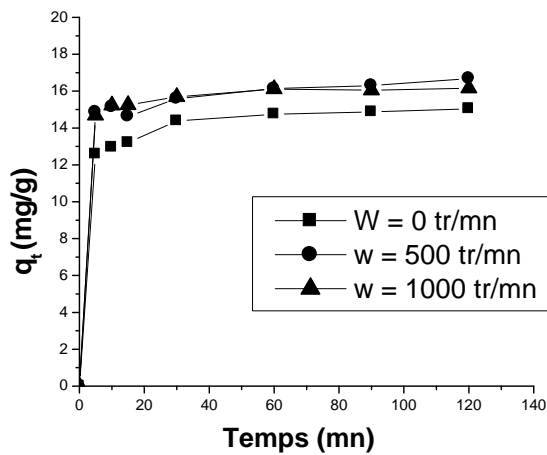


Figure 62 : Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Bleu Bimacide sur le kaolin.

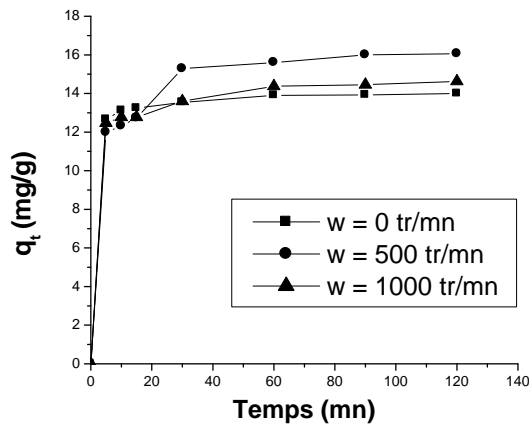


Figure 63 : Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Bleu Bimacide sur le feldspath.

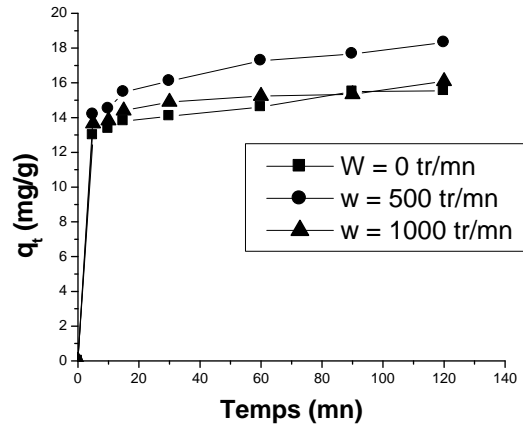


Figure 64 : Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Jaune Dianix sur la bentonite.

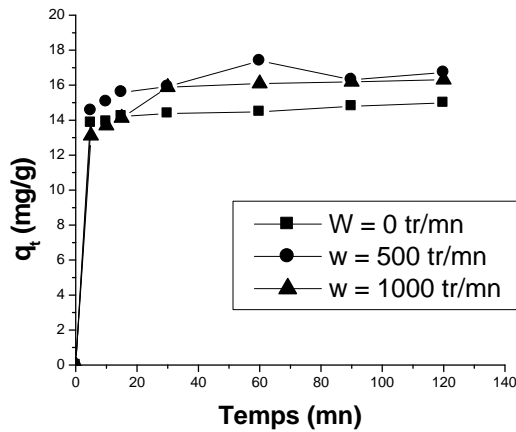


Figure 65 : Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Jaune Dianix sur le kaolin.

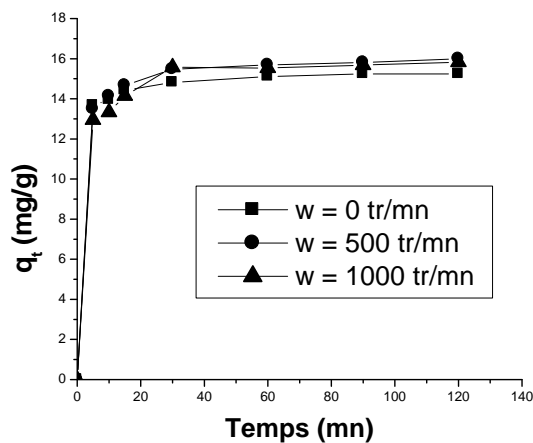


Figure 66 : Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Jaune Dianix sur le feldspath.

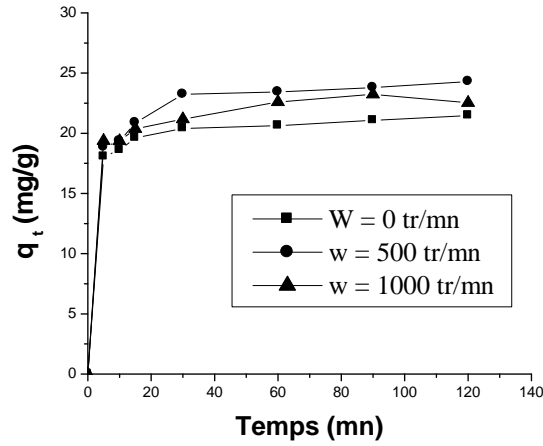


Figure 67 : Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Bleu Dianix sur la bentonite.

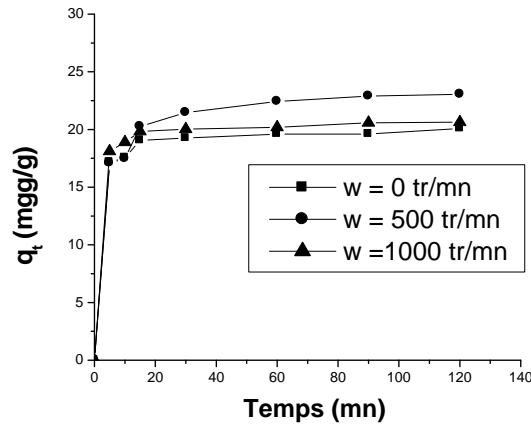


Figure 68 : Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Bleu Dianix sur le kaolin.

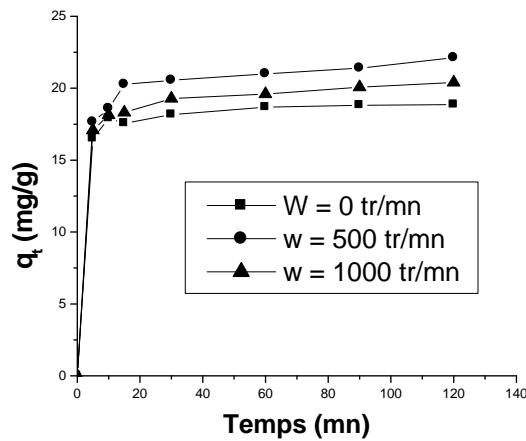


Figure 69 : Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Bleu Dianix sur le feldspath.

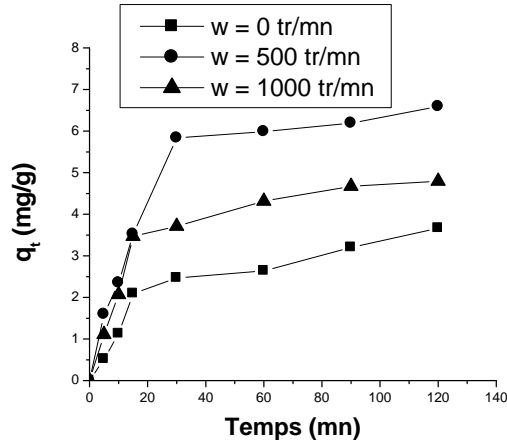


Figure 70 : Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Méthonate sur la bentonite.

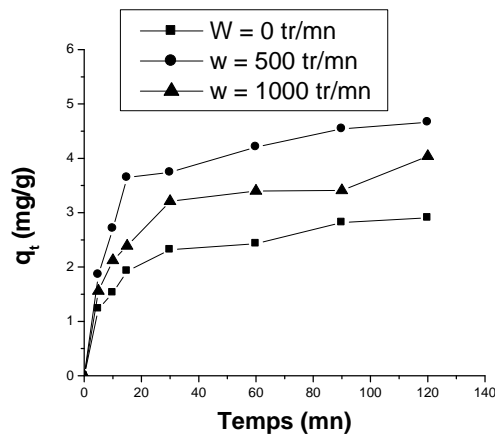


Figure 71 : Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Méthonate sur le kaolin.

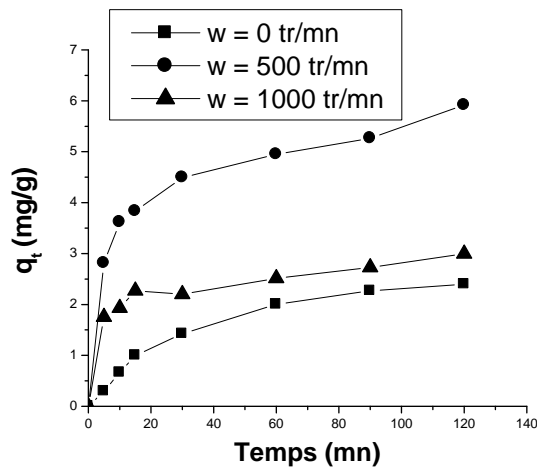


Figure 72 : Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Méthonate sur le feldspath.

Nous observons que la plus grande capacité d'adsorption des adsorbats à l'équilibre est obtenue avec une vitesse d'agitation de 500 trs/min, qui assure une bonne diffusion des adsorbats vers les argiles. Dans le cas des vitesses d'agitation élevées, nous remarquons une diminution de la capacité d'adsorption des adsorbats. Alors que, pour l'absence de vitesse d'agitation, nous constatons une diminution très significative de la capacité d'adsorption des adsorbats [77, 78].

IV. DETERMINATION DES PARAMETRES THERMODYNAMIQUES D'ADSORPTION DES ADSORBATS SUR LES ARGILES

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique [79] qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

La chaleur d'adsorption ΔH est donnée par la relation de Gibbs-Helmholtz [80, 81] :

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

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

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

Avec:

$$K_c = \frac{C_e}{(C_0 - C_e)}$$

Où :

K_c : Constante d'équilibre

ΔG : l'enthalpie libre (joule/mole)

ΔH : L'enthalpie (joule/mole)

ΔS : L'entropie (joule/mole.K)

T : Température absolue (K)

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat

R : constante des gaz parfaits (8.314 Joule/mole K)

Les chaleurs d'adsorption ΔH et les entropies ΔS des adsorbats sur les argiles sont déterminées graphiquement en portant $\ln K_c$ en fonction de l'inverse de la température du milieu en degré kelvin.

