

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT

Présentée par FEDDAL Imène

Spécialité : Chimie
Option : Chimie physique appliquée
Intitulé

« CONTRIBUTION A L'ELIMINATION D'UN POLLUANT ORGANIQUE, EN MILIEU
HYDRIQUE : BLEU DE METHYLENE (BM), SUR DES MATERIAUX ARGILEUX
MODIFIES »

Soutenue le : 17 Novembre 2016

Devant le jury composé de :

<i>Président:</i>	<i>Mr. BENGHALEM Abdelrezak</i>	Professeur- Université D. Liabès, Sidi Bel Abbès
<i>Examineur :</i>	<i>Mr. BENHABIB Karim</i>	Professeur- Université de Picardie, France
<i>Examineur :</i>	<i>Mr. BENYOUCEF Abdelghani</i>	Professeur- Université M. Stambouli, Mascara
<i>Examinatrice :</i>	<i>Mme MIMANNE Goussem</i>	MCA- Université D. Liabès, Sidi Bel Abbès
<i>Examineur :</i>	<i>Mr ZEFHAF Abdelhafid</i>	MCA- Université M. Stambouli, Mascara

<i>Directrice de thèse :</i>	<i>Mme. TALEB Safia</i>	Professeur-Université D. Liabès, Sidi Bel Abbès
------------------------------	-------------------------	---

Résumé

Les effluents industriels issus des activités de textiles de la tannerie ou de l'imprimerie présentent souvent une charge polluante colorante importante difficilement biodégradable.

Le premier objectif des études présentées dans cette thèse est d'abord d'améliorer les propriétés de surface d'une bentonite algérienne naturelle suite aux traitements réalisés, traitement chimique et physique.

Les matériaux préparés (brute, sodée et calcinée), ont été caractérisés par DRX, BET, FTIR, CEC, détermination du pH. Le pontage a été réalisé par une solution de Titane au rapport $\text{HCl/Ti} = 2$ puis calcinée. Le second objectif de cette étude est l'application de ces matériaux dans l'élimination de colorant cationique Bleu de méthylène en solution aqueuse.

L'étude de l'adsorption consiste à étudier les effets de certains paramètres tel que : le temps de contact, la masse d'adsorbant le pH et la température. Ces expériences ont abouti au fait que les capacités d'adsorption des argiles traitées ont considérablement évalué de 33mg/g pour l'argile brute, 200mg/g pour l'argile pontée et 300mg/g pour l'argile sodée, l'augmentation de la température favorise l'adsorption du BM pour les différents types d'argiles, ainsi les valeurs positives de ΔH_{ads} montrent que les réactions sont endothermiques. L'étude de la cinétique d'adsorption montre que l'élimination du BM suit le modèle du pseudo second ordre avec une diffusion intraparticulaire.

Mots clés : Argile, Pontage, Adsorption, Colorants Industriels, Eaux usées.

Abstract

Industrial effluents from textile tanning or printing activities often have a high pollution load coloring readily biodegradable.

The objective of the studies presented in this thesis is first to improve the surface of natural Algerian bentonite properties achieved following the treatment, chemical and physical treatment.

The prepared materials (raw, sodium, calcined), were characterized by XRD, BET, FTIR, CEC, pH determination. The pillared clay was created by a Titanium solution with report $\text{HCl} / \text{Ti} = 2$ then calcined. The second objective of this study is the application of these materials in eliminating cationic dye Methylene Blue (BM: model of organic pollutant) in aqueous solution.

Various parameters influencing the adsorption were optimized, mainly solid-liquid contact time, mass of adsorbent, initial concentration of dye, pH of the solution and temperature. Results showed that the adsorption capacities of the treated clays have considerably changed: 33mg / g for the raw clay, 300mg / g for sodium clay and 200 mg / g for the pillared clay .Results deducted from the adsorption isotherms also showed that the retention follows the Langmuir model, the increased temperature promotes the adsorption of MB to the various types of clay, and positives values of ΔH_{ads} show that the reactions are endothermic. In addition, it was found that the kinetics were in the order of 2 and were limited by an intra-particle diffusion. Sodium clay and pillared clay were found to be a better adsorbent to remove methylene blue from industrial wastewater.

Keywords: Algerian montmorillonite clay, Adsorption, Dyes, Industrial wastewater, Kinetics.

تم تقييم إمكانات الامتزاز لطين طبيعي جزائري لملون صناعي هو ازرق المثل عن طريق تنشيطه كيميائيا و فيزيائيا و بواسطة مركب طبيعي لا عضوي لاستعماله في معالجة النفايات الصناعية من دباغة النسيج او انشطة الطباعة.

تتمثل المنهجية المدروسة في المذكرة التالية في تعديل الهيكل الطيني عن طريق إدراج بوليكاتيون معدني من التيتان داخل الطبقات الطينية . التحليل كشف عن زيادة المساحة السطحية (BET) و زيادة المسافة بين الطبقات (DRX) مما يزيد في امتزاز ازرق المثل . تأثير بعض المعايير كوقت الاتصال و درجة الحموضة و كتلة المادة و درجة الحرارة اثبتت ان درجة امتزاز الملون الصناعي تغيرت الى حد كبير من 33mg/g بالنسبة للطين النقي الى 300mg/g للطين المعالج كيميائيا و 200mg/g للطين المعالج بالتيتان

ايزوتارم امتزاز ازرق المثل من طرف الطين المنشط يتبع نموذج لونغمير,النموذج الحركي لامتزاز ازرق المثل يتبع pseudo second ordreالارتفاع في درجة الحرارة يزيد من امتزاز الملون الصناعي و علامات الاونتالبي الموجبة دلالة على ان الامتزاز ناشر للحرارة .

الكلمات المفتاحية : طين, تنشيط,امتزاز,ملون صناعي, ماء ملوث صناعيا.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier DIEU qui m'a donné la capacité et le courage d'achever ce travail, et qui m'a aidé à surmonter toutes les difficultés et les épreuves que j'ai pu rencontrer au cours de cette thèse.

Cette étude a été réalisée au sein du Laboratoire de Matériaux & Catalyse (LMC) de la faculté de sciences exactes de l'université Djilali Liabes de Sidi Bel Abbès. C'est avec une certaine émotion et beaucoup de sincérité que je voudrais remercier toutes les personnes ayant contribué à la réalisation de ce travail.

En premier Lieu, je tiens à exprimer toute ma reconnaissance et ma profonde gratitude à ma directrice de thèse, Madame Safia TALEB, professeur à l'université Djilali Liabes de Sidi Bel Abbès, de m'avoir accueillie dans son équipe. Je la remercie profondément d'avoir dirigé ce travail, pour sa patience, ses conseils, ses encouragements et sa disponibilité durant ces années de recherche. Mon profond respect, Merci.

Je remercie Monsieur Abderrazzak BENGHALEM, professeur à l'université Djilali Liabes de Sidi Bel Abbès d'avoir accepté de présider ce jury de thèse.

Je tiens à remercier Monsieur Abdelghani BENYOUCEF, professeur à l'université Mustapha Stambouli de Mascara d'avoir accepté d'examiner ce manuscrit.

Que Monsieur Hakim BENHABIB, professeur à l'université de Picardie France soit vivement remercié pour avoir accepté de siéger dans ce jury.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur Abdelhafid ZEHHAFF, Maître de conférences A à l'université de Mustapha Stambouli de Mascara, autant qu'examineur de cette thèse et pour sa présence parmi les membres de jury, afin d'en juger son contenu.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Madame Goussef MIMANNE, Maître de conférences A à l'université Djilali Liabes de Sidi Bel Abbès, pour m'avoir honorée de sa présence en acceptant de rapporter et de juger cette thèse et pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail.

Enfin, je ne saurais oublier toutes les personnes de laboratoire LMC qui m'ont apporté d'une manière ou d'une autre, que ce soit scientifique ou morale leurs soutiens et conseils. Je les remercie vivement et leur exprime ma sincère amitié.

LISTES DES FIGURES

Figure I.1. Structure chimiques des colorants azoïques.....	11
Figure I.2. Structure chimiques des colorants triphénylméthanes.....	12
Figure I.3. Structure chimiques des colorants anthraquinoniques.....	13
Figure I.4. Structure chimiques des colorants indigoïdes.....	13
Figure I.5. Structure chimiques des phtalocyanines.....	14
Figure I.6. Structure chimiques des colorants nitrés et nitrosés.....	14
Figure I.7. Structure chimiques des colorants xanthènes.....	15
Figure II.1. Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite (d'après Grim 1968).....	34
Figure II.2. Eléments structuraux : les tétraèdres.....	35
Figure II.3. Eléments structuraux : les octaèdres.....	35
Figure II.4. Sites d'adsorption présents à la surface des minéraux argileux présentant une charge structurale.....	38
Figure II.5. Phénomène de gonflement d'une particule argileuse.....	40
Figure II.6. Représentation schématique de l'interface oxyde-solution et variation de la distribution des charges et du potentiel électrique.....	42
Figure II.7. Protocole de pontage des argiles.....	43
Figure III.1. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide.....	60
Figure III.2. Domaine d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	61
Figure III.3. Types d'isothermes selon la classification de l'IUPAC.....	63
Figure V.1. Diffractogramme de la montmorillonite brute, sodée et calcinée.....	92
Figure V.2. Diffractogramme de la montmorillonite brute, sodée et pontée.....	93

Figure V.3. Spectre FTIR des argiles: AB, ANa, ANa300°C et ANa500°C.....	96
Figure V.4. Spectre FTIR des argiles : AB, ANa et ANaTi.....	96
Figure VI.1. Structure moléculaire du Bleu de Méthylène.....	105
Figure VI.2.Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène.....	106
Figure VI.3. Influence du pH sur la longueur d'onde maximale.....	107
Figure VI.4.Effet du temps de contact sur l'adsorption du Bleu de Méthylène sur l'argile brute sodée et calcinée (50mg/L).....	109
Figure VI.5.Effet du temps de contact sur l'adsorption du Bleu de Méthylène sur l'argile brute sodée et calcinée (100mg/L).....	109
Figure VI.6.Influence du pH sur l'adsorption du Bleu de Méthylène (50mg/L).....	110
Figure VI.7.Influence du pH sur l'adsorption du Bleu de Méthylène (100mg/L).....	111
Figure VI.8. Influence de la masse d'argile sur l'adsorption du BM (50mg/L).....	112
Figure VI.9. Influence de la masse d'argile sur l'adsorption du BM (100mg/L).....	112
Figure VI.10. Influence de la température sur BM sur différents types d'argiles (400mg/L).....	113
Figure VI.11.Influence de la température sur BM sur différents types d'argiles (500mg/L).....	114
Figure VI.12.Isotherme d'adsorption du Bleu de Méthylène sur différents types d'argiles...	115
Figure VI.13. Modélisation des isothermes d'adsorption du BM sur les différents types d'argiles.....	116
Figure VI.14.Energie d'activation du processus d'adsorption du BM sur différents types d'argiles.....	119
Figure VI.15.Courbe de $\text{Ln}k_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du BM sur différents types d'argiles.....	121
Figure VI.16.Cinétique d'ordre 1 pour l'adsorption du BM sur les différents types	

d'argiles.....	124
Figure VI.17.Cinétique d'ordre 2 pour l'adsorption du BM sur les différents types	
d'argiles.....	124
Figure VI.18.Cinétique d'adsorption du BM sur les différents types d'argile suivant	
le modèle d'intraparticule.....	125
Figure VI.19.Cinétique d'adsorption du BM sur les différents types d'argile suivant	
le modèle de Bangham.....	125
Figure VI.20.Cinétique d'adsorption du BM sur les différents types d'argile suivant	
le modèle d'Elovich.....	126
Figure VI.21. Effet du temps de contact sur l'adsorption du Bleu de Méthylène sur	
l'argile pontée ($C_i=100\text{mg/L}$).....	128
Figure VI.22. Effet du temps de contact sur l'adsorption du Bleu de Méthylène sur	
l'argile pontée ($C_i=200\text{mg/L}$).....	129
Figure VI.23. Effet du pH sur l'adsorption du BM sur l'argile pontée 300°C	130
Figure VI.24. Effet du pH sur l'adsorption du BM sur l'argile pontée 500°C	130
Figure VI.25.Effet de la masse sur l'adsorption du BM (Argile pontée 300°C).....	131
Figure VI.26.Effet de la masse sur l'adsorption du BM (Argile pontée 500°C).....	131
Figure VI.27.Effet de la température sur l'adsorption du BM (Argile pontée 300°C).....	132
Figure VI.28.Effet de la température sur l'adsorption du BM (Argile pontée 500°C).....	132
Figure VI.29.Isotherme d'adsorption du BM sur argile pontée 300°C	133
Figure VI.30.Isotherme d'adsorption du BM sur argile pontée 500°C	133
Figure VI.31.Transformées linéaires des isothermes de Langmuir pour l'adsorption	
du Bleu de méthylène sur l'argile pontée.....	134
Figure VI.32. Transformées linéaires des isothermes de Freundlich pour l'adsorption	
du Bleu de méthylène sur l'argile pontée.....	135

Figure VI.33. Linéarisation des isothermes de Temkin pour l'adsorption du Bleu de méthylène sur l'argile pontée.....	135
Figure VI.34. Linéarisation des isothermes de D-R pour l'adsorption du Bleu de méthylène sur l'argile pontée.....	136
Figure VI.35. Linéarisation des isothermes du B.E.T pour l'adsorption du Bleu de méthylène sur l'argile pontée.....	136
Figure VI.36. Linéarisation des isothermes de Toth pour l'adsorption du Bleu de méthylène sur l'argile pontée.....	137
Figure VI.37. Energie d'activation du processus d'adsorption du BM sur argile pontée 300°C.....	139
Figure VI.38. Energie d'activation du processus d'adsorption du BM sur argile pontée 500°C.....	139
Figure VI.39. Courbe de $\text{Ln}k_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du BM sur argiles Pontées.....	140
Figure VI.40. Cinétique d'ordre 1 pour l'adsorption du BM sur l'argile pontée (100mg/L).....	142
Figure VI.41. Cinétique d'ordre 2 pour l'adsorption du BM sur l'argile pontée (100mg/L).....	142
Figure VI.42. Cinétique d'adsorption du BM sur l'argile pontée suivant le modèle d'intraparticule.....	143
Figure VI.43. Cinétique d'adsorption du BM sur l'argile pontée suivant le modèle de Bangham.....	143
Figure VI.44. Cinétique d'adsorption du BM sur l'argile pontée suivant le modèle d'Elovich.....	144

Figure VI.45. Balayage entre 200 et 750 nm de l'oxydation du BM en présence de H_2O_2 ...146