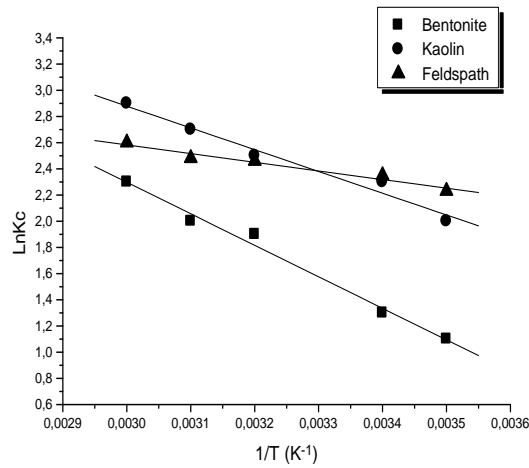


Figure 73 : Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Phénol sur les argiles.

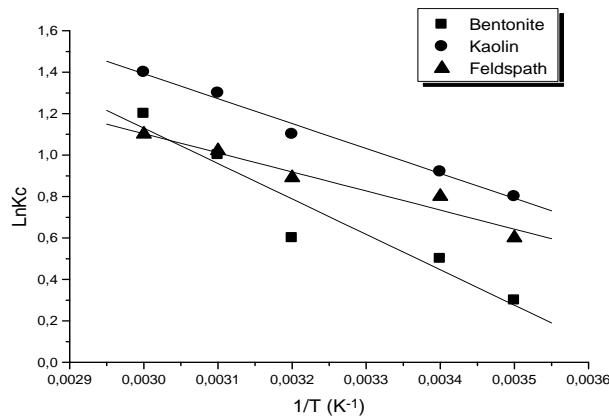


Figure 74 : Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Rouge Bimacide sur les argiles.

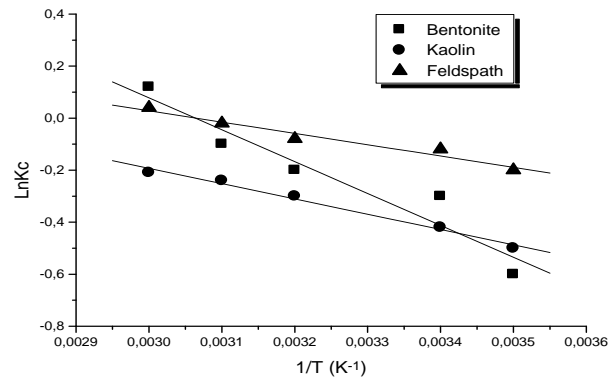


Figure 75 : Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Bleu Bimacide sur les argiles.

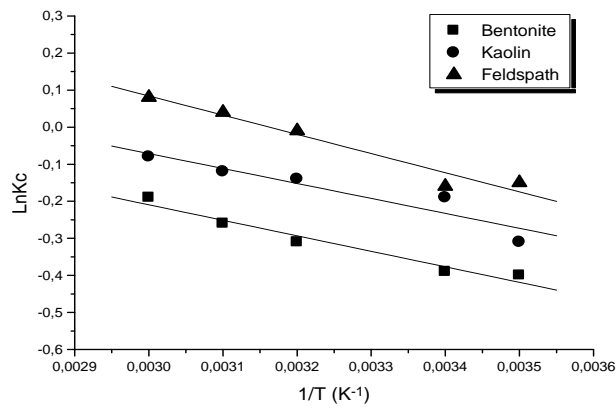


Figure 76 : Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Jaune Dianix sur les argiles.

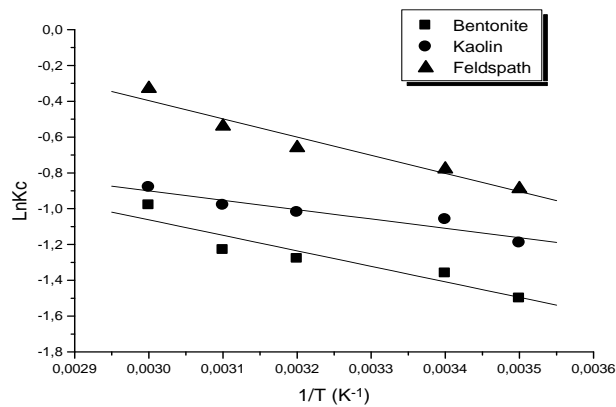


Figure 77 : Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Bleu Dianix sur les argiles.

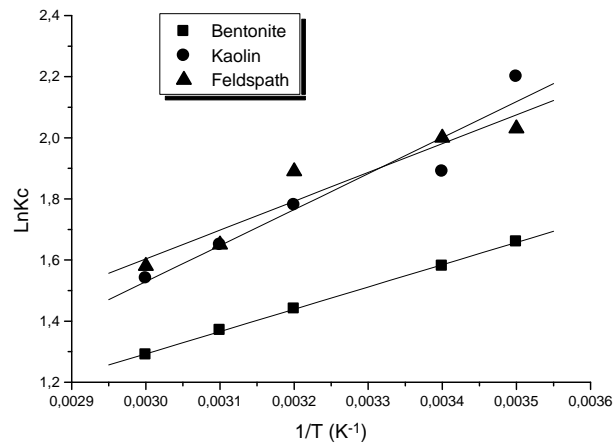


Figure 78 : Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Méthonate sur les argiles.

D'après les figures 73, 74, 75, 76 et 77, 78 nous avons obtenu des droites avec de bons coefficients de corrélations, ce qui nous permet de calculer ΔH et ΔS d'adsorption des adsorbats sur les argiles.

Les résultats des paramètres thermodynamiques sont regroupés dans le tableau 15.

Tableau 15 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption des adsorbats sur les argiles.

Adsorbants	Adsorbats	ΔH (kJ/mole)	ΔS (J/Kmole)	R^2
Bentonite	Phénol	-20	79.07	0.994
	Rouge Bimacide	-14.20	51.96	0.967
	Bleu Bimacide	-10.18	31.18	0.958
	Jaune Dianix	-3.47	8.65	0.974
	Bleu Dianix	-7.19	12.72	0.983
	Méthonate	-.6.06	7.40	0.999
Kaolin	Phénol	-13.81	63.85	0.987
	Rouge Bimacide	-9.99	41.49	0.992
	Bleu Bimacide	-4.88	13.05	0.993
	Jaune Dianix	-3.35	9.39	0.943
	Bleu dianix	-4.33	5.49	0.992
	Méthonate	-9.81	16.63	0.981
Feldspath	Phénol	-5.49	37.91	0.979
	Rouge bémacide	-7.64	32.09	0.976
	Bleu bémacide	-3.61	11.06	0.972
	Jaune dianix	-4.29	13.35	0.975
	Bleu dianix	-8.45	22.03	0.987
	Méthonate	-7.82	10.14	0.994

D'après le tableau 15, les valeurs négatives de ΔH confirment que l'adsorption des adsorbats sur les argiles est un processus exothermique. Les valeurs faibles de cette chaleur (< de 40 KJoule/mole) montrent qu'il s'agit d'une adsorption physique.

La valeur positive de l'entropie montre que l'adsorption des adsorbats sur les argiles est accompagnée par un désordre du milieu.

Tableau 16 : Valeurs de l'enthalpie libre de l'adsorption des adsorbats sur les argiles.

Adsorbats	Adsorbants	ΔG	ΔG
		(kJ/mol) à 10°C	(kJ/mol) à 50°C
Phénol	Bentonite	-42.37	-45.53
	Kaolin	-31.87	-34.43
	Feldspath	-65.62	-67.14
Rouge Bimacide	Bentonite	-28.90	-30.98
	Kaolin	-21.73	-23.39
	Feldspath	-16.72	-18
Bleu Bimacide	Bentonite	-18.69	-20.25
	Kaolin	-8.57	-9.09
	Feldspath	-6.73	-7.18
Jaune Dianix	Bentonite	-5.91	-6.26
	Kaolin	-6	-6.38
	Feldspath	-8.06	-8.60
Bleu Dianix	Bentonite	-10.78	-11.29
	Kaolin	-5.88	-6.10
	Feldspath	-14.68	-15.56
Méthionate	Bentonite	-8.15	-8.45
	Kaolin	-14.51	-15.18
	Feldspath	-10.68	-11.09

Les valeurs négatives de l'enthalpie libre ΔG données sur le tableau 16, montrent que le processus d'adsorption des adsorbats sur les argiles est un processus spontané

V.DETERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE D'ADSORPTION DES ADSORBATS SUR LES ARGILES

Plusieurs modèles cinétiques peuvent être utilisés afin d'exprimer les constantes de vitesse de l'adsorption des solutés sur les solides.

La constante de vitesse d'adsorption est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen [82] et développée par Ho [83]. Ce modèle mathématique a été choisi d'une part pour sa simplicité et d'autre part par son application dans le domaine d'adsorption des composés organiques sur les différents adsorbants.

Pour le premier ordre : la constante de vitesse d'adsorption k_v est donnée par la relation suivante :

$$\log \frac{(q_e - q_t)}{q_e} = -\frac{K_v t}{2,3}$$

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{2K'q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

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

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt$$

Avec :

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

q_t : Quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant au temps t (mg/g)

t : Temps de contact (min)

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

K' : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre
(g.min/mg).

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

Les constantes de vitesse d'adsorption des adsorbats sur les argiles pour le premier ordre, le pseudo second ordre et second ordre sont déterminés graphiquement en portant : $\log \frac{(q_e - q_t)}{q_e}$ en fonction du temps pour la détermination de k_v , pour le premier ordre ; $\frac{t}{q_t}$ en fonction du temps pour la détermination de K' , pour le pseudo second ordre ; $\frac{1}{(q_e - q_t)}$ en fonction du temps pour la détermination de k , pour le second ordre.

Pour chaque couple adsorbat argile, nous avons calculé les constantes de vitesse pour le premier, pseudo second ordre et le second ordre à partir des droites obtenues.

Les résultats ainsi obtenus sont représentés sur les figures 79 jusqu'à 84 et le Tableau 17 pour le premier ordre, les figures 84 jusqu'à 89 et le tableau 18 pour le pseudo second ordre, les figures 90 jusqu'à 94 et le tableau 19 pour le second ordre.

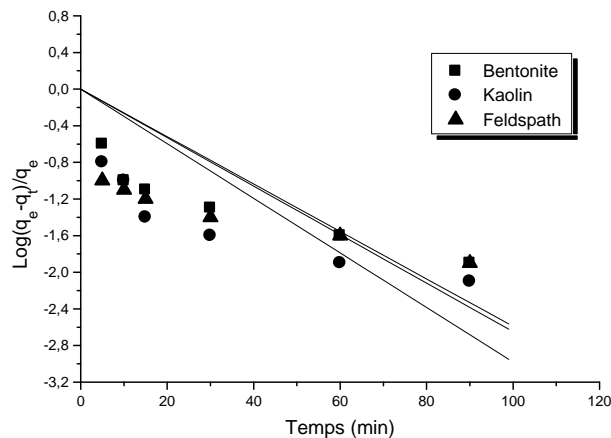


Figure 79 : Détermination des constantes de vitesse du premier ordre d'adsorption du phénol sur les argiles.

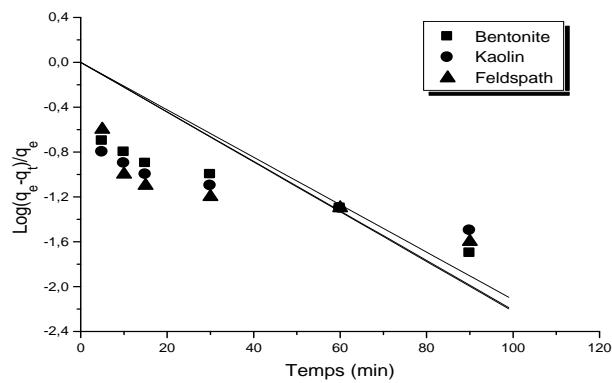


Figure 80 : Détermination des constantes de vitesse du premier ordre d'adsorption du Rouge Bimacide sur les argiles.

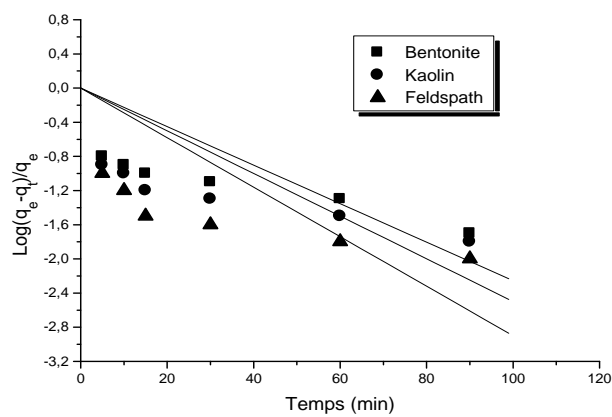


Figure 81 : Détermination des constantes de vitesse du premier ordre d'adsorption du Bleu Bimacide sur les argiles.

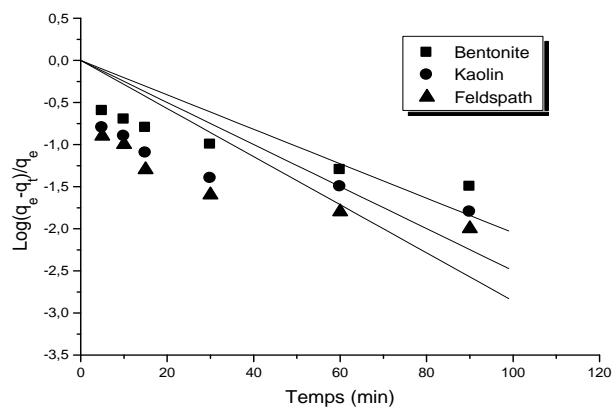


Figure 82 : Détermination des constantes de vitesse du premier ordre d'adsorption du Jaune Dianix sur les argiles.

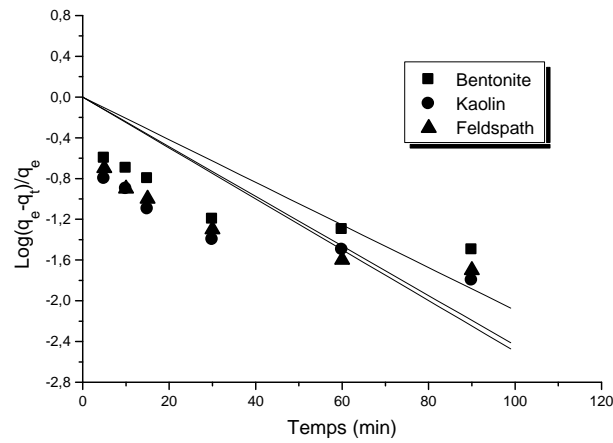


Figure 83 : Détermination des constantes de vitesse du premier ordre d'adsorption du Bleu Dianix sur les argiles.

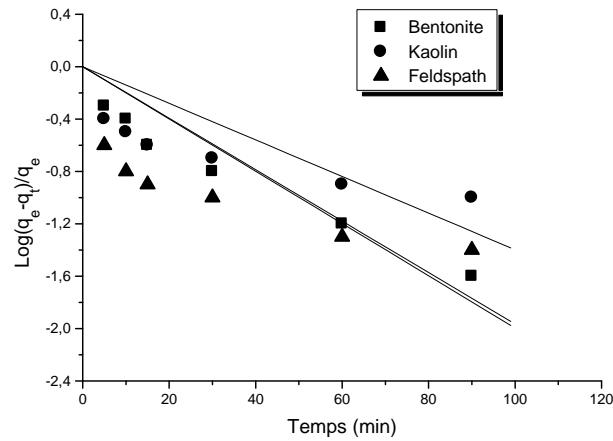


Figure 84 : Détermination des constantes de vitesse du premier ordre d'adsorption du Méthonate sur les argiles.

Tableau 17 : Constantes de vitesse du premier ordre.

Adsorbats	Adsorbants	$K_v(mn^{-1})$	R^2
Phénol	Bentonite	0.034	0.975
	Kaolin	0.038	0.965
	feldspath	0.041	0.941
Rouge Bimacide	Bentonite	0.039	0.985
	Kaolin	0.045	0.974
	feldspath	0.046	0.935
Bleu Bimacide	Bentonite	0.023	0.924
	Kaolin	0.019	0.965
	feldspath	0.017	0.912

Jaune Dianix	Bentonite	0.033	0.964
	Kaolin	0.036	0.978
	feldspath	0.045	0.991
Bleu Dianix	Bentonite	0.028	0.984
	Kaolin	0.025	0.974
	feldspath	0.021	0.963
Méthonate	Bentonite	0.025	0.942
	Kaolin	0.029	0.965
	feldspath	0.034	0.984

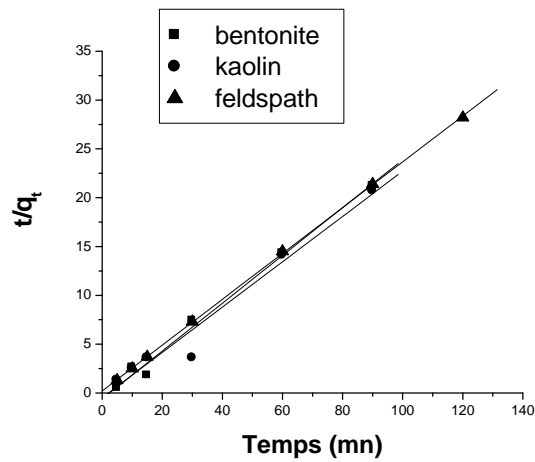


Figure 85 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption du phénol sur les argiles.

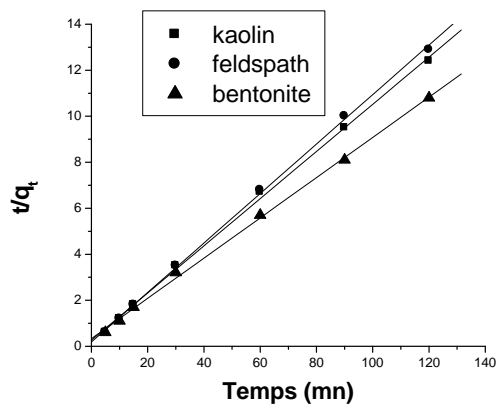


Figure 86 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption du Rouge Bimacide sur les argiles.

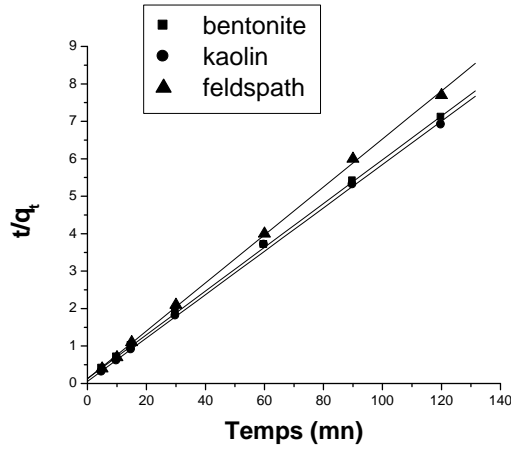


Figure 87 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption du Bleu Bimacide sur les argiles.

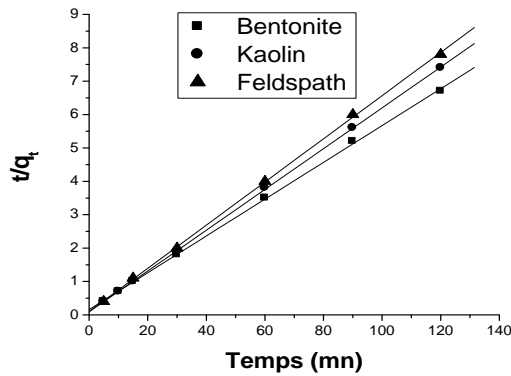


Figure 88 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption du Jaune Dianix sur les argiles.

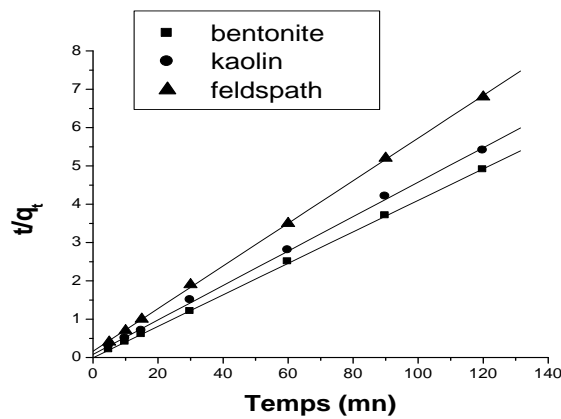


Figure 89 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption du Bleu Dianix sur les argiles.