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1.principaux groupements chromophores et auxochromes, classé par intensité croissante.....	9
Tableau I.2.Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles.....	17
Tableau II.1.Surface spécifique et capacité d'échange cationique (C.E.C) de quelques minéraux argileux d'après Morel, 1996, cités par Samake.....	39
Tableau III.1. Signification du facteur de séparation R_L	66
Tableau IV.1. Condition expérimentales de pontage.....	82
Tableau V.1. Surface spécifique de nos adsorbants.....	94
Tableau V.2.Composition chimique de bentonite.....	98
Tableau V.3. C.E.C des bentonites utilisées.....	100
Tableau V.4. Valeurs de pH d'adsorbants.....	100
Tableau VI.1.paramètre des isothermes étudiées pour différents types d'argiles.....	117
Tableau VI.2.Valeurs d'énergie d'activation pour les argiles étudiées.....	120
Tableau VI.3.paramètre thermodynamique de l'adsorption du BM sur l'argile brute.....	121
Tableau VI.4.paramètre thermodynamique de l'adsorption du BM sur l'argile sodée.....	122
Tableau VI.5.paramètre thermodynamique de l'adsorption du BM sur l'argile calcinée 300°C.....	122
Tableau VI.6.paramètre thermodynamique de l'adsorption du BM sur l'argile calcinée 500°C.....	122
Tableau VI.7.Constante d'équilibre pour l'adsorption du BM (1 ^{er} ordre).....	126
Tableau VI.8.Constante d'équilibre pour l'adsorption du BM (2 ^{eme} ordre).....	126
Tableau VI.9.Constante d'équilibre pour l'adsorption du BM (Diffusion	

intraparticulaire).....	127
Tableau VI.10.Constante d'équilibre pour l'adsorption du BM (modèle d'Elovich).....	127
Tableau VI.11.Constante d'équilibre pour l'adsorption du BM (modèle de Bangham).....	127
Tableau VI.12.paramètre des isothermes étudiées pour l'argile pontée.....	137
Tableau VI.13.Valeurs d'énergie d'activation pour les argiles pontées.....	140
Tableau VI.14.paramètre thermodynamique de l'adsorption du BM sur l'argile pontée 300°C.....	141
Tableau VI.15.paramètre thermodynamique de l'adsorption du BM sur l'argile pontée 500°C.....	141
Tableau VI.16.Constante d'équilibre pour l'adsorption du BM (1 ^{er} ordre).....	144
Tableau VI.17.Constante d'équilibre pour l'adsorption du BM (2 ^{eme} ordre).....	144
Tableau VI.18.Constante d'équilibre pour l'adsorption du BM (Diffusion intraparticulaire).....	144
Tableau VI.19.Constante d'équilibre pour l'adsorption du BM (modèle d'Elovich).....	145
Tableau VI.20.Constante d'équilibre pour l'adsorption du BM (modèle de Bangham).....	145
Tableau VI.21. Résultats de dégradation du BM en présence de H ₂ O ₂	146

Sommaire

Remerciements

Liste des Figures

Liste des Tableaux

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Partie I : Etude bibliographique

Chapitre I : Les Colorants

I.1. Introduction.....	7
I.2. Les colorants.....	8
I.2.1. Généralités.....	8
I.2.2. Les colorants synthétiques.....	8
I.2.2.1. Couleur et structure chimique.....	9
I.2.2.2. Utilisation et application des colorants.....	10
I.2.3. Classification des colorants.....	11
I.2.3.1. Classification chimique.....	11
I.2.3.1.a. Les colorants azoïques.....	11
I.2.3.1.b. Les colorants triphénylméthanes.....	12
I.2.3.1.c. Les colorants anthraquinoniques.....	12
I.2.3.1.d. Les colorants indigoïdes.....	13
I.2.3.1.e. Les phtalocyanines.....	13
I.2.3.1.f. Les colorants nitrés et nitrosés	14
I.2.3.1.g. Les colorants xanthènes.....	14
I.2.3.2. Classification tinctoriale.....	15
I.2.3.2.a. Colorants acides ou anioniques.....	15
I.2.3.2.b. Colorants basiques ou cationiques.....	15
I.2.3.2.c. Colorants à complexe métallique.....	15
I.2.3.2.d. Colorants réactifs.....	16

I.3. Impacts environnementaux.....	16
I.4. Normes algériennes.....	16
I.5. Toxicité des colorants synthétiques	17
I.5.1. Toxicité des colorants azoïques.....	17
I.5.2. Toxicité des colorants triphénylméthanes.....	18
I.5.3. Pourquoi les rejets textiles sont-ils dangereux ?.....	19
I.5.3.a. Les dangers évidents.....	19
I.5.3.b. Les dangers à long terme.....	19
I.6. Procédés de traitements des rejets liquides.....	20
I.7. Conclusion.....	21
Références Bibliographiques.....	23

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

II.1. Introduction.....	31
II.2. Généralités sur les argiles.....	31
II.2.1. Définition.....	32
II.2.2. Origine.....	32
II.2.3. Domaine d'étude.....	33
II.3. Minéralogie, structure et propriétés physico-chimiques des argiles.....	33
II.3.1. Structure cristalline des argiles.....	33
II.3.2. Classification des argiles.....	35
II.3.3. Propriétés des argiles.....	36
II.3.3.1. Espace interfoliaire.....	36
II.3.3.2. Capacité d'échange cationique (CEC).....	37
II.3.3.3. Surface spécifique.....	38
II.3.3.4. Gonflement et hydratation.....	39
II.3.3.5. Colloïdalité.....	40
II.3.3.6. Charge de la surface.....	41
II.4. Argiles modifiées.....	42
II.4.1. Généralités.....	42
II.4.2. Famille des complexes Organo-argileux.....	44
II.4.3. Famille des complexes Inorgano-argileux.....	44
II.4.4. Facteurs influençant la modification des argiles.....	44

II.4.5. Activation chimique et thermique des argiles.....	46
II.5. Conclusion.....	47
Références Bibliographiques.....	48

Chapitre III : Phénomène d'adsorption

III.1.Introduction.....	56
III.2.Définition.....	56
III.3.Application.....	56
III.4.Différents types d'adsorption.....	57
III.4.1.Adsorption Physique.....	57
III.4.2.Adsorption Chimique.....	58
III.4.3.Critères de distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	58
III.5.Description du mécanisme d'adsorption.....	60
III.6.Aspect thermodynamique du processus d'adsorption.....	61
III.7.Isothermes d'adsorption.....	63
III.7.1. Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption.....	63
III.7.2. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption.....	64
III.7.2.1.Isotherme de Langmuir.....	65
III.7.2.2.Isotherme de Freundlich.....	66
III.7.2.3.Isotherme de Temkin.....	67
III.7.2.4.Isotherme de Dubinin-Raduskevich.....	67
III.7.2.5.Isotherme BET (Brunauer, Emmett, Teller).....	68
III.7.2.6.Isotherme de Toth.....	68
III.7.3. Facteurs influençant l'adsorption.....	69
III.7.3.a. Concentration.....	69
III.7.3.b.Vitesse d'adsorption.....	69
III.7.3.c.Nature d'adsorbant.....	69
III.7.3.d.La nature de l'adsorbât.....	70
III.7.3.e.Cinétique d'adsorption.....	70
III.7.3.e.1.Définition.....	70
III.7.3.e.2.Quelques modèles cinétiques.....	71
III.8.Conclusion.....	73
Références Bibliographiques.....	74

Partie II : Etude expérimentale
Chapitre IV : Matériels et Méthodes

IV.1. Introduction.....	80
IV.2.Préparation de l'adsorbant.....	80
IV.2.1. Préparation de la montmorillonite sodée.....	80
IV.2.1.a. Sédimentation de l'argile.....	80
IV.2.1.b. Epuration chimique de l'argile.....	81
IV.2.1.c. Préparation de l'argile sodée (A-Na).....	81
IV.2.2. Activation thermique de la bentonite.....	81
IV.2.3. Préparation des argiles pontées.....	81
IV.2.3.a. Solution pontante.....	81
IV.2.3.b. Complexe inorgano- montmorillonite (CIM).....	82
IV.3.Méthode de caractérisations.....	83
IV.3.1. Caractérisation Structurale.....	83
IV.3.1.a. Diffraction des rayons X.....	83
IV.3.1.b. Mesure de la surface spécifique (Méthode BET).....	83
IV.3.1.c. Spectroscopie Infrarouge.....	85
IV.3.1.d. Spectrométrie de fluorescence X.....	85
IV.3.2. Caractérisation physico-chimique.....	86
IV.3.2.a. Mesure de pH.....	86
IV.3.2.b. Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC).....	86
Références Bibliographiques.....	88

Chapitre V : Caractérisation Des Absorbants : Résultats et Interprétations

V.1.Introduction.....	91
V.2. Caractérisation des matériaux d'adsorption.....	91
V.2.1. Examen par Diffraction par rayon X.....	91
V.2.2. Mesure texturale de la surface spécifique (Méthode BET).....	93
V.2.3.Examen par spectroscopie infrarouge.....	94
V.2.4. La spectrométrie de la fluorescence X.....	98
V.2.5. Mesure de la capacité d'échange cationique C.E.C.....	99
V.2.6. Mesure de pH.....	100
V.3.Conclusion.....	100

Références Bibliographiques.....	102
----------------------------------	-----

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

VI.1.Introduction.....	104
VI.2.Application a l'adsorption.....	104
VI.2.1.Adsorbat.....	105
VI.2.2.Méthode d'analyse.....	105
VI.2.3. L'influence du pH sur $\lambda_{\max}$	107
VI.2.4.Protocoles e	
xpérimentaux.....	108
VI.2.4.1.Adsorption du BM sur argile brute, sodée et calcinée.....	108
VI.2.4.1.a. Influence du temps de contact.....	108
VI.2.4.1.b. Influence du pH.....	110
VI.2.4.1.c. Influence de la masse d'adsorbant.....	112
VI.2.4.1.d. Influence de la température.....	113
VI.2.4.1.e. Isotherme d'adsorption.....	115
VI.2.4.1.e.1.Modélisation des isothermes.....	117
VI.2.4.1.e.2.Probabilité d'adsorption.....	119
VI.2.4.1.f. Grandeurs thermodynamiques.....	121
VI.2.4.1.g. Cinétique d'adsorption.....	124
VI.2.4.2.Adsorption du BM sur argiles pontées.....	129
VI.2.4.2.a. Effet du temps de contact.....	129
VI.2.4.2.b. Influence du pH.....	130
VI.2.4.2.c. Influence de la masse d'adsorbant.....	132
VI.2.4.2.d. Influence de la température.....	133
VI.2.4.2.e. Isotherme d'adsorption.....	134
VI.2.4.2.e.1.Modélisation des isothermes.....	135
VI.2.4.2.e.2.Probabilité d'adsorption.....	140
VI.2.4.2.f. Grandeurs thermodynamiques.....	141
VI.2.4.2.g. Cinétique d'adsorption.....	142
VI.3. Essai de dégradation du BM en présence de H ₂ O ₂	147
VI.4.Conclusion.....	148

Références Bibliographiques.....	149
----------------------------------	-----

INTRODUCTION GÉNÉRALE

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

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

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

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

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

peuvent être une bonne alternative pour la résorption des colorants et des adjuvants organiques [3,4].

Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés au traitement des eaux contenant un colorant, et de valoriser une argile naturelle algérienne très abondante. Dans ce contexte, nous avons étudiés l'élimination du Bleu de Méthylène choisi comme une molécule organique polluante par une argile brute, sodée, calcinée et pontée au Titane.

Ainsi, ce manuscrit sera présenté de la manière suivante :

Deux grandes parties, dont la première comportera 3 chapitres :

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

Pour la deuxième partie elle sera divisée en 3 chapitres :

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

et la détermination des grandeurs thermodynamiques, et en fin un essai de dégradation du BM en présence de H_2O_2 avec une argile pontée au Titane.

- **Références Bibliographiques**

- [1] HARRELEKAS, F. Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile. Thèse de Doctorat, 2008.
- [2] BARKA, N. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation supporté photocatalytique sur TiO₂. Thèse de doctorat, 2008.
- [3] TALIDI, A. Etude de l'élimination du chrome et du bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. Thèse doctorat, 2006.
- [4] BAKHTI, A. Elimination de polluants minéraux et organiques par des argiles modifiées. Thèse de doctorat, 2005.

Partie I

Etude bibliographique

CHAPITRE I

LES COLORANTS

I.1. Introduction

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

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

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

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

I.2. Les colorants

I.2.1. Généralités

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

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

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

I.2.2. Les colorants synthétiques

Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : auxochromes.

I.2.2.1. Couleur et structure chimique

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

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

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

<i>Groupements chromophores</i>	<i>Groupements auxochromes</i>
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (- NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (- (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupe donneurs d'électrons

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

- ❖ Résistance à l'abrasion
- ❖ Stabilité photolytique des couleurs
- ❖ Résistance à l'oxydation chimique (notamment des détergents) et aux attaques microbiennes.

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

I.2.2.2. Utilisation et application des colorants

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

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

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

I.2.3. Classification des colorants

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

I.2.3.1. Classification chimique

I.2.3.1.a. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques ont pour chromophore le groupe $-N=N-$. Ce chromophore a été découvert par P. Griess en 1858. Suivant le nombre de chromophore azo rencontrés dans la molécule on distingue les mono-azoïques, les bis-azoïques et les poly-azoïques. Ces colorants sont produits en général par diazotation d'amines aromatiques et par réaction de copulation avec des amines aromatiques ou des phénols. Ces réactions offrent un très grand nombre de possibilités de liaisons entre molécules et cela explique le développement considérable de la classe des colorants azoïque qui comporte plus de 1000 produits commercialisés et représente 50% [14,15] environ de la production mondiale de colorants. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitement habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [13].

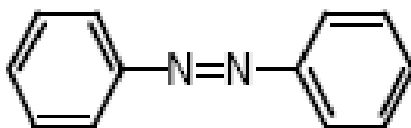


Figure I.1. Structure chimiques des colorants azoïques.

I.2.3.1.b. Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényles liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie, On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille.

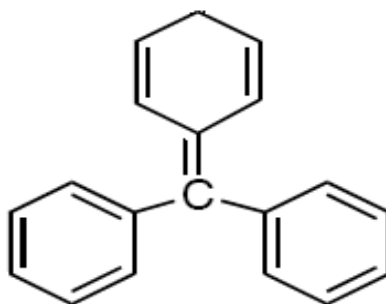


Figure I.2. Structure chimiques des colorants triphénylméthanés

I.2.3.1.c. Les colorants anthraquinoniques

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

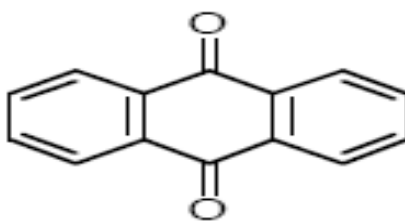


Figure I.3. Structure chimiques des colorants anthraquinoniques

I.2.3.1.d. Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [16,17].

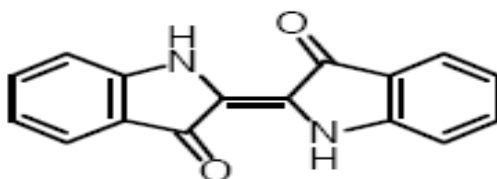


Figure I.4. Structure chimiques des colorants indigoïdes

I.2.3.1.e. Les phtalocyanines

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

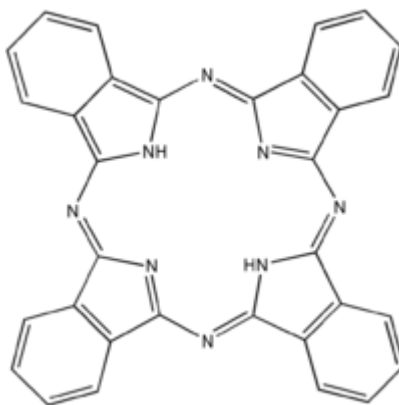


Figure I.5. Structure chimiques des phtalocyanines

I.2.3.1.f. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitées en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

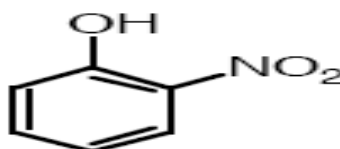


Figure I.6. Structure chimiques des colorants nitrés et nitrosés

I.2.3.1.g. Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [18,19].