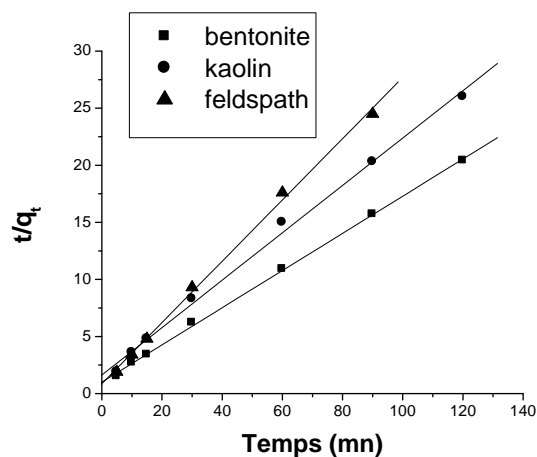


Figure 90 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption du Méthonate sur les argiles.

Tableau 18 : Constantes des vitesses du pseudo second ordre.

Adsorbats	Adsorbants	q_e (mg/g)	K' ($\text{min}^{-1} \cdot \text{g}/\text{mg}$)	R^2
Phénol	Bentonite	7.08	0.006	0.994
	Kaolin	3.39	0.008	0.996
	Feldspath	5.13	0.004	0.997
Rouge Bimacide	Bentonite	12.12	0.008	0.998
	Kaolin	10.24	0.007	0.991
	Feldspath	9.33	0.003	0.995
Bleu Bimacide	Bentonite	15.17	0.009	0.994
	Kaolin	18.79	0.011	0.996
	Feldspath	13.25	0.013	0.989
Jaune Dianix	Bentonite	15.33	0.008	0.991
	Kaolin	16.08	0.005	0.990
	Feldspath	17.06	0.007	0.992
Bleu Dianix	Bentonite	26.19	0.013	0.999
	Kaolin	24.15	0.017	0.998
	Feldspath	13.89	0.019	0.995
Méthonate	Bentonite	3.36	0.003	0.996
	Kaolin	5.04	0.002	0.992
	Feldspath	4.41	0.004	0.991

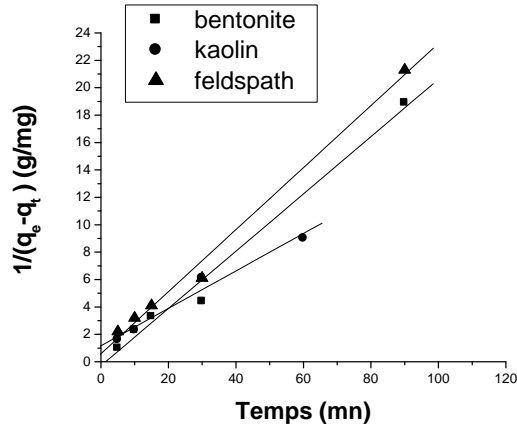


Figure 91 : Détermination des constantes de vitesse du second ordre d'adsorption du phénol sur les argiles.

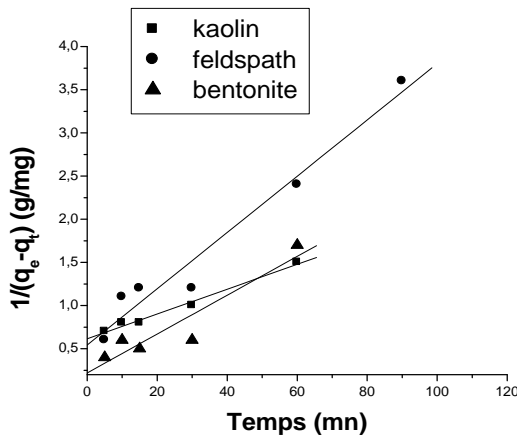


Figure 92 : Détermination des constantes de vitesse du second ordre d'adsorption du Rouge Bimacide sur les argiles.

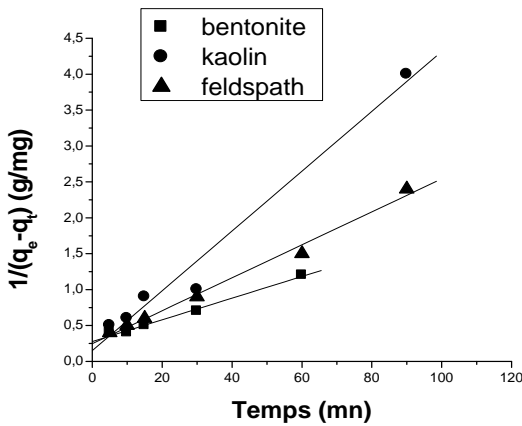


Figure 93 : Détermination des constantes de vitesse du second ordre d'adsorption du Bleu Bimacide sur les argiles.

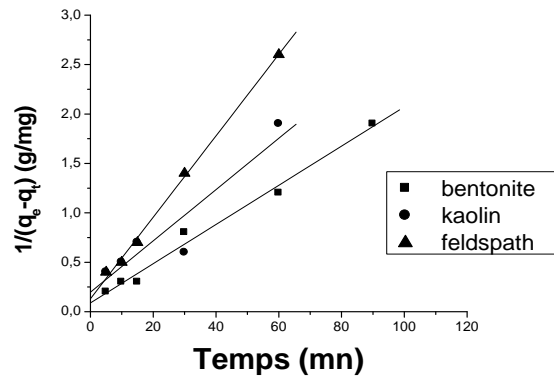


Figure 94 : Détermination des constantes de vitesse du second ordre d'adsorption du Jaune Dianix sur les argiles.

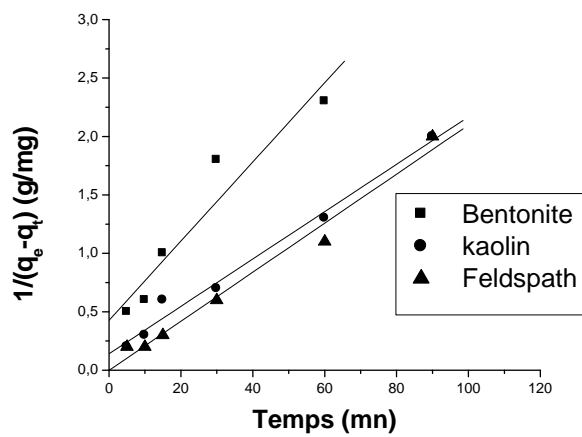


Figure95 : Détermination des constantes de vitesse du second ordre d'adsorption du Bleu Dianix sur les argiles.

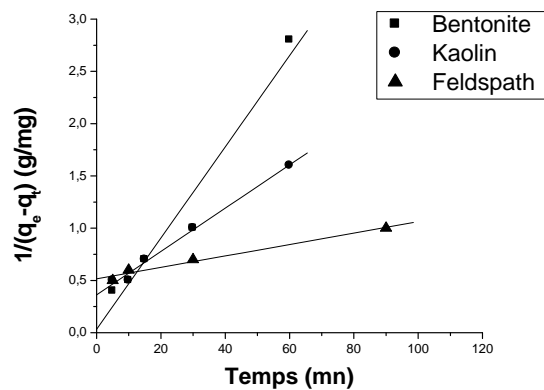


Figure 96 : Détermination des constantes de vitesse du second ordre d'adsorption du Méthonate sur les argiles.

Tableau 19: Constantes des vitesses du second ordre.

Adsorbats	Adsorbants	q_e (mg/g)	K ($\text{min}^{-1} \cdot \text{g/mg}$)	R^2
Phénol	Bentonite	10.14	0.02	0.827
	Kaolin	8.45	0.026	0.864
	Feldspath	8.02	0.038	0.912
Rouge Bimacide	Bentonite	17.14	0.028	0.925
	Kaolin	6.06	0.015	0.915
	Feldspath	4.45	0.017	0.874
Bleu Bimacide	Bentonite	19.14	0.041	0.887
	Kaolin	12.14	0.036	0.854
	Feldspath	9.38	0.033	0.821
Jaune Dianix	Bentonite	11.08	0.014	0.866
	Kaolin	8.89	0.017	0.897
	Feldspath	11.13	0.012	0.911
Bleu Dianix	Bentonite	10.56	0.013	0.825
	Kaolin	13.48	0.019	0.792
	Feldspath	11.08	0.022	0.844
Méthonate	Bentonite	9.96	0.029	0.896
	Kaolin	10.65	0.032	0.825
	Feldspath	9.36	0.026	0.874

Tableau 20 : Comparaison de la quantité adsorbée des adsorbats à l'équilibre sur les argiles entre l'expérience et les modèles utilisés.

Adsorbant	Adsorbats	q_e exp (mg/g)	q_e cal (mg/g) pseudo second ordre	q_e cal (mg/g) second ordre
Phénol	Bentonite	6.63	7.08	10.14
	Kaolin	4.21	3.39	8.45
	feldspath	4.09	5.13	8.02
Rouge Bimacide	Bentonite	10.47	12.12	17.14
	Kaolin	8.97	10.24	6.06
	feldspath	8.89	9.33	4.45
Bleu Bimacide	Bentonite	16.10	15.17	19.14
	Kaolin	16.39	18.79	12.14
	feldspath	14.40	13.25	9.38
Jaune Dianix	Bentonite	17.09	15.33	11.08
	Kaolin	15.63	16.08	8.89
	feldspath	15.09	17.06	11.13
Bleu Dianix	Bentonite	24.22	26.19	10.56
	Kaolin	21.33	24.15	13.48
	feldspath	16.91	13.89	11.08
Méthonate	Bentonite	5.51	3.36	9.96
	Kaolin	4	5.04	10.65
	feldspath	3.40	4.41	9.36

D'après les résultats obtenus et indiqués sur le tableau 18, nous remarquons que le modèle de pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption des adsorbats sur les argiles et qui représente un bon coefficient de corrélation ($R^2 = 0.99$). De même et d'après les valeurs de q_e montrées sur le tableau 20, on remarque que cette valeur calculée par le modèle de pseudo second ordre est très proche de celle déterminée expérimentalement ce qui justifie encore que les cinétiques d'adsorption des adsorbats sur les argiles (bentonite, kaolin, feldspath) sont de pseudo second ordre.