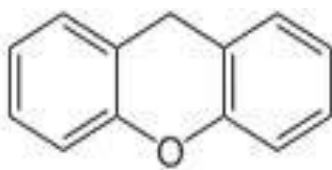


Figure I.7. Structure chimiques des colorants xanthènes

I.2.3.2. Classification tinctoriale

I.2.3.2.a. Colorants acides ou anioniques

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

I.2.3.2.b. Colorants basiques ou cationiques

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

I.2.3.2.c. Colorants à complexe métallique

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des azoïques et des anthraquinoniques. Ils sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium. Ces sels sont appelés des mordants. Un mordant est donc un

composé chimique, habituellement un sel métallique ou un acide, avec lequel traité avant teinture la fibre. Durant le processus de teinture, le complexe insoluble se forme au sein des pores de la fibre, ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre [20].

I.2.3.2.d. Colorants réactifs

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

I.3. Impacts environnementaux

Plusieurs colorants sont visibles dans l'eau même à des très faibles concentrations quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [24]. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

I.4. Normes algériennes

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

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

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

I.5. Toxicité des colorants synthétiques

I.5.1. Toxicité des colorants azoïques

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

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas au fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [27]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontrés que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [29, 20,31].

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

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituant sur le noyau et l'halogène (particulièrement le Cl). Selon aromatique notamment des groupes nitro ($-\text{NO}_2$) l'EPA [32]; l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de $3,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ en colorant azoïques dans l'eau potable.

I.5.2. Toxicité des colorants triphénylméthanes

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

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

I.5.3.a. Les dangers évidents

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

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

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

I.5.3.b. Les dangers à long terme

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

aromatiques augmente avec le nombre de substituants, les substituants halogène augmente plus la persistance des colorants que les groupes alkyles.

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

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

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

I.6. Procédés de traitements des rejets liquides

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitement (dégrillage, dessablage, déshuilage....) et/ou de traitements physiques ou physico-chimique assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay, Buckley, Kurbus et al [47,48] se divisent en trois types :

- Physique :
 - Méthodes de précipitation (coagulation, floculation et sédimentation) [49],
 - Adsorption [50],
 - Osmose inverse et filtration,
 - Incinération.
- Chimique :
 - Oxydation (oxygène, ozone, oxydant tel que NaOH et H₂O₂),
 - Réduction (Na₂S₂O₄),
 - Méthodes de complexations,
 - Résine échangeuse d'ions.
- Biologique :
 - Traitement aérobie,
 - Traitement anaérobie.

I.7. Conclusion

Cette étude bibliographique montre que les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels, On les retrouve ainsi dans le domaine automobile, chimique, papeterie et plus particulièrement le secteur textile, où toutes les gammes de nuance et de familles chimiques sont représentées. Les affinités entre le textile et les colorants varient selon la structure chimique des colorants et le type de fibres sur lesquelles ils sont appliqués. Il n'est pas rare de constater qu'au cours des processus de teinture, 15 à 20 des colorants, est évacué avec les effluents qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable. Les rejets chargés de colorants posent deux problèmes majeurs, l'un esthétique et l'autre lié à la santé publique. Des études ont montrés que lorsque ces polluants ne sont pas directement mis en cause, ce

sont leurs métabolites qui induisent des maladies comme le cancer. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale.

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

Références Bibliographiques

- [1] MELQUIOT, P; BERTOLINI, G; Atlas & dictionnaires : 1.001 mots et abréviations de l'environnement et du développement durable. Lyon : Ed. RECYCONSULT, 190 p, 2003.
- [2] Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre (CAR/PP). Prévention de la pollution dans l'Industrie textile dans la région méditerranéenne, 2002.
- [3] RAGHUVANSHI, S. P; SINGH. R; KAUSHIK, C. P. Kinetics study of methylene blue dye bioadsorption on baggase. J. Applie. Ecolo. Environ resear. 2(2), 2004, p. 35-43.
- [4] AYŞEGÜL, A; AYNUR, Ç; YASEMIN, B; ZÜBEYDE, ÇETIN, A. Removal of methylene blue from aqueous solutions onto Bacillus subtilis: determination of kinetic and equilibrium parameters. J. Desal. Water. Treat. 51, 2013, p. 7596- 7603.
- [5] LUNHONG, A; YOU, Z; JIANG, J. Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillonite / CoFe_2O_4 composite with magnetic separation performance. Desal. 266, 2011, p. 72-77.
- [6] GUIVARCH E, Z. Traitements de polluants organiques en milieu aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de Doctorat, 2004.
- [7] GUILLARD, C; DISDIER, J; HERRMANN, J.M; MONNET, C; DUSSAUD, J; MALATO, S; BLANCO, J. Serie Ponencias, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (Ciemat). Ed (madrid). 2002, p. 59-66.
- [8] DONZE, J.J. Colorants et textiles : techniques de l'ingénieur, traité constantes physico-chimique, 1998.
- [9] GUILLARD, C; DISDIER, J; MONNET, C; DUSSAUD, J; MALATO, S; BLANCO, J; MALDONADO, M.I; HERRMANN, J.M. Appli. Catal. B: Environ. 46, 2003, p. 319-332.

- [10] HARRELEKAS, F. Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile. Thèse de Doctorat, 2008.
- [11] CREPY, M.N. Dermatoses professionnelles aux colorants, D.M.T, fiche d'allergologie – dermatologie professionnelle, INRS, 4^e semestre, 2004.
- [12] EL NEMR, A; OLA, A; EL-SIKAILY, A; KHALED, A. Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel. J. Hazard. Mater. 161, 102, 2009, p. 102-110.
- [13] CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUEBEC, MA. 315-DCO 1.0, Ministère de l'environnement du Québec, 2003.
- [14] ROBERT, D; PARRA, S; PULGARIN, C; KRZTON, A; J.V. Weber. Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface. Appl. Surf. Scien. 167, 2000, p. 51-58.
- [15] GUILLARD, C; LACHHEB, H; HOUAS, A; KSIBI, M; ELALOUI, E; HERRMANN. Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂. J. Photochem. Photobiol. A- Chem. 158, 2003, p. 27-36.
- [16] AL-QODAH, Z. Adsorption of dyes shale oil ash. Water. Res. 34 (17), 2000, p. 4295-4303.

- [17] MEENA, K; MISHRA, G.K; RAI, P.K; RAJAGOPAL, C; NAGAR, P.N. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. *J. Hazard. Mater.* 122, 2005, p. 161–170.
- [18] ATTOUTI, S. Activation de deux algues méditerranéennes par diverses méthodes pour l'élimination de colorants. Thèse de Doctorat en Science, 2013.
- [19] BARKA, N; QOURZAL, S; ASSABBANE, A; NOUNAH, A; AIT-ICHOU, Y. Adsorption of disperse blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxylapatite. *J. Environ. Scien.* 20 (10), 2008, p. 1268-1278.
- [20] RAY-CASTRO, C; LODEIRO, P. Propriétés acide-base de biomasse d'algue, Un modèle reflétant des effets électrostatiques et hétérogénéité chimique. *Entour. Scien. Technol.* 37, 2003, p. 5159-5167.
- [21] MAATHER, F; SAWALHA, R; PERALTA-VIDEA, J; ROMERO-GONZÁLEZ, J; DUARTE-GARDEA, M; JORGE, L; GARDEA, T. Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*). *J. Chem. Thermo.* 39, 2007, p. 488–492.
- [22] VIPASIRI, V; SHAOMIN, L; BO, J; CHRIS, W.K.C; CHRIS, S. Adsorption of congo red by three Australian kaolins. *J. Appl. Clay. Scien.* 43, 2009, p. 465-472.
- [23] VENKAT, S.M; INDRA, D.M; VIMAL, C.S. *Dyes and Pigments.* 73, 2007, p. 269–278.
- [24] BENGUELLA, B. Valorisation des argiles algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution. Thèse de doctorat, 2009.
- [25] JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE ALGERIENNE NA 26 Décret exécutif n 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.

- [26] OULDMOUMNA, A; REINERT, L; BENDERDOUCHE, N; BESTANI, B; DUCLAUX, L. Characterization and application of three novel biosorbents « Eucalyptus globulus, Cynara cardunculus , and Prunus cerasifera » to dye removal. J. Desal. Water. Treat. 51, 2013, p.3527- 3538.
- [27] NEMCHI, F. Elimination des polluants organiques et inorganiques par des algues marines. Thèse de Doctorat, 2012.
- [28] ERRAIS, E. Réactivité de surface d'argiles naturelles : étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de Doctorat, 2011.
- [29] MENGJIA, Y; SHENGTIAN, W; XIAOHONG, W; LINGLING, Z; TIANHONG, H. Removal of organic dye air and macroporous ZnO/MoO₃/SiO₂ hybrid under room conditions. J. Appli. Surf. Scien. 257, 2011, p. 7913-7919.
- [30] TERMOULE, M. Préparation et Caractérisation d'un Charbon actif à partir de noyaux d'olive pour l'adsorption de substances organiques et inorganiques. Thèse de Doctorat, 2009.
- [31] BOUBARKA, Z; KHENIFI, A; BENDERDOUCHE, N; DERRICHE, Z. Removal of Supranol Yellow 4GL by adsorption onto Cr-intercalated montmorillonite. J. Hazard. Mater. B 133, 2006, p. 154-161.
- [32] XIAOYAN, Y; AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. J. Colloi. Inter. Scien. 287, 2005, p. 25-34.
- [33] YUNUS, Ö. Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. J. Hazard. Mater. B137, 2006, P. 1719-1728.
- [34] BARKA, N. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation supporté photocatalytique sur TiO₂. Thèse de doctorat, 2008.

- [35] AKAR, S.T; UYSAL, R. Untreated clay with high adsorption capacity for effective removal of C.I. Acid Red 88 from aqueous solutions: Batch and dynamic flow mode studies. *J. Chemic. Engin.* 162, 2010, p. 591-598.
- [36] DOGAN, M; KARAOGL, M.H; ALKAN, M. Adsorption kinetics of maxilon yellow 4GL and maxilon red GRL dyes on kaolinite. *J. Hazard. Mater.* 165, 2009, p. 1142-1151.
- [37] ONAL, Y. Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated Carbon prepared from waste apricot. *J. Hazard. Mater.* B137, 2006, p. 1719–1728.
- [38] CARTY, Mc; L.B. Activated charcoal for pesticide deactivation University of Florida Cooperative Extension Service (<http://edis.ifas.ufl.edu/Body WG065>). 2002.
- [39] SUHAS, P.J.M; CARROT, M.M.L; CARROTT, R. Lignin from natural adsorbent to activated carbon. *Bio .Technol.* 98, 2007, p. 2301-2312.
- [40] IOANNIDOU, O; ZABANISTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production. *Rene. Sus. Energy Rev.* 11, 2007, p. 1966-2005.
- [41] MARSH, H; RODRIGUEZ-REINOSO, F. Activation Processes (Chemical), Activated Carbon. Elsevier Ltd Oxford. 2006, p. 322–349.
- [42] NEMCHI, F; BESTANI, B; BENDERDOUCHE, N; BELHAKEM, M; DE MINORVAL, L.C. Adsorption of Supranol Yellow 4GL from Aqueous Solution onto Activated Carbons Prepared from Seawater Algae. *Adsorp. Scien. Techno.* 30 (1), 2012, p. 81-95.

- [43] REFFAS, A; BERNADET , V; DAVID, B; REINERT, L; BENCHEIKH, L; DUBOIS, M; BATISSE, N; DUCLAUX, L. Carbons prepared from coffee grounds by H_3PO_4 activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. J. Hazard. Mater. 175, 2010 p. 779–788.
- [44] BENADJEMIA, M; MILLIERE, L; REINERT, L; BENDERDOUCHE, N; DUCLAUX, L. Preparation ,characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid Activated carbons from globe artichoke leaves. Fuel. Process. Techno. 2011, p. 1203–1212.
- [45] ALTÉNOR, S. Etudes physico-chimiques d'algues et charbons actifs issus de déchets lignocellulosiques de la Caraïbe et Faisabilité de leur application pour le traitement des eaux. Thèse de doctorat, 2008.
- [46] LIANG, Y.Y; L ; ZHANG, M ; JIANG, W; LI, W. Embedding Magnetic Nanoparticles into Polysaccharide-Based Hydrogels for Magnetically Assisted. Biosci. Chem. PhyChem. 8(16), 2007, p. 2367-2372.
- [47] BENDERDOUCHE, N; BENSTAALI, N; BELHAKEM, B; ADDOU, M. A Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. Bio. Techno. 99, 2008, p. 8444.
- [48] PELEKANI, C; SNOEYINK, V.L. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. Carbon. 38, 2000, p.1423-1436.
- [49] BOUALLA, N; SAAD, F. H; HADJ HASSAN, B; DERRICH, Z; BENZIANE, A. Elimination kinetics of methylene blue dye by an activated sludge. 4 , N ° 120305 : 2012.

[50] AYLA, A; CAVUS, A; BULUT, Y; BAYSAL, B; AYTEKIN, C. Removal of methylene blue from aqueous solutions onto *Bacillus Subtilis* : determination of kinetic and equilibrium parameters. Desal. Water. Treat. 51, 2013, p. 7596-7603.

Chapitre II

Les Argiles : Minéralogie, structure et propriétés physico-chimiques

II.1. Introduction

Certains colorants lors de leur dégradation produisent des substances cancérogènes et des produits toxiques. Par conséquent leur traitement ne dépend pas seulement de la dégradation biologique [1]. Dans cette optique, plusieurs procédés ont été utilisés : la coagulation-floculation [2], l'adsorption sur charbon actif, et l'électrocoagulation [3] entre autre, se sont révélés efficaces, mais dans la plupart des cas, très onéreux. Les recherches se sont alors orientées vers les procédés de traitement utilisant les matériaux naturels tels que les zéolites, les matières agricoles (sciures de bois, déchets agricoles ...), les argiles et certains rejets industriels en raison de leur disponibilité et de leur faibles coûts [4]. Les argiles jouent un rôle très significatif dans une gamme variée de problèmes environnementaux et les applications augmentent sans cesse, dans le domaine de l'adsorption, en milieu aqueux, ce sont surtout les argiles modifiées par des molécules minérales ou organiques, désignées par complexes inorgano ou organo-argileux, qui ont été utilisées dans le traitement des effluents [5].

II.2. Généralités sur les argiles

Les matériaux argileux (ou plus simplement "argile") sont ubiquistes à la surface de la terre. Du fait de leur mode de formation, ce sont en général des matériaux polyphasiques, composés à la fois de phases minérales et organiques [6]. Les phases minérales pures, dite « minéraux argileux », représentent alors des proportions variables du matériau global. Cependant, des conditions hydrothermales ont parfois favorisé la formation de matériaux argileux formés de phases d'une grande pureté.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi compensateurs, sont les

principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

Dans ce chapitre bibliographique nous parlerons, brièvement, de propriétés des argiles vues sous ce contexte.

II.2.1. Définition

Le mot argile peut être défini par les géologues comme étant une particule dont la dimension est inférieure à 4 micromètres quelque soit sa nature minéralogique, ou comme étant un minéral de la famille des phyllosilicates (silicates en feuillets). Ils sont à l'origine de l'altération par l'eau des autres silicates, mis à part le quartz. Les minéraux argileux sont alors des phyllosilicates de petite taille [7].

II.2.2. Origine

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres de tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation de minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses 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) [8].