VI. DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION D'ADSORPTION DES ADSORBATS SUR LES ARGILES.

VI.1 Modèles diffusionnels

Par analogie au phénomène d'adsorption liquide-solide, l'étude des cinétiques d'adsorption d'adsorbats sur des matériaux adsorbants permet de mettre en évidence l'intervention des mécanismes diffusionnels. En considérant une agitation suffisante et l'étape d'adsorption proprement dite comme quasi instantanée, les phases de diffusions externe et intraparticulaire constituent donc les étapes qui contrôlent cinétiquement l'adsorption.

Les différents modèles obtenus découlent de l'application des lois de Fick, avec des conditions aux limites qui dépendent des conditions opératoires choisies [84].

Les modèles établis respectivement par Sphan et Schlunder [85], pour la diffusion externe et Morris et Weber [86] et Urano Tachikawa [87] pour la diffusion intraparticulaire dans le but de sélectionner le ou les modèles les mieux adaptés aux mécanismes de diffusion intervenant dans l'adsorption des adsorbats sur les argiles utilisées.

Ces modèles ont été choisis pour différentes raisons : l'exploitation des résultats vise en particulier à déterminer la nature du mécanisme de diffusion limitant d'une part, et d'autre part, ils sont simples, ne demandant pas de temps de calcul important, et ont été appliqués à l'adsorption par de nombreux auteurs [88, 84, 89, 90].

a) Diffusion externe

D'après Sphan et Schlunder, dans le cas d'une diffusion externe, la variation de la concentration du soluté en phase aqueuse obéit à l'équation suivante :

$$dC_t/dt = \beta_L S (C_t - C_s)$$

Où S représente la surface spécifique de l'adsorbant et β_L le coefficient de transfert externe.

La concentration du soluté à la surface de l'adsorbant est considérée comme négligeable à l'instant $t = 0$ ($C_s \rightarrow 0$). Dans ces conditions opératoires, pour $t \rightarrow 0$, $C_t \rightarrow C_0$. L'équation précédente peut être réduite, pour les premiers temps de contact, à :

$$dC_t/dt = \beta_L S C_0$$

Le coefficient de vitesse de diffusion $\beta_L S$ peut donc être obtenu par détermination de la pente à l'origine de la courbe C_t/C_0 en fonction du temps.

Les figures 97 jusqu'à 102, montrent la linéarisation de la courbe C_t/C_0 en fonction du temps qui permet de calculer le coefficient de diffusion externe. Nous remarquons sur ces figures une baisse rapide du rapport de la concentration, et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est plus court. La détermination des coefficients de diffusion externe est une opération délicate dans plusieurs cas parce qu'est déterminé dans un intervalle de temps très court. Les valeurs de coefficient de diffusion dans plusieurs cas sont confirmées par les faibles valeurs du coefficient de corrélation (tableau 21).

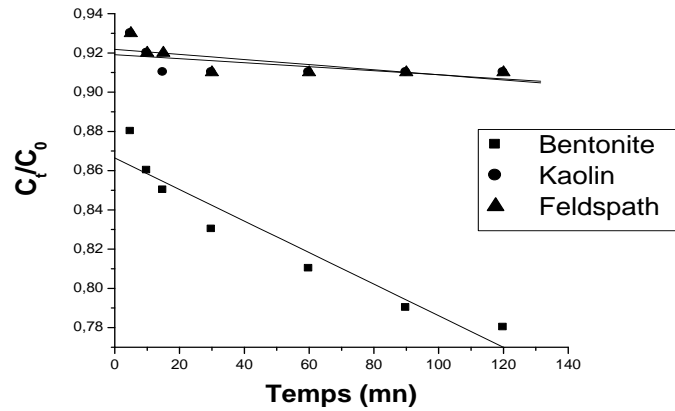


Figure 97 : Détermination des coefficients de la diffusion externe d'adsorption du phénol sur les argiles.

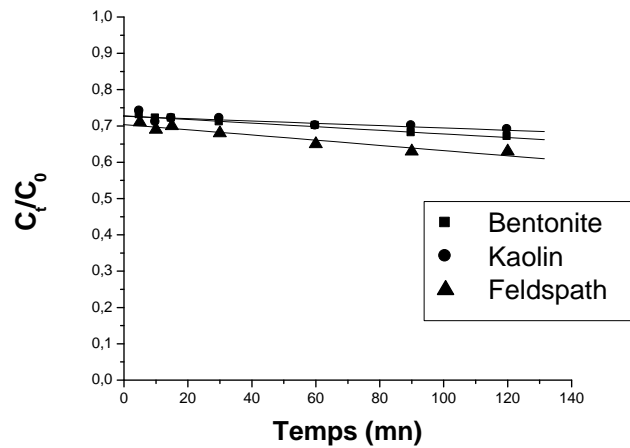


Figure 98 : Détermination des coefficients de la diffusion externe d'adsorption du Rouge Bimacide sur les argiles utilisées.

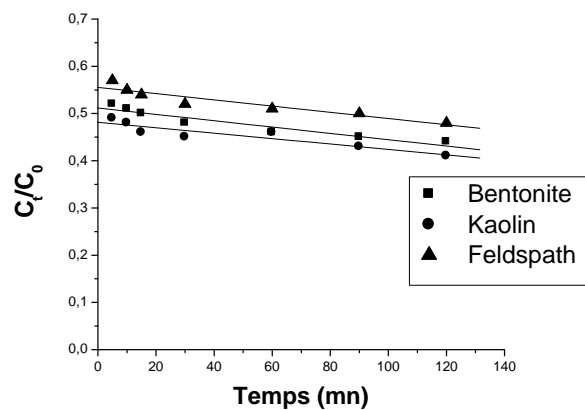


Figure 99 : Détermination des coefficients de la diffusion externe d'adsorption du Bleu Bimacide sur les argiles utilisées.

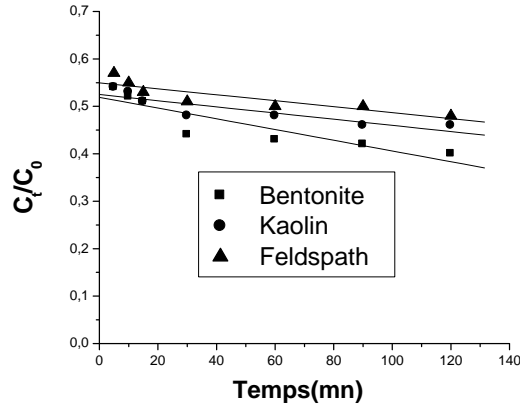


Figure 100 : Détermination des coefficients de la diffusion externe d'adsorption du Jaune Dianix sur les argiles utilisées.

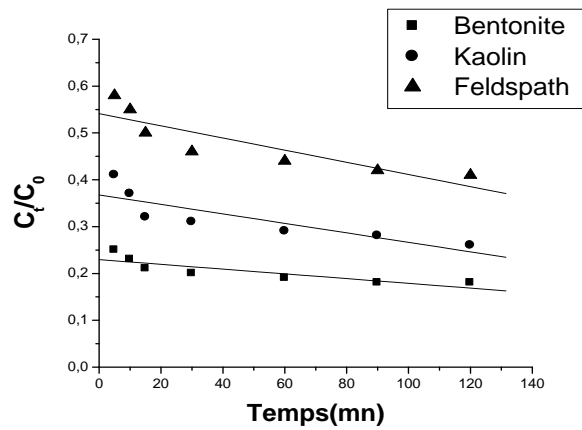


Figure 101 : Détermination des coefficients de la diffusion externe d'adsorption du Bleu Dianix sur les argiles utilisées.

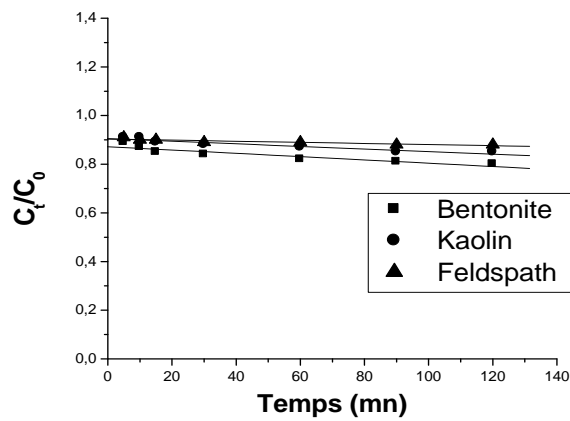


Figure 102 : Détermination des coefficients de la diffusion externe d'adsorption de Méthonate sur les argiles utilisées.

Tableau 21 : Valeurs des coefficients de diffusion externe.

Adsorbats	Adsorbants	β_{LS} (cm ⁻¹)	R ²
Phénol	Bentonite	0.013	0.865
	Kaolin	0.015	0.914
	Feldspath	0.018	0.885
Rouge Bimacide	Bentonite	0.021	0.902
	Kaolin	0.025	0.899
	Feldspath	0.016	0.954
Bleu Bimacide	Bentonite	0.008	0.932
	Kaolin	0.004	0.944
	Feldspath	0.006	0.954
Jaune Dianix	Bentonite	0.013	0.965
	Kaolin	0.017	0.915
	Feldspath	0.011	0.926
Bleu Dianix	Bentonite	0.014	0.947
	Kaolin	0.012	0.911
	Feldspath	0.011	0.905
Méthonate	Bentonite	0.006	0.933
	Kaolin	0.005	0.921
	Feldspath	0.007	0.899

VI.2 Diffusion intraparticulaire

Dans ce cas d'une diffusion intraparticulaire, Morris et Weber considèrent que l'évolution de la concentration du soluté dans la phase solide obéit à une loi en $t^{0.5}$:

$$q = k t^{0.5}$$

avec :

q : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g) au temps t,

t : temps (min),

k : coefficient de vitesse de diffusion intraparticulaire (mg.g⁻¹.min^{0.5}),

La détermination de la pente à l'origine de la courbe $q = f(t^{0.5})$ permettra ainsi d'avoir accès à la vitesse de diffusion intraparticulaire.

Urano Tachikawa prévoit dans son modèle de diffusion intraparticulaire, une variation linéaire de la fonction $f(q_t/q_e) = \text{Log}[1-(q_t/q_e)^2] = 4\Pi^2 D_i / 2.3d^2 t$

L'alignement des points représentatifs de la fonction permettra de conclure sur l'application du modèle aux résultats expérimentaux.

q_t : quantité de l'adsorbat au temps t (mg/g),

q_e : quantité de l'adsorbat à l'équilibre (mg/g),

d : diamètre moyen des particules d'adsorbant

D_i : coefficient de diffusion intraparticulaire ($\text{m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$)

Pour la diffusion intraparticulaire nous avons modélisé nos résultats expérimentaux avec deux modèles ceux de Morris et Weber (figure 103 à 108) et d'Urano et Tachikawa (figure 109 à 113).