En Algérie, les gisements de bentonites les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest Algérien). On révèle en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Bouhrara) dont les réserves sont estimées à un million de Tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de Tonnes.

II.2.3. Domaine d'étude

Grâce à leurs propriétés, les argiles sont utilisables pour différentes applications. Outre la fabrication des matériaux de construction, elles sont aussi utilisées, à titre d'exemple, pour l'élaboration de matériaux polymères ou encore le raffinage d'huile alimentaire, la cosmétique ou la médecine. Grâce à leurs propriétés micro et macroscopique, les argiles, jouent aussi un rôle très important dans le stockage des déchets. A cet égard, les argiles ont des propriétés intéressantes pour constituer une barrière imperméable autour de déchets [9]. Donc, par leur faible perméabilité, leur capacité d'échange de cations permettant le rôle de « piège » face aux pollutions métalliques, les argiles soient sous forme modifiées soient à l'état brut sont d'excellents matériaux utilisés pour centres de stockage de déchets [10].

II.3. Minéralogie, structure et propriétés physico-chimiques des argiles

II.3.1. Structure cristalline des argiles

Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de SiO_4 forment des feuillets infinis bi-dimensionnels. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires [17]. Les différents groupes des minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques. La distance inter-reticulaire d sépare 2 feuillets successifs (Figure II.1).

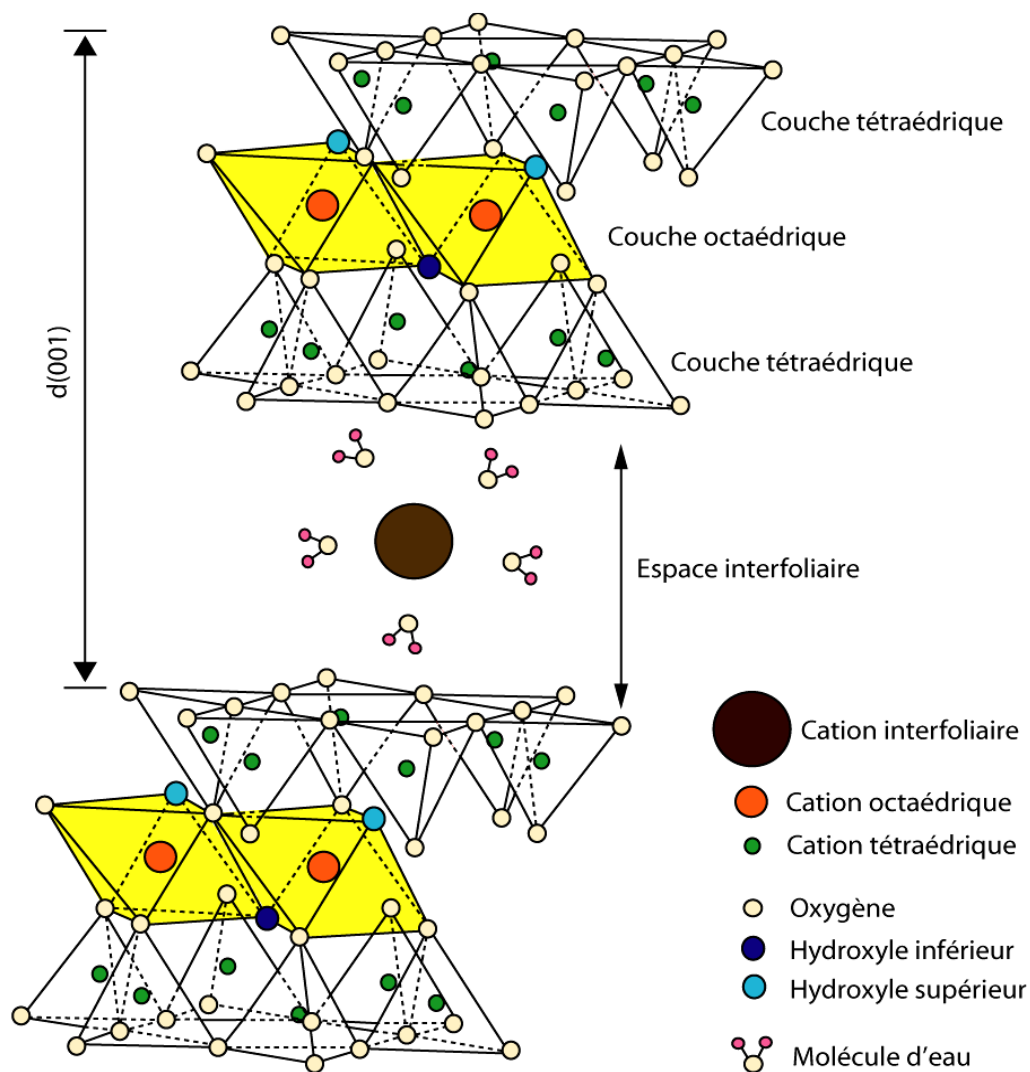


Figure II.1. Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite (d'après Grim 1968).

Les argiles qui sont essentiellement des silicates sont formées par un agencement de tétraèdres de SiO_4^{4-} où un atome de Si est entouré de 4 atomes d'oxygène. Comme illustré dans la figure II.2, les tétraèdres sont liés en se partageant les oxygènes en mailles hexagonales. Les hexagones s'agencent et forment une double chaîne. Dans les phyllosilicates, les tétraèdres forment des feuillets composés de 6 tétraèdres. Les O non partagés pointent tous dans la même direction. La formule de base de $\text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}$. La charge négative est compensée par accommodation de cations de petite taille Si, Al et rarement Fe^{3+} [11].

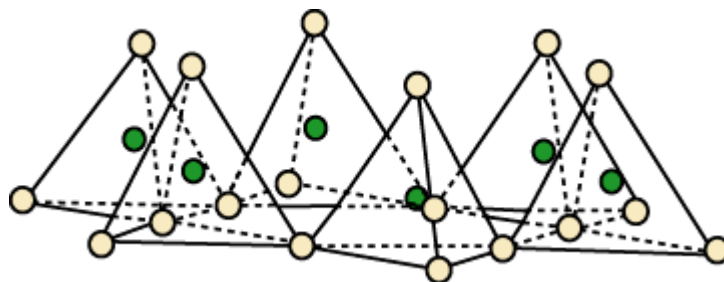


Figure II.2. Eléments structuraux : les tétraèdres [12].

La Figure II.3. montre que les tétraèdres s'associent à des feuillets octaédriques composés d'un cation central et 6 OH^- . Le feuillet octaédrique est constitué de 2 plans d'OH ou O. Dans la brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_6$, toutes les positions cationiques sont occupées, c'est alors un minéral trioctaédrique. Dans la gibbsite, $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, par contre deux positions sur trois sont occupées. Les tétraèdres seront liés aux octaèdres pour former des couches, les couches peuvent être neutres ou chargées négativement, compensée par des cations qui se logent dans l'espace entre les couches (espace interfoliaire).

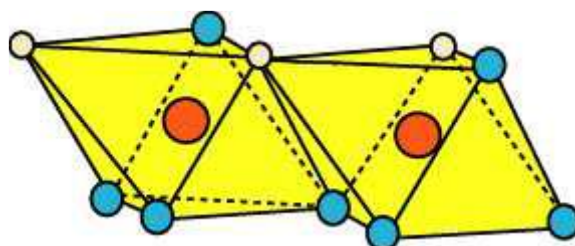


Figure II.3. Eléments structuraux : les octaèdres [12].

II.3.2. Classification des argiles

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles 1966-1972) et plus tard, ceux de Pédro (1994) [13,14], ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur l'utilisation des critères suivants :

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

On distingue ainsi 4 groupes [15-17]

Minéraux à 7 Å : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å. C'est la famille des kaolinites.

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

Minéraux à 14 Å : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires. C'est la famille chlorites.

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

II.3.3. Propriétés des argiles

II.3.3.1. Espace interfoliaire

Il existe un type d'interaction des ions avec la surface des smectites, intervenant dans la capacité d'échange cationique, sous une forme indépendante du pH. Il s'agit des ions compensant la charge structurale permanente de l'argile. Cette adsorption indépendante du pH est généralement attribuée à l'échange d'ions dans les interfeuillets, et résulte d'interactions électrostatiques entre les ions et la charge structurale permanente de l'argile. La capacité d'échange associée peut être calculée directement si la composition des feuillets est parfaitement connue.

Les espaces qui se trouvent entre les feuillets peuvent être vides ou remplis :

-Ils sont vides lorsque les différents feuillets sont neutres et liés entre eux par des liaisons hydrogène dans le cas des espèces 1:1, ou par des liaisons de Van Der Waals dans le cas des minéraux 2:1 [18].

-Ils sont occupés par des cations dès que les feuillets de l'édifice présentent un déficit de charge à la suite de substitutions isomorphiques. Ces cations rétablissent l'électro-neutralité du système et en même temps assurant la liaison entre les feuillets adjacents, qui est ici de nature ionique [11]. Ces cations peuvent être « secs » soit hydraté. Les cations les plus fréquents sont Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Li^+ .

II.3.3.2. Capacité d'échange cationique (CEC)

Les atomes de valence (n) substitués dans les couches octaédriques ou tétraédriques par d'autres atomes de valence inférieure, créent dans le feuillet une charge globale négative. La compensation de cette charge est assurée par des cations échangeables, localisés dans l'espace interfoliaire. Ce sont généralement des cations Na^+ ; Ca^{2+} ... ect. Le nombre et la nature du cation échangeable caractérisent l'argile [19].

Par ailleurs certains auteurs [20] citent une capacité d'échange supplémentaire liée aux phénomènes de bordure. C'est-à-dire que chaque fois qu'un cristal est brisé, les valences situées dans le plan de rupture ne sont pas saturées. Les éléments de charge opposée viennent neutraliser ces charges. L'ensemble de ces charges mobiles peut être estimé et son calcul donne ce qu'on appelle la capacité d'échange cationique ou CEC (Figure II.4).

La mesure de la CEC se fait par remplacement de ces cations internes par des cations venus de l'extérieur, elle est exprimée en milliéquivalent gramme /100 g d'argile. Pour évaluer la CEC de la bentonite, il existe plusieurs méthodes d'analyse parmi lesquels on cite la méthode du bleu de méthylène [21], la méthode au cobalt [22] et la méthode conductimétrique [23,24].

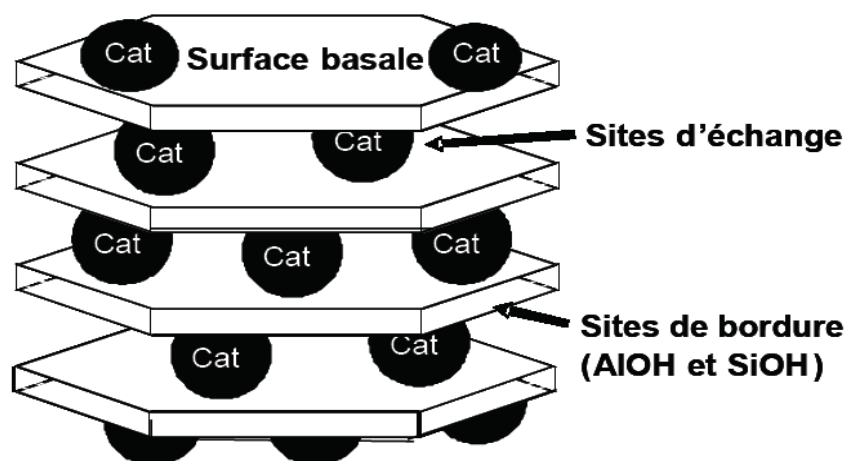


Figure II.4. Sites d'adsorption présents à la surface des minéraux argileux présentant une charge structurale.

II.3.3.3. Surface spécifique

La surface spécifique est le paramètre le plus important dans l'étude des solides divisés en particulier ceux appliqués en catalyse. En effet c'est la surface qui conditionne les phénomènes d'adsorption et désorption des substrats.

Les argiles ont une structure formée d'une superposition de feuillets qui leur confère une surface spécifique interne très variée (de $1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour les kaolinites à $750 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour les vermiculites et les smectites). Cette surface interne vient s'ajouter à une surface externe importante liée à leur très petite taille et à leur morphologie de moins de $1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour les vermiculites à 50 pour les smectites (Tableau II.1).

Tableau II.1. Surface spécifique et capacité d'échange cationique (C.E.C) de quelques minéraux argileux d'après Morel, 1996, cités par Samake [25].

Minéral	Surface Interne (m².g⁻¹)	Surface Externe (m².g⁻¹)	Surface Totale (m².g⁻¹)	C.E.C (Me.Kg⁻¹)
Kaolinite	0	10-30	10-30	5-15
Illite	20-55	80-120	100-175	10-40
Smectite	600-700	80	700-800	80-150
Vermiculite	700	40-70	760	100-150
Chlorite	-	100-175	100-175	10-40

II.3.3.4. Gonflement et hydratation

Le gonflement des argiles est dû à l'hydratation des surfaces externes et à la pénétration plus ou moins importante des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire. Le gonflement est exprimé en cm³.g⁻¹ (Figure II.5.). La quantité d'eau fixée entre les feuilles est moins importante que celle fixée à l'extérieur des particules argileuses [26]. Lorsque l'eau est en excès l'argile passe du solide hydraté à un gel ensuite à une suspension hydrophile plus moins stable. Le gonflement est aussi observé dans les argiles en présence de solvant polaire, néanmoins l'eau est l'agent de gonflement par excellence. Les molécules des solvants apolaires ne sont retenues par les charges des feuillets et par conséquent le gonflement faible [27].

Toutes les argiles ne sont pas gonflantes, seules celles qui ont une C.E.C non nulle possèdent cette propriété. Le gonflement dépend donc de la nature de l'argile, de sa capacité d'échange cationique, ainsi que du nombre et de la nature des cations compensateurs [27, 28, 29]. Le gonflement est maximal pour les argiles sodiques, c'est une raison pour laquelle les

bentonites calciques sont transformée par traitement avec de la soude en bentonites sodiques [30,31].

D'une manière générale l'hydratation augmente lorsque la taille du cation diminue et lorsque sa charge augmente [32,33], dans le cas des montmorillonites sodiques il peut y avoir plusieurs couches d'eau supplémentaires dont l'épaisseur peut atteindre 100 nm et les pressions de gonflement sont approximativement de 2 Mpa pour la première couche d'eau adsorbée, 100 Mpa pour la seconde [34]. Des études théoriques de l'hydratation de montmorillonites, montrent que la distance interfoliaire de la particule peut dépasser les $15\text{\AA}$ avec du Na^+ , Cs^+ et Ca^{2+} comme ions compensateurs [35].

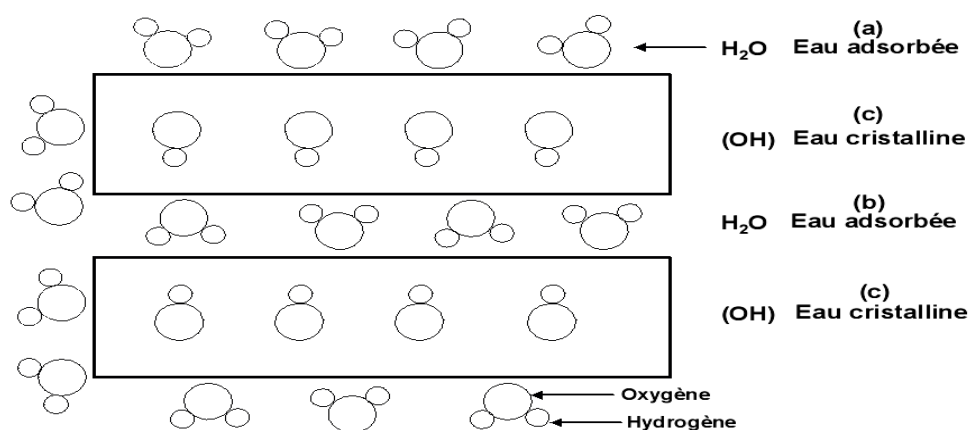


Figure II.5. Phénomène de gonflement d'une particule argileuse [18].