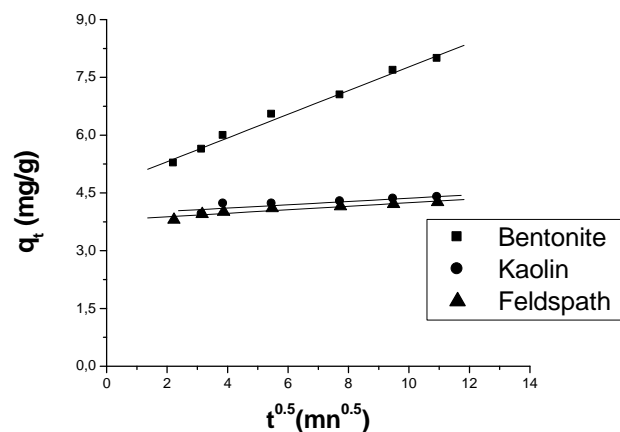


Figure 103 : Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du phénol sur les argiles utilisées selon le modèle de Morris et Weber.

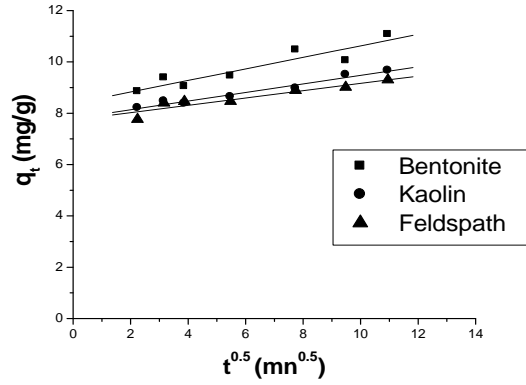


Figure 104 : Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Rouge Bimacide sur les argiles utilisées selon le modèle de Morris et Weber.

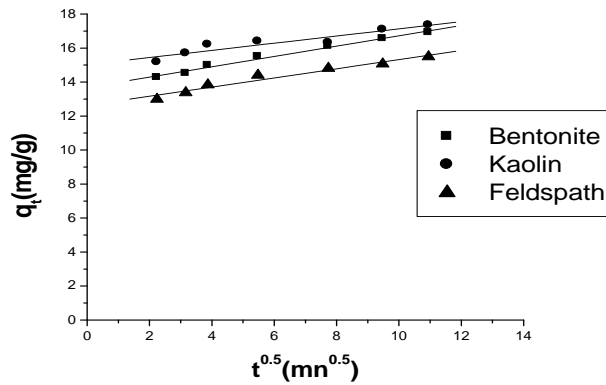


Figure 105 : Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Bleu Bimacide sur les argiles utilisées selon le modèle de Morris et Weber.

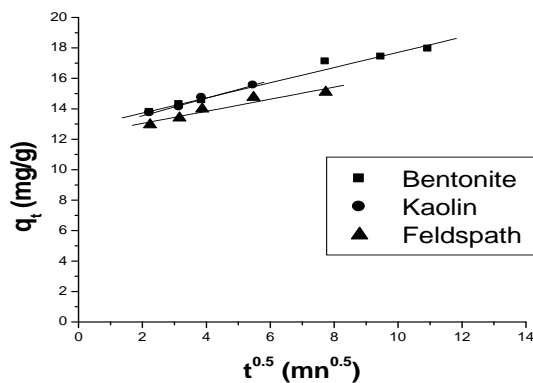


Figure 106 : Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Jaune Dianix sur les argiles utilisées selon le modèle de Morris et Weber.

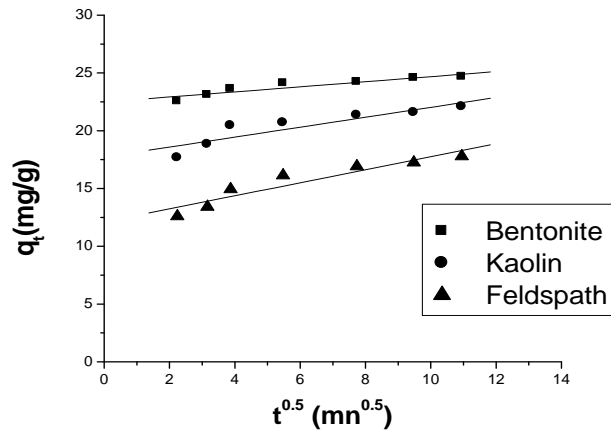


Figure 107 : Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Bleu Dianix sur les argiles utilisées selon le modèle de Morris et Weber.

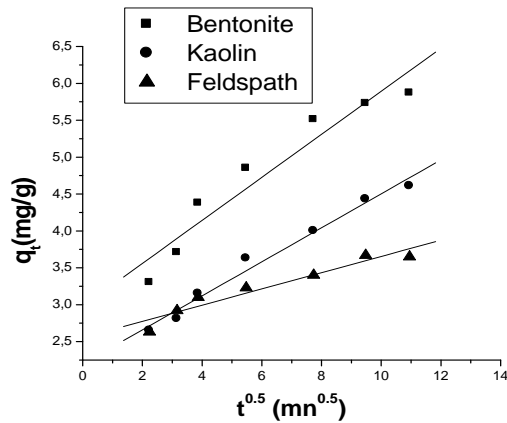
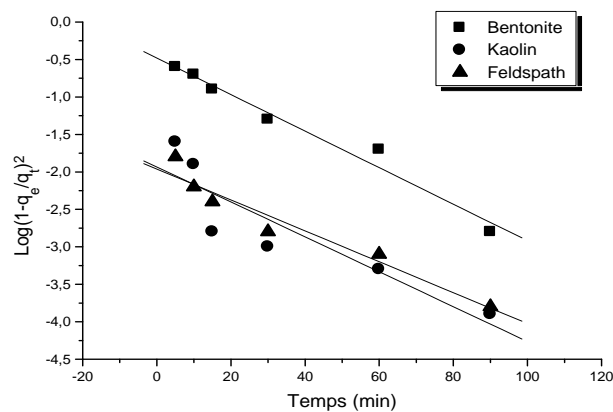


Figure 108 : Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Méthonate sur les argiles utilisées selon le modèle de Morris et Weber.

Tableau 22 : Valeurs des coefficients de la diffusion intra particulaire selon le modèle de Morris et Weber.

Adsorbats	Adsorbants	K (mg ⁻¹ .min ^{0.5})	R ²
Phénol	Bentonite	0.295	0.981
	Kaolin	0.325	0.990
	Feldspath	0.418	0.992
Rouge Bimacide	Bentonite	0.321	0.990
	Kaolin	0.387	0.997
	Feldspath	0.287	0.995
Bleu Bimacide	Bentonite	0.512	0.984
	Kaolin	0.327	0.988
	Feldspath	0.345	0.993
Jaune Dianix	Bentonite	0.397	0.997
	Kaolin	0.372	0.993
	Feldspath	0.430	0.992
Bleu Dianix	Bentonite	0.478	0.986
	Kaolin	0.437	0.991
	Feldspath	0.374	0.993
Méthonate	Bentonite	0.119	0.996
	Kaolin	0.208	0.991
	Feldspath	0.165	0.993

**Figure 109** : Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du phénol sur les argiles utilisées selon le modèle d'Urano et Tachikawa.

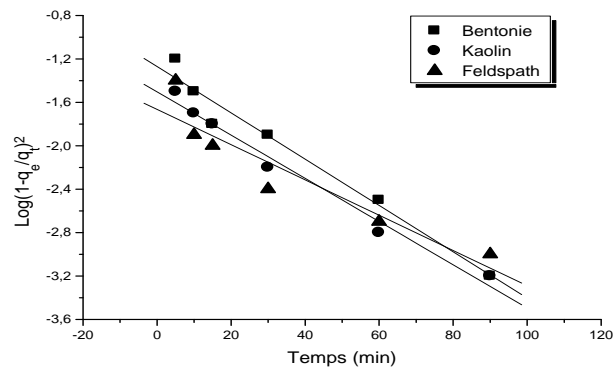


Figure 110 : Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Rouge Bimacide sur les argiles utilisées selon le modèle d'Urano et Tachikawa.

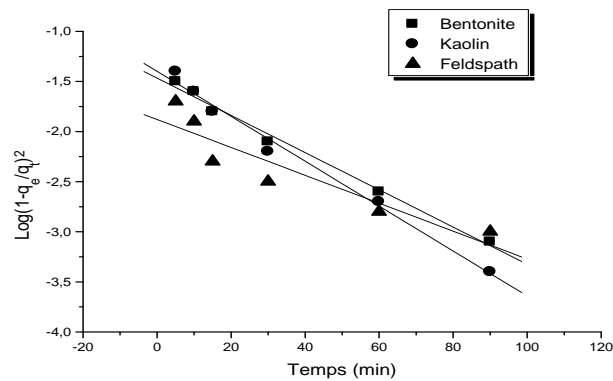


Figure 111 : Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Bleu Bimacide sur les argiles utilisées selon le modèle d'Urano et Tachikawa.

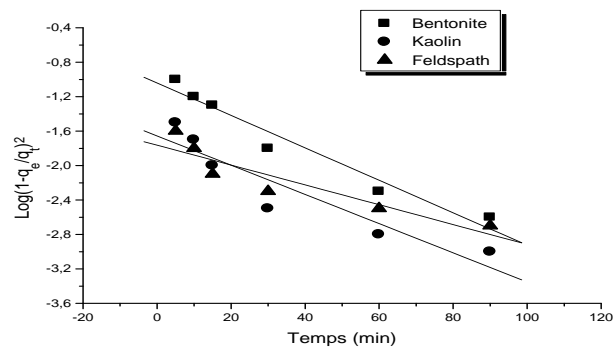


Figure 112 : Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Jaune Dianix sur les argiles utilisées selon le modèle d'Urano et Tachikawa.

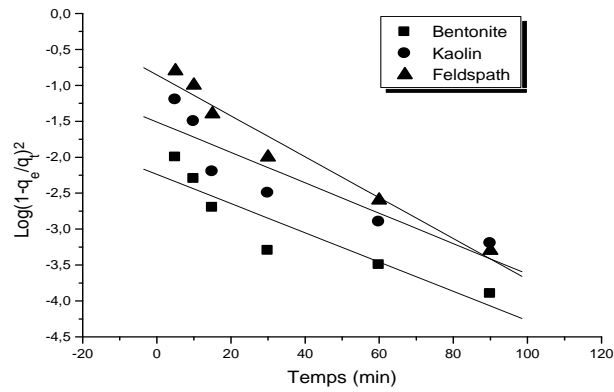


Figure 113 : Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Bleu Dianix sur les argiles utilisées selon le modèle d'Urano et Tachikawa.