II.3.3.5. Colloïdalité

Le terme colloïdal désigne des substances assez divisées pour que les particules ne soient visibles qu'au microscope électronique. Cette propriété est d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosoluble de charges opposées [21, 36].

II.3.3.6. Charge de la surface

Les travaux électrocinétiques menés sur les argiles montrent que pour des $\text{pH} \geq 3$, celle-ci portent une charge négative à leur surface.

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre. Il existe deux types de charge :

- ❖ Une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} pour Si^{4+} dans les tétraèdres, Mg^{2+} ou Fe^{3+} pour Al^{3+} dans les octaèdres), de signe négatif,
- ❖ Une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surfactants cationique et/ou anionique.

La charge de surface est liée à l'hydrolyse des liens rompus entre Si-O et Al-OH le long de la surface. A faible pH, l'argile a une capacité d'échange anionique : H^+ se lie davantage par rapport à OH^- , une charge positive se développe. A fort pH, une capacité d'échange cationique C.E.C se développe et une charge négative se développe. A l'équilibre ou « au point de charge zéro » (ZPC), il n'existe pas de capacité d'échange [37].

Envisageons que la particule solide soit chargée négativement en surface. Le champ électrique local provoque la fixation de cations par des liaisons dont le potentiel électrique Ψ diminue avec la distance à la surface chargée, porteuse de la densité de charge ζ_0 . Si les ions sont réduits à des charges ponctuelles (modèle de Gouy-Chapman), la distribution des charges (c'est-à-dire le potentiel électrique) diminue exponentiellement avec la distance à la surface chargée (X). En revanche, si l'encombrement des ions est pris en compte (accessibilité à la surface chargée), la distribution des charges n'est plus exponentielle dans la zone proche de la surface jusqu'à une distance critique limitée par le plan externe de Helmholtz (OHP), porteur de la densité de charge ζ_d . Cette couche fixe matérialise la distance minimum d'approche des ions, hydratés ou non, et est appelée couche compacte de Stern. Dans ce modèle, la couche

compacte de Stern est subdivisée en deux parties. La première est située entre la surface chargée de la particule et le plan interne de Helmotz (IHP), porteur de la densité de charge ζ_β (Figure II.6) [38,22].

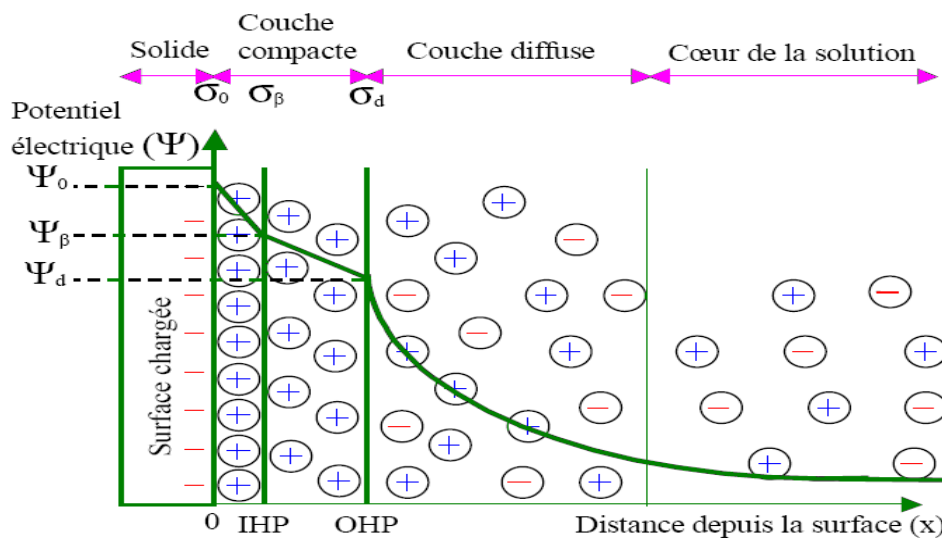


Figure II.6. Représentation schématique de l'interface oxyde-solution et variation de la distribution des charges et du potentiel électrique.

II.4. Argiles modifiées

II.4.1. Généralités

Les premiers travaux sur la synthèse et les propriétés texturales des minéraux argileux modifiés inorganiques et similaire à celle des zéolites ont été réalisés par quelques laboratoires [39-44].

A cause de leur grande performance et surtout leurs stabilités thermiques et dans une dynamique de recherches scientifiques pluridisciplinaire, de nombreux laboratoires de recherches scientifiques de différents horizons et de différentes spécialités se sont intéressés aux argiles modifiées.

La modification des argiles réside dans l'intercalation entre les feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans le but d'obtenir des minéraux microporeux, à structure rigide, avec un grand espace interfoliaire, on l'appelle aussi **le pontage** (Figure II.7).

Dans le domaine de l'adsorption, les complexes organoargileux, hydrophobe et organophile, ont été largement utilisés dans la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques tels que des phénols, des pesticides, des colorants,....

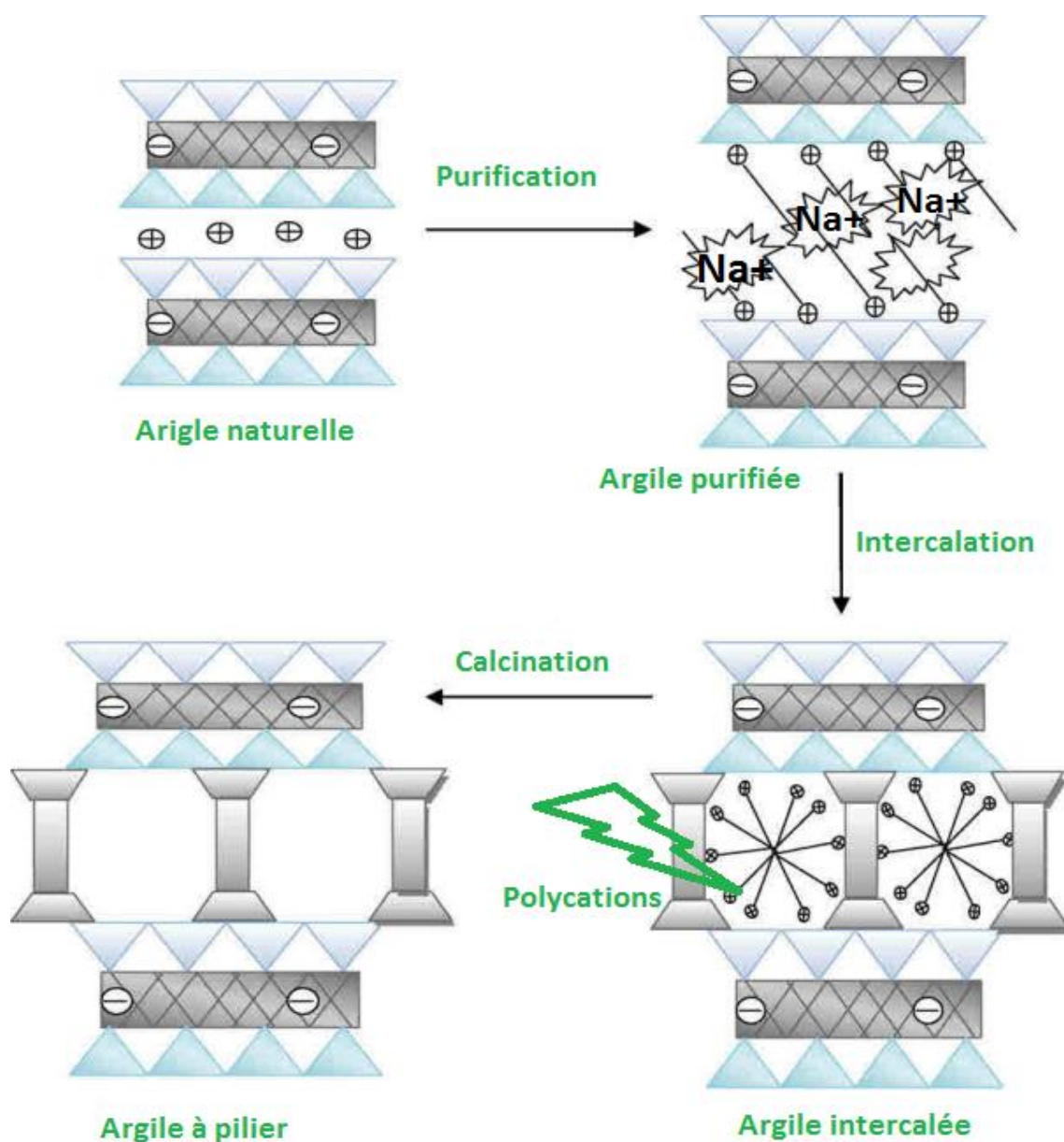


Figure II.7. Protocole de pontage des argiles [45].

II.4.2. Famille des complexes Organo-argileux

Les argiles modifiées par des complexes organiques décrites initialement par Barrer [46] qui introduisit dans l'espace interfoliaire des ions alkylammonium et qui ont ensuite été développées par d'autres auteurs à partir du 1,4-diazobicyclo (2, 2,2) octane [47,48]. Leur utilisation comme catalyseurs a été restreinte à des réactions effectuées à des températures inférieures à 300°C, au-delà de laquelle, les intercalaires organiques sont décomposées, conduisant à l'effondrement de la structure microporeuse.

II.4.3. Famille des complexes Inorgano-argileux

Pour s'affranchir de l'inconvénient que présente la faible stabilité thermique des organo-argileux, l'idée fut de synthétiser des structures pseudo chlorites qui sont des argiles modifiées par des composés inorganiques. Ceci est le plus aisément réalisé à partir d'hydroxyde de cations facilement hydroxylables tels que l'aluminium [49,50] et étendu ensuite au Zr [51], Ti [52,53], Fe [54], Cu [55], Ga, Nb, V et n'importe quel oxyde métallique en solution, qui forme une espèce polynucléaire par hydrolyse.

Actuellement, il est connu que la nature du sel précurseur est primordiale dans la modification des argiles, et le traitement est obtenu généralement par hydrolyse d'un sel métallique par une base forte (ou un acide fort) selon la nature du métal choisi. Après calcination, les polycations insérés se transforment en grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants, confèrent à ces solides une stabilité thermique élevée, et une surface microporeuse développée [56].

II.4.4. Facteurs influençant la modification des argiles

Les facteurs influençant le pontage des argiles sont nombreux, nous les citons comme suit :

- La nature du cation échangeable initial de l'argile joue un rôle certain, puisque la première étape du traitement est une intercalation par échange cationique. Souvent ce cation est le

sodium, ce qui permet d'avoir une argile de départ bien dispersée où l'échange est plus facile à réaliser.

- La nature de l'argile elle-même est très importante, tant du point de vue minéralogique (composition des feuillets, origine de la charge, densité de la charge et sa distribution) que du point de vue textural (dimension et forme des feuillets et ses agrégats).
- La concentration initiale de l'argile dans l'eau joue sur la taille des agrégats. A des concentrations très faibles ($< 0.1 \%$), il peut y avoir disparition complète des tactoïdes.
- L'anion utilisé comme source de polymère (nitrate, chlorure, sulfates,...) n'est pas innocent dans le mécanisme de la montmorillonite des argiles.
- Le rôle du pH qui est lié à la fois aux concentrations initiales et au rapport molaire H / polycation.
- Le rôle de la température de traitement.
- Le temps et la température de maturation de l'argile dans la solution du polymère
- Le rôle de la dialyse, qui semble mieux organiser les polymères dans l'espace inter lamellaire
- Le mode de séchage, la lyophilisation crée une porosité plus élevée (macroporosité) des argiles trioctaédriques.

II.4.5. Activation chimique et thermique des argiles

L'activation est un procédé classique qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement chimique ou thermique. L'activation en général dépend de paramètres suivants :

- Le rapport liquide- solide,
- La température d'activation,
- La durée d'activation,
- La nature et la concentration de l'agent activant.

L'activation chimique est utilisée généralement pour l'élimination des impuretés et les différents cations échangeables, elle se fait en général en utilisant des acides forts, sulfurique, chlorhydrique et nitriques. Par contre la charpente de Si n'est pas affectée par l'activation, son taux augmente dans le matériau. L'activation aux acides forts a ses avantages comme elle a ses inconvénients, car elle accroît la surface spécifique mais détruit brutalement la C.E.C.

L'activation thermique est un traitement de l'argile à la chaleur pouvant atteindre plusieurs centaines de degrés Celsius [57], ce traitement est limité par la résistance du matériau aux élévations de températures qui pourrait détruire la structure de l'argile. Le traitement thermique provoque quelques modifications dans l'argile, le départ de l'eau d'adsorption (eau interfoliaire) est presque total aux environs de 220°C tandis que le départ de l'eau de constitution et des hydroxyles des octaèdres a lieu à des températures plus élevées entre 350°C et 1000°C [58]. Cette déshydratation libère des sites acides et accroît la surface spécifique de l'argile [59].

II.5. Conclusion

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

Le traitement des argiles par la technique du pontage dépend de nombreux paramètres dont on cite la nature de l'argile de départ, du métal intercalé et de l'objectif attendu de l'utilisation du matériau ponté final. Dans la suite de notre travail, nous allons donner les résultats d'élimination de colorant industriel par une argile pontée au Titane.

Dans le chapitre suivant, nous présentons une synthèse bibliographique sur les techniques de dépollution les moins onéreuses et adaptées à ces polluants, notamment l'adsorption.

Références Bibliographiques

- [1] KANNAN, N; SUNDARAM, M.M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons: a comparative study. *Dyes and pigments*. 51, 2001, p. 25-40.
- [2] CHUN, H; WANG, Y; TANG, H. Preparation and characterization of surface bond-conjugated TiO₂/SiO₂ and photocatalytic of azo dyes. *Appl. Cataly B. enviro.* 30, 2001, p. 277- 285.
- [3] SHIN, H.S; LEE, J.K. Performance evaluation of electrocoagulation and electrodewatering system for reduction of water content in sewage sludge. Korea. *J. Chem Eng.* 23(3), 2006, p. 188-193.
- [4] AL BARIDJI, S ; ALAMINE, M ; KABLI, H ; LACHERAI, A ; EL BOURINE, A. Traitement et valorisation des sous-produits du bois, application à l'élimination des colorants industriels. *C. R. Chimie*. 9, 2006, p. 1314-1321.
- [5] TAHIHI. S; MESSAOUDI, A; ALIBIZIANE, A; AZZI, M; BOUHRIA, M; ALAMIYOUNES, S; MABROUR, J. Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption on chrome-tanned solid wastes generated in the leather industry. *Water. Qual. Res.* 38 (2), 2003, p. 393-411.
- [6] IBN GHAZALA, M. Synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds. Thèse de doctorat, 2009.
- [7] Mekaoui, M. Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. Thèse de Doctorat, 2001.
- [8] FUTURA- SCIENCES. Le magazine de l'innovation, de la science et de la découverte, 2009.
- [9] BOURAS, O. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse de Doctorat, 2003.

- [10] SHACKELFORD, C. D; CRAIG, H; BENSON, C. H; KATSUMI, T; EDIL, T. B; LIN, L. Evaluating the hydraulic conductivity of GCLs permeated with non-standard liquids. Else. Scien. 18, 2000, p. 133-161.
- [11] TERTRE, E. Adsorption de Cs, Ni et des lanthanides sur une kaolinite et une smectite. Thèse de doctorat, 2005.
- [12] GAUTIER, M. Interaction entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes. Thèse de doctorat, 2008.
- [13] EGLOFFSTEIN, T. A. Natural bentonites-influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonites used in GCLs. J. Geot. Geom. 19(7), 2001, p. 427-444.
- [14] BERGAYA, F; LAGALY, G. Chapter 1: General Introduction: Clays, Clay Minerals. Hand. Clay. Sci. Ed Elsevier. 2006, p. 1-19.
- [15] CAILLERE, S; HENIN, S; RAUTUREAU, M. Minéralogie des argiles, Masson 2^{ème} édition, 1982.
- [16] BRIGATTI, M.F; GALAU, E; THENG, B.K.G; BERGAYA, F; LAGALY, G. Chapter 2: Structures and mineralogy of clay minerals (chapter 2). Hand. Clay. Scien. Ed Elsevier. 2006, p. 19- 86.
- [17] LE PLUART, L. Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse de doctorat, 2002.
- [18] RACHINI, A. Nanocomposites argiles-photopolymères : préparation, caractérisation et applications. Thèse de doctorat, 2007.
- [19] JANEK, M; LAGALY, G. Interaction of a cationic surfactant with bentonite: a colloid chemistry study. Collo. Polym. Scien. 281, 2003, p. 293-301.

- [20] GASMI, M; AL MUKHTAR, N; ARIGUIB, F. La nature du cation et le comportement rhéologique des argiles : une dépendance intime. Sci. Ter. Plan. 330, 2000, p. 385.
- [21] BELHALFAOUI, F. B. Etude de l'élimination des métaux lourds en solution aqueuse par une bentonite et une cellulose modifiées. Thèse de doctorat, 2010.
- [22] TOMBÁCZ, E ; LIBOR, Z ; ILLÉS, E ; MAJZIK, A ; KLUMPP, E. The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles. Organ. Geochem. 35, 2004, p. 257-267.
- [23] MEÇABIH, Z. Adsorption-désorption des BTX (benzène, toluène, xylène) par la bentonite modifiée par des sels de métaux de transition. Thèse de doctorat, 2008.
- [24] CHOSSAT, J.C. La mesure de la conductivité hydraulique dans les sols choix de méthodes ED. Lavoisier TEC. DOC. 2005, p. 713.
- [25] SAMAK, D. Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile. Thèse de doctorat, 2008.
- [26] SORDON, J; DOUGLAS, K. Surface area and layer charge of smectite from CEC and EGME/H₂O- retention measurements. Clay. Clay minerals. 56, 2008, p. 155-174.
- [27] HERNANDEZ, G.M. Etude expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des argiles par microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM) et l'analyse digitale d'image. Thèse de doctorat, 2002.
- [28] ÖNAL, M. Swelling and cation exchange capacity relationship for the samples obtained from a bentonite by acid activations and heat treatments. J. Appl. Clay. Scien. 37(1), 2007, p. 74-80.
- [29] HSIANG, P; ZHAOHUI, L; JIIN-SHUH, J; WEI-TEH, J; CHIH-JEN, W; KAO-HUNG, L. Adsorption of tetracycline on 2:1 layered non- swelling clay mineral illite. J. Appl. Clay. Scien. 67-68, 2012, p. 158-163.

- [30] FERRAGE, E. Etude expérimentale de l'hydratation des smectites par simulation des raies 00l de diffraction des rayons X. Implications pour l'étude d'une perturbation thermique sur la minéralogie de l'argilité du site Meuse-Haute Marne. Thèse de doctorat, 2004.
- [31] FERRAGE, E; TOURNASSAT, C; RINNERT, E; LANSON, B. Influence of pH on the interlayer cationic composition and hydration state of Ca-montmorillonite: Analytical chemistry, chemical modelling and XRD profile modelling study. J. Geoc. Cosmo. Acta. 69, 2005, p. 2797-2812.
- [32] JULLIENT, M; RAYNAL, J; KOHLER, E; BILDSTEIN, O. Physicochemical reactivity in clay rich materials: tools for safety assessment, Oil and Gas, Scien. Techno. 60, 2005, p. 107-120.
- [33] SALLES, F. Séquence d'hydratation multi-échelle, Détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques. Thèse de doctorat, 2006.
- [34] EGLOFFSTEIN, T.A. Natural bentonites-influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonites used in GLs. J. Geot. Geome. 19, 2001, p. 629-642.
- [35] MALIKOVA, N; MARRY, V; DUFRECHE, J.F; TURQ.P. Na/Cs montmorillonite : temperature activation of diffusion by simulation, J. Colloi. Inter. Scien. 9, 2004, p. 345-351.
- [36] BAKHTI, A. Elimination de polluants minéraux et organiques par des argiles modifiées. Thèse de doctorat, 2005.
- [37] VIALIS-TERRISSE, H. Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles. Thèse de doctorat, 2000.
- [38] KONAN, K. L. Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium. Thèse de doctorat, 2006.

- [39] GOPALUPUR, N. Organic synthesis using clay and clay-supported catalyst, J. Appl. Clay. Scien. 53, 2001, p. 106-138.
- [40] JIANG, J; KUN, M; YUNFENG, Z; SHUNLI, C; JIANTAI, M. Cobalt salophen complex immobilized into montmorillonite as catalyst for the epoxidation of cyclohexene by air , J. Appl. Clay. Scien. 45, 2009, p. 117-122.
- [41] MARÍN, H.G; TOORN, J.C.V.D; MAYORAL, J.A; GARCÍA, J.I. Epoxidation of cyclooctene and cyclohexene with hydrogen peroxide catalyzed by bis [3,5- bis (trifluoromethyl)- diphenyl] diselenide : Recyclable catalyst-containing phases through the use of glycerol-derived solvents, J. Molec. Cataly A. Chemic. 334, 2011, p. 83-88.
- [42] VURBEL, H; CIUFFI, K.J; RICCI, G.P; NUNES, F.S; NAKAGAKI, S. Highly selective catalytic epoxidation of cyclohexene and cyclooctene with t-butyl hydroperoxide by molybdenum (VI) compounds heterogenized in silica produced by the sol- gel process, J. Appl. CatalyA. Gener. 368, 2009, p. 139-145.
- [43] OUIDIRI, S; GUILLARD, C; CAPS, V; KHALAF, H. Epoxidation of olefins on photo irradiated TiO₂-pillared clays. J. Appl. Clay. Scien. 48, 2010, p. 431-437.
- [44] BRUTCHEY, R. L; MORK, B.V; SIRBULY, D.J; YANG, P; TILLEY, T.D. A diametric molecular precursor [(^tBuO)₂ Ti {μ-O₂Si [OSi(O^t Bu)₃]₂}]₂ to Ti(IV)/SiO₂ catalysts for selective cyclohexene epoxidation, J. Molec. Cataly A. Chemic. 238, 2005, p. 1-12.
- [45] MAO, H; LI, B; YUE, L; XU, J; DING, B; XIAOHUI, G; ZHOU, Z. Facile synthesis and catalytic properties of titanium containing silica-pillared clay derivatives with ordered mesoporous structure through a novel intra-gallery templating method, J. Microp. Mesopo Mater. 130, 2010, p. 314-321.
- [46] PAIVA, L. B ; MORALES, A .R; VALENZUELA DIAZ, F.R. Organoclays: Properties, preparation and applications. J. Appl. Clay. Scien. 42, 2008, p. 8-24.

- [47] HE, H; MA, Y; ZHU, J; YUANG, P; QING, Y. Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration. *J. Appl. Clay. Scien.* 48, 2010, p. 67-72.
- [48] LETAÏEF, S; MARTIN-LUENGO, M.A; ARANDA, P; RUIZ-HITZKY, E. A colloidal route for delamination of layered solids: novel porous-clay nanocomposites. *J. Advan. Funct. Mater.* 16, 2006, P. 401-409.
- [49] SAPAG, K; MENDIOROZ, S. Synthesis and characterization of micro-mesoporous solids: pillared clay. *Physicochemical and Engineering Aspects. J. Colloi. Surf. Physic. Engin. Aspe*, 187, 2001, p. 141-149.
- [50] KLOPROGGE, J.T; EVANS, R; HICKEY, L; FROST, R.L. Characterisation and Al-pillaring of smectites from Miles, Queensland (Australia). *J. Appl. Clay. Scien.* 20, 2002, p. 157-163.
- [51] BOUCHENAF, S. N; ISSAADI, R; GRANGE, P. Hydroconversion of n-heptane: a comparative study of catalytic properties of Pd/Sulfated Zr-pillared montmorillonite, Pd/Sulfated Zirconia and Pd/ γ alumina. *J. Appl. Cataly A.* 259, 2004, p. 9-15.
- [52] RESALA, H; KHALAF, H; VALVERDE, J.L; ROMEO, A; MOLINARI, A; MALDOTTI, A. Photocatalysis with Ti-pillared clays for the oxofunctionalization of alkylaromatics by O_2 . *J. Appl. Cataly A.* 352, 2009, p. 234-242.
- [53] HOUARI, H; SAIDI, M; TABET, D; PICCHAT, P; KHALAF, H. The removal of 4-chlorophenol and dichloroacetic acid in water using Ti-, Zr and Ti/Zr- pillared bentonites as photocatalyst. *J. Appl. Scien.* 2, 2005, p. 1136- 1140.
- [54] LATAEÏF, S; CASAL, B; ARANDA, P; MARTIN- LUENGO, M. A; RUIZ-HITZKY, E. Fe-containing pillared clays as catalysts for phenol hydroxylation. *J. Appl. Clay. Scien.* 22, 2003, p. 263-277.
- [55] CAUDO, S; GENOVESE, C; PERATHONER, S; CENTI, G. Copper-pillared clays

(Cu-PILC) for agro-food wastewater purification with H₂O₂. J. Microp. Mesop. Mater. 107, 2008, p. 46-57.

[56] LEE, S.H; SONG, D. I; JEON, Y.W. An investigation of the adsorption of organic dyes onto organo-montmorillonite. J. Environ. Technol. 22, 2001, p. 247-254.

[57] BERGAYA, F; AOUAD, T; MANDALIA, T; THENG, B.K.G; LAGALY, G. Pillared Clays and Clay Minerals. J. Hand. Clay. Scien . Ed Elsevier. 2006, p. 393-422.

[58] BOUKERROUI, A ; OUALI, M. S. Annales de chimie science des matériaux. 25, 2000, p. 583.

[59] PEREZ-MAQUEDA, L.A ; MONTES, O.M ; GONZÁLES-MACIAS, E.M ; FRANCO, F. Thermal transformations of sonicated pirophyllite. J. Appl.Clay. Scien. 24, 2004, p. 201-207.

CHAPITRE III

Phénomène d'adsorption

III.1.Introduction

La demande croissante de la société s'est matérialisée ces dernières années par des normes décidées par des organismes gouvernementaux, pour la purification des eaux, du sol et de l'air pollués. La conscience de l'effet des polluants sur la santé et de leurs risques écologiques ont permis dans la dernière décennie le développement de technologie de traitement afin de permettre le respect des normes de plus en plus exigeantes.

Les principales techniques de traitement de polluants appliquées sont : traitements biologiques, traitements chimiques conventionnels (l'oxydation thermique, la chloration, l'ozonation), et l'adsorption sur charbon actif (ou bien un autre adsorbant).

III.2.Définition

Qualitativement, l'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Il s'agit donc du passage de l'état de dissous à celui d'adsorbé. Le processus inverse s'appelle la désorption. Cette définition s'applique à toutes les substances dissoutes qu'elle soit ionisées ou pas et à toutes les surfaces solides. L'accès à ces surfaces se fait toujours par diffusion moléculaire dans les pores et peut constituer une limite à la fois cinétique et quantitative à l'adsorption.

La description de l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales :

- Les quantités adsorbées à l'équilibre, formalisées par les isothermes d'adsorption.
- Les vitesses d'adsorption obtenue par des études de cinétique.
- Les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leur structure chimique et l'aptitude à repasser en solution, donc désorbées.

III.3.Application

L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la

chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant.

III.4. Différents types d'adsorption

Les forces agissant à la surface d'un solide qu'il soit catalyseur ou pas proviennent d'une instauration. Quand un solide est exposé à un gaz, la concentration de ce gaz à la surface du solide est très supérieure à celle en phase gazeuse. Cette concentration très importante des molécules de ce gaz est appelée l'adsorption, selon la force de cette adsorption et la nature des liants qui unissent les molécules adsorbées au solide. Il est possible de distinguer deux types d'adsorption :

- * Adsorption chimique (Chimisorption);

- * Adsorption physique (Physisorption).

III.4.1. Adsorption Physique

L'adsorption physique (ou physisorption) met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 40 Kcal/mol [1-4], ce qui est considéré comme faible. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

III.4.2.Adsorption Chimique

La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules, sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [5]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 40 et 200Kcal/mol [6]; la distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

III.4.3.Critères de distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Expérimentalement, il est souvent possible de distinguer entre les deux types d'adsorption; mais, dans certain cas, il est nécessaire d'examiner plusieurs critères simultanément pour pouvoir conclure.

***Nature des forces**

- La physisorption est causée par des forces d'interaction moléculaire, qui ont pour origine les attractions quise manifestent entre les dipôles instantanés et induits lors du rapprochement des molécules se trouvant sur les sites d'adsorption du solide. Pour cette raison l'adsorption physique est appelée adsorption de Van Der Waals.
- La chimisorption implique un réarrangement d'électrons entre l'adsorbat et la surface du solide qui interagissent avec pour conséquence la formation d'une liaison chimique qui peut être covalente, polaire ou ionique quand il y a transfert d'électron.

***La chaleur d'adsorption**

La chaleur dégagée lors de l'adsorption est probablement la plus importante de ces critères.

- En physisorption la chaleur libérée par mole de gaz adsorbée est généralement comprise entre 2 et 6 Kcal/mol, mais des valeurs allant jusqu'à 40 Kcal/mol peuvent être trouvées.
- En chimisorption, cette chaleur est rarement inférieure à 40 Kcal/mol. Elle est de quelques dizaines de Kcal/mol. Cependant des valeurs inférieures comparables aux chaleurs d'adsorption physique peuvent être rencontrées, ceci étant dû au concept d'adsorption endothermique.

***La vitesse du processus d'adsorption et de désorption**

- L'adsorption physique s'établit très rapidement parce qu'elle ne requiert pas d'énergie d'activation
- La chimisorption par contre, comme beaucoup de processus, requiert une énergie d'activation qui ralentit le processus.

***La réversibilité**

- L'adsorption physique est complètement réversible avec les cycles d'adsorption et de désorption se produisant alternativement sans changement de la nature de l'adsorbât.
- La chimisorption peut être réversible ou pas; un changement chimique de l'adsorbât durant la désorption est une preuve de son non réversibilité. L'exemple de l'adsorption chimique de l'oxygène sur un charbon actif peut être cité. La désorption se produit en libérant par chauffage à température élevée, l'oxygène sous forme de CO ou CO₂.