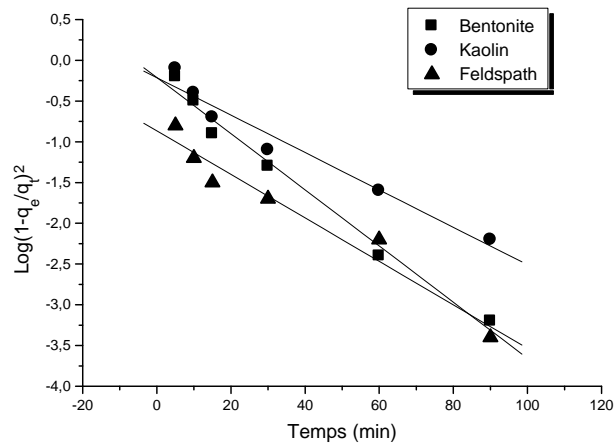


Figure 114 : Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Méthonate sur les argiles utilisées selon le modèle d'Urano et Tachikawa.

Tableau 23 : Valeurs des coefficients de la diffusion intra particulaire selon le modèle d'Urano et Tachikawa.

Adsorbant	Adsorbat	D_i ($m^2 \cdot min^{-1}$)	R^2
Phénol	Bentonite	0.0243	0.987
	Kaolin	0.0233	0.966
	Feldspath	0.0200	0.970
Rouge Bimacide	Bentonite	0.0213	0.984
	Kaolin	0.0199	0.991
	Feldspath	0.0162	0.974
Bleu Bimacide	Bentonite	0.0185	0.995
	Kaolin	0.0224	0.993
	Feldspath	0.0139	0.983
Jaune Dianix	Bentonite	0.0188	0.977
	Kaolin	0.0169	0.985
	Feldspath	0.0115	0.983
Bleu Dianix	Bentonite	0.0203	0.983
	Kaolin	0.0211	0.975
	Feldspath	0.0284	0.981
Méthonate	Bentonite	0.0344	0.992
	Kaolin	0.0229	0.980
	Feldspath	0.0267	0.977

D'après les coefficients de corrélations des deux modèles étudiés, on peut dire que l'étape de la diffusion intraparticulaire est l'étape limitante. Ce résultat suggère le transfert des adsorbats à travers la couche limite en solution vers l'espace interfoliaire constituant la structure des argiles utilisées est considéré comme une étape déterminante du phénomène d'adsorption.

CONCLUSION GENERALE



CONCLUSION GENERALE

D'un point de vue général, ce sujet se situe à l'intersection de trois disciplines : Chimie des matériaux (l'utilisation des argiles), génie des procédés (la mise en œuvre d'un procédé d'adsorption) et environnement (traitement des eaux).

Les résultats obtenus lors de cette étude à l'échelle laboratoire, confirment l'intérêt pratique et économique de l'utilisation des argiles dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les polluants.

La caractérisation physico-chimique de nos argiles a montré quelques différences caractéristiques concernant la granulométrie, la composition chimique, et la morphologie de surface.

Les résultats obtenus par la spectroscopie Infrarouge nous a permis de montrer les bandes d'adsorption caractéristiques des argiles (Bentonite, Kaolin et Feldspath) ainsi que le pesticide (Méthonate).

Les cinétiques d'adsorption des polluants sur la bentonite, le kaolin et le feldspath montrent que ces argiles sont de bons adsorbants des polluants en solution aqueuse. Ces cinétiques sont influencées par les paramètres étudiés : la température et la vitesse d'agitation.

Les cinétiques d'adsorption des polluants utilisés sur les différentes argiles, ont permis de sélectionner la bentonite comme meilleur adsorbant vis-à-vis des polluants étudiés.

Les cinétiques d'adsorption des adsorbats (phénol, colorants et pesticide) sur les argiles (Bentonite, Kaolin et Feldspath) sont de même ordre (pseudo second ordre).

L'adsorption des polluants sur ces argiles est un processus spontané et exothermique caractérisé par un désordre du milieu.

Les faibles valeurs de la chaleur d'adsorption confirment bien que les interactions des différentes argiles avec le phénol, colorant et Méthionate sont de nature physique en solution aqueuse et donc c'est une adsorption physique.

L'étude des mécanismes diffusionnels par l'intermédiaire de l'exploitation des données expérimentales de cinétique par les deux modèles de diffusion externe et intraparticulaire, a mis en évidence la prépondérance de la diffusion intraparticulaire.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES



- [1] Koulouchi salim (2007) « Etude expérimentale des mélanges sable-bentonite leur performance comme barrières de confinement dans CET » Thèse de doctorat de l'université Mentouri de Constantine-Algérie.
- [2] Pédro G. (1994). Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol. Edition Masson.
- [3] Michel D. (2003). Annuaire des minéraux du Canada.
- [4] Millot G. (1964). Géologie des argiles. Edition Masson,Paris.
- [5] Fabries J et Weisbord A. (1991). Détermination des minéraux des roches au microscope polarisant. Edition Lamarre.
- [6] Caillère S. (1982).Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature. Edition Masson.
- [7] Besson G. Decarreau A., Manceau A., Sanz J and Suquet H. (1990). Organisation interne du feuillet. Société française de minéralogie et de cristallographie, Paris.
- [8] Chambley H. (1989). Clay sedimentology. Edition Springer Verlag.
- [9] Sing K.S and Gregg J. (1982). Adsorption, surface area and porosity. Edition Academy Press, New York.
- [10] Didier G. (1972). Gonflement cristallin et macroscopique de bentonite. Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, France.
- [11] Besq A. (2000). Ecoulements laminaires de suspensions de bentonite industrielles. Caractérisation rhéométrique - Ecoulements en conduites axisymétriques. Applications aux activités du Génie Civil. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers France.
- [12] Jouenne C.A. (1964). Traité de céramique et matériaux minéraux Tome II. Edition Masson.

- [13] Abdelouhab C. (1987). Elimination sur quelques argiles bentonitiques algériennes de métaux lourds présents dans les eaux résiduaires industrielles cas du Cd (II) et Zn (II). Thèse de Magister, U.S.T.H.B, Alger, Algérie.
- [14] Didier G. (1972). Gonflement cristallin et macroscopique de bentonite. Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, France.
- [15] Mering J and Pedro G. (1969). Discussion à propos des critères de classification des phyllosilicates 2/1. Bulletin du groupe français des argiles, 21, 1-30.
- [16] Luckham, P. F and Rossi S. (1999). "Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions" Adv.Colloid Interface Sci. 82, 43-92.
- [17] Decarreau A. (1990). Matériaux argileux. Structures, propriétés et applications. La société française de minéralogie et de cristallographie, Paris.
- [18] Chen C.Y. Lan G.S. Tuan W.H. Ceram. Int, 26. (2000). Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina Journal of the European Ceramic Society.
- [19] Gaboriau H. (1991). Interstratifiés Smectite-Kaolinite. Relation entre la structure, la texture et les propriétés en fonderie. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans France.
- [20] Bich C. (2005). Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin ; Evolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique. Thèse de Doctorat, Université de Lyon, France.
- [21] Garcia C. et PARIGOT P. (1968). Boues de forage. Editions Technique, France.
- [22] Duval J. Mai (1993). 15 Bulletin de Géologie.
- [23] Perrin R, pierre S.J. (1999). "Chimie industrielle» 2^{eme} édition,).
- [24] Van der Zee F.P. (2002). "Anaerobic azo dye reduction". These doctorat, Wageningen University, the Netherlands,

- [25] Zille.A. (2005). "Laccase Reactions for Textile Applications ". These Doctorat, University do Minho Escola of Engenharia.
- [26] Bizani E, Fytianos KPoulios I, Tsiridis V (2006). "Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide", .Hazardous Materials 136, 85–94.
- [27] Zawlotzki guivarch. E. (2004). "Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro- Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques», thèse doctorat ; Université de Marne-La-Vallée.
- [28] Swamy.J (1998). "The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus trametes versicolor", these doctorat; University Kingston, Ontario, Canada March.
- [29] Crepy M.N (2004). "Dermatoses professionnelles aux colorants", Fiche d'allergologie- dermatologie professionnelle hôpital Cochin.
- [30] Marjorie. C. (1977). Chimie organique moderne. Editions Inter, Paris.
- [31] Rodier J. (1996). L'analyse de l'eau. Edition Dunod, Paris.
- [32] Degremont E.G. (1996). Polyamines adsorbées sur silice caractérisation physico-chimique : Application au traitement des eaux : Etude préliminaire. Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, France.
- [33] GILBIN.R (2001). Caractérisation de l'exposition des écosystèmes aquatiques à des produits phytosanitaires : spéciation, biodisponibilité et toxicité. Exemple du cuivre dans les eaux de ruissellement de parcelles viticoles (Roujan, Hérault, France). L'Université de Genève.
- [34] Goyer R.A and Lehlmen M.A (1977). Toxicology of trace éléments. Edition John Willey and Sons.
- [35] O.M.S. (1990). Normes internationales pour l'eau de boisson, Genève.
- [36] Décret exécutif n°93-160 du 10 Juillet (1993). Réglementant les rejets effluents liquides industriels.

- [37] Urban et Cook/EPA, Urban D. J. and Cook N. J. (1986). Standard evaluation procedure: ecological risk assessment. EPA 540/9-95-001. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D. C 120 p.
- [38] Rakitsky V. N. Koblyakov V. A., Turusov V. S., (2000). Nongenotoxic (Epigenetic) Carcinogens: Pesticides as an Example. A Critical Review. *Teratogenesis, Carcinogenesis, and Mutagenesis*, 20, 229-240.
- [39] McCarroll N. E. Protzel A. Ioannou Y. Stack H. F. Jackson M. A. Waters M. D. Dearfield K. L. (2002). A survey of EPA/OPP and open literature on selected pesticide chemicals III. Mutagenicity and carcinogenicity of benomyl and carbendazim. *Mutation Research*, 512, 1-35.
- [40] Pereg D. Robertson L. W. Gupta R. C. (2002). DNA adduction by polychlorinated biphenyls: adducts derived from hepatic microsomal activation and from synthetic metabolites. *Chemico- Biological Interactions*, 139, 129-144.
- [41] Sanderson J. T. Boerma J. Lansbergen G. W. A. van den Berg M., (2002). Induction and Inhibition of Aromatase (CYP19) Activity by Various Classes of Pesticides in H295R Human Adrenocortical Carcinoma Cells. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 182, 44-54.
- [42] Perera F. P. Rauh V. Whyatt R. M. Tang D. Tsai W. Y. Bernert J. T. Tu Y. H. Andrews H. Barr D. B. Camann D. E. Diaz D., Dietrich J. Reyes A. Kinney P. L. (2005). A Summary of Recent Findings on Birth Outcomes and Developmental Effects of Prenatal ETS, PAH, and Pesticide Exposures. *NeuroToxicology*, 26, 573-587.
- [43] Watanabe-Akanuma M. Ohta T. Sasaki Y. F. (2005). A novel genotoxic aspect of thiabendazole as a photomutagen in bacteria and cultured human cells. *Toxicology Letters*, 158, 3, 213-219.
- [44] Union Européenne, (2004). Pesticide residues, European commission,
- [45] FAO/OMS Commission du Codex Alimentarius, (2004).
- [46] Geahchan A., Abi Zeid Daou A., (1995). Répertoire des produits phytosanitaires, Beyrouth, Liban, 244 p.

- [47] IFEN (2000). Les pesticides dans les eaux. Bilan 1998-1999, IFEN (Institut Français de l'Environnement), Etudes et travaux n° 34.
- [48] Agritox. (2002). base de données toxicologiques sur les matières actives phytosanitaires.
- [49] Tomlin C. D. S. (1997). The pesticide manual: a world compendium, British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, 11ème édition.
- [50] Laffranque, J. P. Pollet, N. Garforth, B. (1993) *Phytoma*, 449, 49-51.
- [51] Chitoure S.E. (1981). "Chimie des surfaces introduction a la catalyse" ,2eme édition, "Chimie physique des phénomènes de surface".
- [52] Huchon R. (2006). "Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) application a la conception d'un photoréacteurs pilote". Thèse de doctorat; Université Claude Bernard – Lyon.
- [53] Slasli.M.A. (2002) . "Modélisation de l'adsorption par les charbons micro poreux : Approches théorique et expérimentale ". Thèse de doctorat ; Université de Neuchâtel.
- [54] Beckman-C, (1999). "La surface spécifique d'une poudre ou d'un solide et Caractérisation des Particules", Chitoure S.E. (1979). "Chimie physique des phénomènes de surface".
- [55] Guignard D. (1992). L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique. Edition Eyrolles, Paris.
- [56] Perche F. (2004). Adsorption de polycarboxylates et lignosulfonates sur poudre modèle et ciments. Thèse de Doctorat, Université de Lausanne, Belgique.
- [57] Brunauer S. Emmet P.H and Teller E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309-319.
- [58] Langmuir L (1918). The adsorption of gass, mica and platinumium. *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361-1403.

- [59] Freundlich H. (1926). Colloid and capillary chemistry. Methuen. London.
- [60] Ouahes R. (1990). Eléments de radiocristallographie. Edition Publisud, France.
- [61] Géotechnique. (1999). Essais de reconnaissance des sols. Bulletin de l'Association Française de Normalisation.
- [62] Chambley H. (1989). Clay sedimentology. Edition Springer Verlag.
- [63] Horn A. (1998). Spectroscopy for surface science. Edition John Wiley, New York.
- [64] Lecloux A. (1981). Catalysis science and technology. Edition Springer-Verlag, Berlin.
- [65] Le microscope électronique à balayage. Prospectus présenté par Taulemesse J.M. Ecole des Mines d'Alès.
- [66] Williams D.H and Fleming I. (1973). Spectroscopic method in organic chemistry. 2nd Edition John Wiley, New York.
- [67] Jozja N. Baillif P. Touray J.S. Pons C.H. Muller F. Burgevin C. (2003). Impacts « multi-échelle » d'un échange (Mg,Ca)-Pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite. Comptes Rendus Géoscience, 335, 729-736.
- [68] Güngör N and Karaoglan S. (2001). Interaction of polyacrylamide polymer with bentonite in aqueous systems. Materials Letters, 48, 168-175.
- [69] Krishna B.S. Murty D.S.R. Jai Prakash B.S. (2001). Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate. Applied Clay Science, 20, 65-71.
- [70] Robert D. Parra S. Pulgarin C. Krzton A. Weber J.V. (2000), Appl. Surf. Sci. 167 51-58.
- [71] Stafford U. Gray K.A. Kamat P.V. Catal J. (1997).. 167 25-32.

- [72] Monarrez I. M. (2004). Rétenion de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques. Thèse d'octorat, institue agronomique Paris – Grignon.
- [73] Bouziane.N. Élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. These de magister d'état, université mentouride constantine, Algérie.
- [74] Perche F. (2004). Adsorption de polycarboxylates et de lignosulfonates sur poudre modèle et ciment. Thèse de Doctorat, Université de Lausanne, Suisse.
- [75] HEMSAS .S. (2008). contribution a l'étude de la decoloration des eaux sur grignons d'olives valorisés. Etude dynamique. These de magister d'état, université M'HAMED BOUGARA Boumerdès. Algérie.
- [76] O. BAGHRICHE K. DJEBBAR T. SEHILI (2008). Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (vert de méthyle) sur du charbon actif en milieu aqueux. Thèse de Doctorat Université Mentouri Constantine, Algérie.
- [77] Gürses A. Dogar C. Yalcin M. Acikyildiz M. Bayrak R and Karaca S. (2006). The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *Journal of Hazardous Materials B13*, 217–228.
- [78] Bagane M et Guiza S. (2000). Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 25, 615-626.
- [79] Rytwo G and Ruiz-Hitzky E. (2003). Enthalpies of adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 71, 751-759.
- [80] Ramesh A. Lee D.J and Wong J.W. (2005). Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 291, 588–592.
- [81] Rattanaphani S. Chairat M. Bremner J.B and Rattanaphani V. (2007). An adsorption and thermodynamic study of lac dyeing on cotton pretreated with chitosan. *Dyes and Pigments*, 72, 88–96.

- [82] Lagergren S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Vetenskapsakad. Handbook*, 24, 1-39.
- [83] Ho Y.S. (1995). Adsorption of heavy metals from waste streams by peat. Thèse de Doctorat, Université de Birmingham, U.K.
- [84] Saucedo I. (1993) Adsorption de l'uranium et du vanadium sur chitosane et chitosane modifié. Thèse de Doctorat de l'Université de Provence Aix-Marseille I, France.
- [85] Sphan H and et Schlunder U. (1975)The scale-up of activated carbon columns for water purification based on results from batch tests. Theoretical and experimental determination of adsorption rates of single organic solutes in batch testes. *Chemical Engineering Science*, 30, 529-537.
- [86] Morris J.C and Weber W.J. (1962)Removal of biologically-resistant pollutants from waste waters by adsorption in : *Advances in water pollution research*. Pergamon Press, New York, 2, 231-366.
- [87] Urano K and Tachikawa H. (1991)Process development for removal and recovery of phosphorus from waste water by a new adsorbent. *Engineering Chemical Research*, 30, 1897-1899.
- [88] Boudrien N.(1997). Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycélienne. Thèse de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger.
- [89] Mc Kay G, Blair H.S and Gardner J. (1982) Adsorption of dyestuffs into chitine, external mass, transfert processes. *J. Applied. Polymer Science*, 27, 4251-4261.
- [90] Janson-Charrier M, Guibal E, Roussy J, Delanghe and Lecloirec P. (1996) Enhancement of metal ion sorption by chitosane, kinetics and equilibrium. *Water Research*, 30, 465-475.

ملخص

الأعمال المنجزة في هذه الأطروحة تكمن في تجريب ثلاثة أنواع من الصلصال : بنتونيت مغنية , كولين ميلة و فلدسبات قالمة , وهذا لأزالة الملوثات العضوية : فينول , الأصباغ (أحمر بيماسيد , أزرق بيماسيد, أصفر الديانيكس , أزرق الديانيكس) و المتونات (مبيد). تم تحديد البنتونيت كمادة طينية لها قدرة عالية في تثبيت الملوثات العضوية . هذه الدراسة تبعت بتأثير خصائص تجريبية (درجة الحموضة , درجة الحرارة و سرعة التحريك) على قوة امتصاص الصلصال ووجه لوجه مع الملوثات المستخدمة. و تخلص الدراسة مع النماذج الحركية , حرارية و انتشار . أظهرت النتائج المحصل عليها مخبريا أن الصلصال له القدرة على معالجة المياه الملوثة بالملوثات العضوية .

الكلمات المفتاحية: تثبيت , طين , بنتونيت , ملوثات عضوية , حركية

Résumé

Les travaux réalisés dans ce mémoire ont pour but de tester trois argiles : la bentonite de Maghnia, le kaolin de Mila et le feldspath de Guelma dans le cadre d'éliminer des polluants organiques : phénol, colorants (le Rouge Bimacide, le Bleu Bimacide, le Jaune Dianix, le Bleu Dianix) et le Methonate (pesticide). La bentonite est sélectionnée comme le matériau argileux qui présente une capacité élevée pour l'adsorption des polluants organiques utilisés. L'étude est suivie par l'influence des paramètres expérimentaux (pH, température et la vitesse d'agitation) sur le pouvoir adsorbants des argiles étudiées vis-à-vis des polluants utilisés. Notre travail est clôturé par des modélisations cinétiques, thermodynamiques et diffusionnels. Les résultats obtenus ont montré l'intérêt pratique de l'utilisation des argiles dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les polluants organiques.

Mots clés : adsorption, bentonite, Kaolin, Feldspath, polluant organique

Abstract

The purpose of the work completed in this memory is to test three clays: the bentonite of Maghnia, kaolin of Mila and the feldspar of Guelma within the framework to eliminate from the organic pollutants: phenol, dyes (the Bimacide Red, Bimacide Blue, the Dianix Yellow, Dianix Blue) and Methonate (pesticide). The bentonite is selected like the argillaceous material which has a capacity raised for the adsorption of the organic pollutants used. Study is followed by the influence of the experimental parameters (pH, temperature and stirring velocity) on the capacity adsorbents of the clays studied with respect to the pollutants used. This study is enclosed by kinetic, thermodynamic and diffusional modelings. The results obtained showed the practical interest of the use of clays in the field of the depollution of the water contaminated by the organic pollutants.

Key words: adsorption, clay, bentonite, organic, kinetic pollutant.