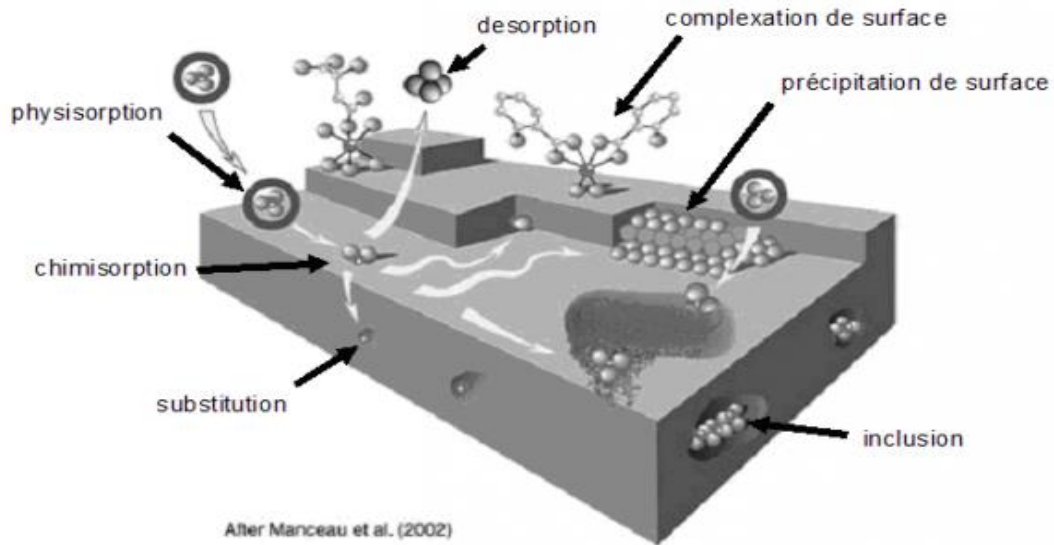


Figure III.1.Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [6].

III.5.Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes :

- 1- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface de grains).
- 3- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- 4- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

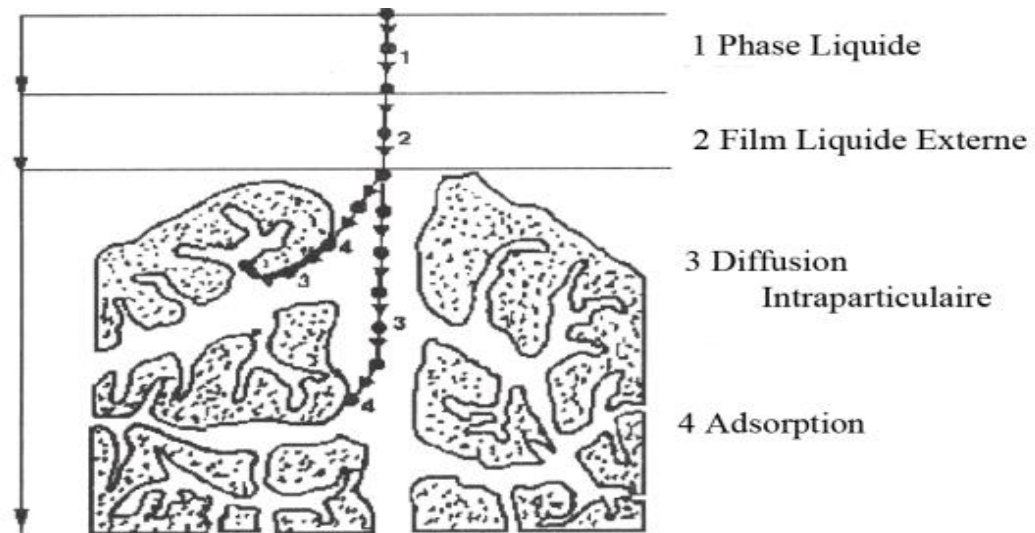


Figure III.2. Domaine d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [7].

III.6.Aspect thermodynamique du processus d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour la caractérisation des adsorbants, mais cette caractérisation est incomplète sans avoir des informations sur la quantité d'énergie mise en jeu.

L'adsorption est un processus généralement exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui conduit à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de la température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances.

Coefficient de distribution : le coefficient de distribution est un cas particulier de la relation de Langmuir et est défini pour des faibles concentrations d'espèces adsorbées. Le coefficient de distribution K_d est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restante en solution par volume de solution. Il caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, et peut se traduire par l'expression [8] :

$$K_d = \frac{(C_0 - C_{eq})}{C_{eq}.m} V \quad (1)$$

Avec :

K_d : coefficient de distribution (L/g)

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)

C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L)

V : volume de l'adsorbat (L)

m : masse de l'adsorbant (g)

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmohotz :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

Associée à la relation obtenue par intégration de Van't Hoff :

$$\Delta G = -R.T.LnK_d \quad (3)$$

Nous permet de déterminer l'enthalpie et l'entropie à partir de l'équation suivante :

$$LnK_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (4)$$

Avec :

ΔH : Enthaplie (KJ/mol)

ΔS : Entropie (KJ/mol)

ΔG : Energie libre (KJ/mol)

R : constante des gaz parfait (J/mol. °K)

T : température (°K)

Le tracé de LnK_d en fonction de $1/T$ permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamique ΔH et ΔS à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente. Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative. La valeur positive de l'enthalpie indique que le processus est endothermique, la valeur élevée ($\Delta H > 40K$ KJ/mol) indique que le comportement est de nature chimique (chimisorption).

III.7. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

III.7.1. Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption

La figure III.3 montre les cinq types d'isotherme que distingue la classification de l'IUPAC dans le cas d'adsorption en phase gazeuse. Ces types d'isotherme se rencontrent aussi dans le cas de l'adsorption en phase aqueuse.

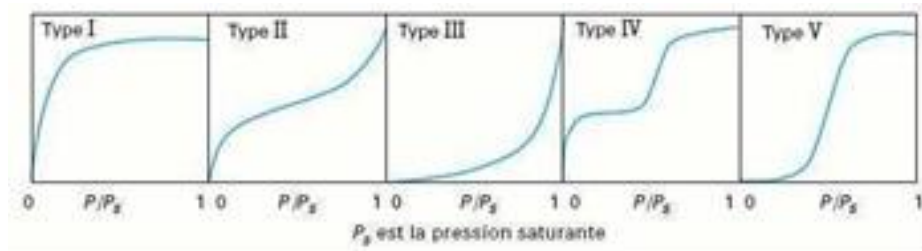


Figure III.3. Types d'isothermes selon la classification de l'IUPAC

Isotherme d'équilibre d'adsorption de type I

Une isotherme de type I est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations et la forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir dans lequel les sites d'adsorption sont considérés équivalents.

Isotherme d'équilibre d'adsorption de type II et III

Les isothermes de types II et III sont observées dans le cas d'adsorption ayant un volume macroporeux important. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en

multicouche jusqu'à condensation capillaire ce qui traduit l'existence d'interaction intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules et le solide. Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, la majorité des isothermes rencontrées sont de type I ou II.

Isotherme d'équilibre d'adsorption de type IV

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

Isotherme d'équilibre d'adsorption de type V

Les isothermes de type V sont caractéristiques d'adsorbant microporeux avec formation de multicouches dès les faibles concentrations. Comme pour l'isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interaction plus fortes entre les molécules qu'entre molécules et adsorbants [9].

Il est important de préciser que le lien entre la forme de l'isotherme et le mode d'adsorption s'applique dans le cas des gaz, mais cette vision apparait moins adaptée au cas de l'adsorption en solution aqueuse. En effet, les interactions mises en jeu sont beaucoup plus diverses et les caractéristiques physiques de l'adsorbant ne sont plus aussi prépondérantes. La nature des fonctions de surface et celle des molécules jouent dans ces conditions un rôle important.

III.7.2. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

III.7.2.1. Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques :

- * les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ; chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- * l'adsorption se fait en monocouche ;
- * il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation :

$$q_e = \frac{KbC_{eq}}{1 + KC_{eq}} \quad (5)$$

- C_{eq} : Concentration à l'équilibre en mg/L
- q_e : Quantité de substance adsorbée par une unité de masse d'adsorbant en mg/L
- K : Constante
- b : Capacité maximale d'adsorption en mg/g.

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une constante adimensionnelle appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre, R_L (Tableau III.1) défini par Ozcan [10].

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L \cdot C_0)} \quad (6)$$

Tableau III.1. Signification du facteur de séparation R_L

Valeur de R_L	Types de l'isotherme
$R_L > 1$	Défavorable
$R_L = 1$	Linéaire
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 0$	Irréversible

III.7.2.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique des composés organiques sur le charbon actif, à des concentrations relativement élevées dans l'eau et l'eau usée. Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par les équations suivantes :

$$q_e = K_f C_{eq}^{1/n} \quad (7)$$

L'évaluation Freundlich est empirique mais souvent utile pour la description des données.

Le tracé de $\log q_e$, en fonction de $\log C_{eq}$ donne une droite d'ordonnée à l'origine à l'origine la constante $\log K_f$ est un indicateur de la capacité d'adsorption et est égale à la valeur de q_e lorsque la concentration à l'équilibre est égale à 1 ($\log C_{eq} = 0$), et de pente $1/n$ représentant l'intensité de l'adsorption dépendant de la nature de l'adsorbat et de la température dont la valeur est encadrée selon $0,3 < n < 0,5$ pour une bonne vérification du modèle.

III.7.2.3. Isotherme de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que l'logarithmique, comme appliqué dans l'équation Freundlich. L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante [11,12].

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T} \right) \cdot \ln(A_T C_e) \quad (8)$$

Où

b_T et A_T sont des constante d'isotherme de Temkin,

R : Constante des gaz l'universel (8,314 KJ/mol),

C_e : La concentration à l'équilibre des ions métallique (mg/L)

T : La température absolue.

III.7.2.4. Isotherme de Dubinin-Raduskevich

Une autre équation utilisée dans l'analyse des isothermes a été proposée par Dubinin et Raduskevich en 1947 [10, 12, 13]. Elle suppose une surface hétérogène. Cette équation est utilisée pour estimer les caractéristiques de porosités apparentes et l'énergie libre d'adsorption [14]. L'équation est exprimée comme suit :

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (9)$$

L'équation (9) peut être linéarisée sous forme :

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (10)$$

Avec q_m la capacité maximum théorique d'adsorbat adsorbé à la surface du solide et ε , le potentiel de Polanyi, correspondant à :

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \left(\frac{1}{C_{eq}} \right) \right) \quad (11)$$

La constante β représente l'adsorption de la molécule sur l'adsorbant suite à son transfert depuis la solution [10]. β et E (KJmol⁻¹) sont liés par la relation:

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{1/2}} \quad (12)$$

Ainsi, en traçant $\text{Ln}q_e$ en fonction de ε^2 il est possible d'obtenir la valeur de q_m (mol.g^{-1}) et β . E permet de savoir si l'adsorption suit un mécanisme d'échange d'ions ou si c'est une adsorption physique. Si E est comprise entre 8 et 16 KJ.mol^{-1} , le processus suit une adsorption par échange d'ions, tandis que pour les valeurs de $E < 8 \text{ KJ.mol}^{-1}$, le processus d'adsorption est de nature physique et si $E > 16 \text{ KJ.mol}^{-1}$ le processus est dominé par la diffusion intraparticulaire [10,13].

III.7.2.5.Isotherme BET (Brunauer, Emmett, Teller)

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

L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante [15,16] :

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K \left(\frac{C}{C_0} \right)}{\left(1 - \frac{C}{C_0} \right) \left[1 + (K - 1) \frac{C}{C_0} \right]} \quad (13)$$

Où

C : concentration au temps t

C_0 : concentration initiale (mg.L^{-1})

q_t : capacité adsorbée au temps t (mg.g^{-1})

q_m : capacité de rétention monomoléculaire (mg.g^{-1}).

III.7.2.6.Isotherme de Toth

Toth [17] a modifié l'équation de Langmuir pour diminuer l'erreur expérimentale. L'application de son équation est mieux adaptée à l'adsorption en multicouches similaire à

l'isotherme de BET, qui est un type spécial d'isotherme de Langmuir et à une validité très restrictive [7]. L'équation du modèle Toth est représentée par :

$$q_e = \frac{q_{mT} C_e}{\left(\frac{1}{K_T + C_e^{mT}} \right)^{1/mT}} \quad (14)$$

Avec, q_e la quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}), C_e la concentration du soluté à l'équilibre (mg.L^{-1}), q_{mT} la capacité maximale d'adsorption de Toth (mg.g^{-1}), K_T et m_T sont les paramètres de Toth.

III.7.3. Facteurs influençant l'adsorption

III.7.3.a. Concentration

On observe en général que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich lorsque les concentrations dissoutes sont faibles. On remarque alors que l'adsorption passe fréquemment par un maximum puis décroît pour devenir négative.

III.7.3.b. Vitesse d'adsorption

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est moins rapide.

La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption. Il est donc vraisemblable qu'en diminuant la viscosité on augmente la vitesse.

III.7.3.c. Nature d'adsorbant

L'adsorption en phase liquide a lieu le plus souvent par le mélange de l'adsorbant en l'introduisant dans la solution à l'état pulvérulent. Il est ensuite séparé par filtration.

Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée suivant la polarité de la surface externe, car cette dernière a une affinité avec l'eau et l'alcool. Les adsorbants polaires

sont « hydrophiles », d'autre part les adsorbants non polaires sont en général dits « hydrophobes ». Les adsorbants polymériques et les adsorbants carbonés sont des exemples d'adsorbants non polaires qui ont moins d'affinité pour l'eau [18].

III.7.3.d. La nature de l'adsorbât

Suivant la polarité d'adsorbant et d'adsorbat, le taux d'adsorption est différent. Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire. La réduction de la concentration de l'adsorbât sur la surface de l'adsorbant entraîne l'enlèvement d'une grande quantité d'adsorbât à partir de la solution. Les isothermes d'adsorption sont établies en fonction de la concentration à l'équilibre entre le liquide et le solide englobant les effets cumulés de l'adsorption à la surface totale du solide (externe et interne).

III.7.3.e. Cinétique d'adsorption

La cinétique chimique est la science qui s'occupe de la façon dont les réactions chimiques procèdent (mécanisme) et de leur vitesse.

Deux motivations principales pour étudier la cinétique :

- ❖ Prédire les facteurs qui peuvent influencer la vitesse : température, pression, concentration, présence d'un catalyseur.....
- ❖ Relier la vitesse au « mécanisme » : une réaction dont nous écrivons l'équation stœchiométrique de manière globale, est en fait une succession de réactions élémentaires. Ces deux motivations relèvent de la cinétique proprement dite. A un niveau encore plus fin, on peut s'intéresser au mécanisme d'une réaction élémentaire.

III.7.3.e.1. Définition

La cinétique de l'adsorption présente un intérêt considérable pour la mise en œuvre d'un adsorbant dans une opération industrielle basée sur les phénomènes d'adsorption, ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour améliorer un adsorbant et pour atteindre la cinétique la plus rapide possible [19].

En général le processus dynamique de l'adsorption, tant en phase gazeuse qu'en phase liquide peut être divisé en trois étapes :

- Le transfert de masse externe : ce qui implique le transfert de l'adsorbât à la surface de la particule d'adsorbant.
- Le transfert de masse interne : c'est la pénétration de l'adsorbât dans le système poreux de l'adsorbant.
- L'adsorption proprement dite : cette étape est considérée comme extrêmement rapide en cas des gaz, et lente en cas des liquides.

Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape de transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption, alors qu'en présence d'adsorbants poreux, c'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption. La cinétique de l'adsorption et de désorption sur un adsorbant poreux est devenue un sujet important, dans le processus de séparation et purification [20,21].

III.7.3.e.2. Quelques modèles cinétiques

Différents modèles d'étude cinétique ont été utilisés pour étudier le processus du mécanisme de l'adsorption, parmi ces modèles :

*Modèle de Lagergren

Le pseudo-premier ordre [22,23] dont l'équation est donnée par :

$$\frac{dq}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (15)$$

Dont :

q_e : la quantité du colorant adsorbée au temps d'équilibre (mg.g^{-1})

q_t : la quantité du colorant adsorbée au temps t (mg.g^{-1})

K_1 : la constante de vitesse du pseudo-premier ordre (min^{-1})

Le pseudo-deuxième ordre [24,25] dont l'équation de ce modèle est donnée par :

$$\frac{dq}{dt} = K_2 (q_e - q_t) \quad (16)$$

Dont :

K_2 : la constante de vitesse pseudo-2^{ème} ordre ($\text{g. mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)

$h = K_2 \cdot q_e^2$: la vitesse initiale de diffusion ($\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1}$)

***Paramètre de vitesse de diffusion intraparticulaire [26]**

Le paramètre de vitesse de diffusion intraparticulaire est donné par l'équation suivante :

$$q_t = K_{\text{int}}^{1/2} + C \quad (17)$$

- C : ordonnée à l'origine
- K_{int} : la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire.

***Le modèle de Bangham [27]**

$$\log \log \left(\frac{C_0}{C_0 - q_t \cdot m} \right) = \log \left(\frac{K_0 \cdot m}{2.303 \cdot V} \right) + \alpha \log t \quad (18)$$

Avec :

C_0 : La concentration initiale de la solution (mg.L^{-1})

V : Le volume de la solution (mL)

q_t : La capacité d'adsorption (mg.g^{-1})

m : La masse de l'adsorbant (mg)

***Equation d'Elovich**

L'équation d'Elovich est également utilisée avec succès pour décrire les cinétiques du second ordre en supposant que les surfaces solides réelles sont énergétiquement hétérogènes [28-30]. La forme linéaire de cette équation [31,32] :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t + t_0) \quad (19)$$

Où :

α : le taux d'adsorption initiale en (mg.g⁻¹min⁻¹)

β : constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption (g.mg⁻¹)

$t=1/(\alpha \cdot \beta)$ en min.

III.8.Conclusion

L'adsorption est le phénomène par lequel des molécules présentes dans un fluide (adsorbat) viennent se fixer à la surface d'un matériau (adsorbant) par l'intermédiaire d'interactions physiques ou chimiques. Les matériaux présentant des capacités d'adsorption importantes ont une structure poreuse très développée ce qui crée une grande surface spécifique. Cette surface poreuse se caractérise par une distribution de la taille des pores, qui varie selon le type d'adsorbant. Les isothermes d'équilibre d'adsorption permettent d'obtenir des informations sur l'affinité des molécules pour le matériau et la capacité d'adsorption de ce dernier.

Références Bibliographiques

- [1] PELEKANI, C; SNOEYINK, V.L. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. *Carbon*. 38, 2000, p. 1423-1436.
- [2] ZHANG, J; LI, Y; ZHANG, C; JING, Y. Adsorption of malachite green from aqueous solution onto carbon prepared from *Arundo donax* root. *J. Hazard. Mater.* 150 (3), 2008, p. 774-782.
- [3] TERMOUL, M; BESTANI, B; BENDERDOUCHE, N; BELHAKEM, M; NAFFRECHOUX, E. Removal of Phenol and 4-Chlorophenol from Aqueous Solutions by Olive Stone-based Activated Carbon. *Adsor. Scien. Techno.* 24, 2006, p. 5.
- [4] AL-DEGS, Y.S; EL-BARGHOUTI, M.I; EL-SHEIKH, A.H; GAVIN, M; WALKER, G.M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments*. 77(1), 2008, p. 16-23.
- [5] BESTANI, B. Amélioration du pouvoir d'adsorption d'une plante saharienne en vue de l'élimination de substances organiques et inorganiques. Thèse de Doctorat, 2005.
- [6] MANCEAU, A; MARCUS, M.A; TAMURA, N. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science*. *Rev. Minera. Geoch.* 49, 2002, p. 341-428.
- [7] BARKA, N. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation supportée photocatalytique sur TiO₂. Thèse de doctorat, 2008.
- [8] ATTOUTI, S. Activation de deux algues méditerranéennes par diverses méthodes pour l'élimination de colorants. Thèse de Doctorat en Science, 2013.

- [9] LAUTRETTE, S. Utilisation des Fibres de Carbone Activé comme catalyseurs d'O - et N-glycosylation Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides. Thèse de Doctorat, 2004.
- [10] ÖZCAN, A; MINE ÖNCÜ, E; SAFA ÖZCAN, A. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite. *J. Colloid. Surf. A*. 277, 2006, p. 90-97.
- [11] YUPENG, G; JINGZHU, Z; HUI, Z; YANG, S; QI, J; WANG, Z; XU, H. Use of Rice Husk Based Porous Carbon for the Adsorption of Rhodamine B from Aqueous Solution. *Dyes and Pigments*. 66 (2), 2005, p. 123-128.
- [12] KAVITHA, D; NAMASIVAYAM, C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Biore. Technol.* 98, 2007, p. 14-21.
- [13] ÖZCAN, A; SAFA ÖZCAN, A. Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite. *J. Hazard. Mater. B*. 125, 2005, p. 252-259.
- [14] HOESFALL, M; AYEBAEMI, I. Equilibrium Sorption Study of Al^{3+} , Co^{2+} and Ag^{+} in Aqueous Solutions by Fluted Pumpkin (*Telfairia Occidentalis* HOOK f). *Wast. Bioma.* 52, 2005, p. 174-181.
- [15] HAMDAOUI, O; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 147, 2007, p. 401-411.
- [16] GHARBI, N. Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Thèse de doctorat, 2008.
- [17] KENG-TUNG, W; PIN-HSUEH, W; FENG-CHIN, W; RU-LING, J; RUEY-SHIN, J. A novel approach to characterizing liquid-phase adsorption on highly porous activated carbons using the Toth equation. *J. Chem. Eng.* 221, 2013, p. 373-381.

- [18] CHEN, H; ZHAO, J; DAI, G. Silkworm exuviae a new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 186, 2011, p.320-327.
- [19] ARIVOLI, S; ARIVOLI, M; THENKUZHALI, P; MARTIN DEVA, P. Adsorption of rhodamine B by acid activated carbon-Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *J. electron.Chem.* 1 (2), 2009, p. 138-155.
- [20] HEMA, M; MARTIN DEVA, P; Adsorption of malachite green onto carbon prepared from borassus bark. *J. Arab. Science. Eng.* 34, 2009, p. 677-681.
- [21] WANG, L; JIANG, Z; ZHAO, R; CONG, L; LI, Y; CHENGLU, Z. Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination.* 254, 2010, p.68-74.
- [22] HWABAEK, M; OLAKITAN, C; IJAGBEMI, S-J; DONG, S. Removal of Malachite Green from aqueous solution using Degreased coffee bean. *J. Hazard. Mater.* 176, 2010, p. 820-826.
- [23] ONAL, Y. Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green on to activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 146 (1-2), 2007, p. 194-203.
- [24] BENNANIKARIM, A; MOUNIR, B, HACHKAR, M; BAKASSE, M; YAACOUBI, A. Adsorption of Malachite Green dye onto raw Moroccan clay in batch and dynamic system. *J. Enviro.Const.Civi.Eng.* 2, 2011, 544-550.
- [25] MANA, M; OUALI, M.S; DEMENORVAL, L.C; Removal of basic dyes from aqueous solutions with a treated spent bleaching earth. *J. Colloid. Inter. Science.* 307, 2007, p. 9-16.
- [26] HAMEED, B.H; EL-KHAIARY, M.I. Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling, *J. Hazard. Mater.* 159, 2009, p.574-579.

- [27] AYYAPPAN, R; CARMALIN SOPHIA, A; SWAMINATHAN, K; SANDHYA, S. Removal of Pb (II) from aqueous solution using carbon derived from agricultural wastes. J. Proc. Biochem. 40, 2005, p.1293-1299.
- [28] CHUN-WAI, W; JOHN, P.B; GUOHUA, C; GORDON, M. Kinetics and equilibrium studies for the removal of cadmium ions by ion exchange resin. J. Enviro. Chem. Eng. 2, 2014, p. 689-707.
- [29] FENG-CHIN, W; RU-LING, T; RUEZ-SHIN, J; Characteristics of Elovich equation used for the analysis adsorption kinetics in dye-chitosan systems. J. Chem. Eng. 150, 2009, p.366- 373.
- [30] SUSHANTA, D; ARJUN, M; KRIVESHINI, P. Impact of process parameters on removal of congo red by graphene oxide from aqueous solution. J. Enviro. Chem. Eng. 2, 2014, p. 260-272.
- [31] QIUJU, D; JIANKUN, S; YANHUI, L; XIAOXIA, Y; ; XIAOXIA, W; ZONGHUA, W; LINHUA, X. Highly enhanced adsorption of congo red onto graphene oxide/chitosan fibers by wet-chemical etching off silica nanoparticles. J. Chem.Eng. 245, 2014, p. 99-106.
- [32] GRUNENWALD, A; KEYSER, C; SAUTEREAU, A.M; CRUBEZY, E; LUDES, B; DROUET, C. Adsorption of DNA on biomimetic apatites : Toward the understanding of the role of bone and tooth mineral on the preservation of ancient DNA. J. Applie. Clay.Science.292, 2014, p. 867-875.

Partie II

Etude expérimentale

Chapitre IV : Matériels et Méthodes

IV.1. Introduction

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

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

En deuxième lieu, nous présenterons les techniques de caractérisation des solides obtenus ainsi que les conditions expérimentales de ces analyses. Il s'agit de la diffraction des rayons X, la mesure de la surface spécifique par la méthode de BET, la spectrophotométrie infrarouge, la spectrométrie de fluorescence X puis la mesure de la capacité d'échange cationique (C.E.C), ainsi que la mesure de pH.

IV.2.Préparation de l'adsorbant

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

IV.2.1. Préparation de la montmorillonite sodée

IV.2.1.a. Sédimentation de l'argile

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

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

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

L'argile obtenue par sédimentation est traitée chimiquement avec HCl (0,5M), et avec de l'eau oxygénée H_2O_2 . Après chaque opération, le culot argileux est filtré puis lavé jusqu'à élimination totale des chlorures (test aux nitrates d'argent).

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

La saturation par du sodium est effectuée pour assurer une homogénéisation de l'argile. Ceci se fait par échange avec une solution de NaCl (1N) L'opération est répétée jusqu'à ce que le surnageant ne contienne plus de chlorures (test au $AgNO_3$).

IV.2.2. Activation thermique de la bentonite

Les minéraux argileux se comportent comme adsorbants et comme échangeurs d'ions. Ces deux propriétés interviennent selon la nature de la substance à éliminer et de la solution à traiter. Dans certains cas, c'est la combinaison des deux phénomènes qui se produit. Pour cela il faut que le matériau possède une surface spécifique et une CEC élevées. Ceci nous a amené à envisager un procédé d'activation qui puisse augmenter la surface spécifique sans pour autant affecter la valeur de la capacité d'échange de cations. Nous avons pensé à activer la montmorillonite thermiquement, autrement dit, nous avons effectué une calcination en élevant la température par palier de $100^{\circ}C$ jusqu'à $500^{\circ}C$ pendant 12 heures. Les argiles obtenues notées ANa300°C et ANa500°C.

IV.2.3. Préparation des argiles pontées**IV.2.3.a. Solution pontante**

Dans cette partie de notre travail, nous avons synthétisé une solution pontante à base de titane (Ti). Dans la préparation de la solution pontante, nous utilisons le même procédé qui consiste à titrer une solution d'un sel métallique par une solution d'acide chlorhydrique.

Lors du titrage, l'homogénéisation de la solution pontante est réalisée par un agitateur rapide et puissant pour éviter la sursaturation locale de la solution, qui peut déclencher la formation du précipité de l'oxyde de titane (TiO_2). Les différentes conditions de préparation de la solution pontante sont reproduites par le tableau IV.1.

IV.2.3.b. Complexe inorgano- montmorillonite (CIM)

Comme décrit dans le chapitre II, le pontage des argiles est une modification chimique de la structure du minéral argileux dont le principe général consiste à former au sein de ses espaces interfoliaires des piliers d'oxydes métalliques. En raison de leur robustesse, ces piliers confèrent au minéral argileux une stabilité thermique remarquable et une ouverture importante de leurs feuillets en engendrant une augmentation de sa surface spécifique et de son volume poreux. Dans le cas où l'oxyde métallique serait réactif, son intercalation sous forme de pilier dote de plus le minéral argileux de fonctionnalité. Le principe de modification des minéraux argileux par pontage repose sur les propriétés d'échange cationique de ceux-ci, suivi d'un traitement thermique.

Une suspension de A-Na initialement bien homogénéisée pendant une heure est titrée goutte à goutte par une solution pontante sous agitation rapide et permanente [1].

A la fin de la titration, nous laissons la montmorillonite en contact avec le polycation dans le but d'assurer une bonne insertion.

Après plusieurs lavages avec de l'eau distillée et filtration sous vide, le complexe est séché dans une étuve à l'abri de toute contamination extérieure surtout par les produits organiques volatils. Après, on fait un traitement thermique de l'argile intercalée à 300°C et 500°C pendant 12 heures ; les argiles obtenues seront notées A-Ti 300°C et A-Ti 500°C .

Tableau IV.1. Condition expérimentales de pontage

Rapport molaire HCl /Ti	Température De synthèse ($^\circ\text{C}$)	Ti/argile (mol/g)	Argile/eau (wt%)	V_{Ti} (mL)	V_{HCl} (mL)	Temps de vieillissement (heures)	Séchage ($^\circ\text{C}$)
2	25	0,32	0,02	15,33	8.28	12	40

IV.3.Méthode de caractérisations

IV.3.1. Caractérisation Structurale

IV.3.1.a. Diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X est particulièrement adaptée à l'étude de la morphologie des argiles. Les raies les plus intenses correspondent aux réflexions des plans 001, donc les distances réticulaires d_{001} très représentatives de l'espace inter-foliaires des argiles.

L'analyse des échantillons a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre X'PERT Pro Philips Analytical fonctionnant à la longueur d'onde K_{α} du cuivre ($\lambda=1,5418$) sous une tension de 45 kV et une intensité de 40 mA. La durée d'exposition est de 10 min ou 20 min. Les rayons X de longueur d'onde λ peuvent se réfléchir sur les plans réticulaires déterminés par la loi de Bragg suivant un angle θ [2,3].

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

θ : angle de diffraction

n : un nombre entier appelé «ordre de diffraction »

λ : longueur d'onde des rayons X.

IV.3.1.b. Mesure de la surface spécifique (Méthode BET)

La surface spécifique des argiles est estimée par la méthode BET (**B**runauer, **E**mett et **T**eller).

La détermination expérimentale de la surface spécifique repose sur le principe de l'adsorption d'une couche monomoléculaire de substance. A partir de la quantité d'adsorbat, des dimensions des molécules adsorbées et de leurs possibilités d'arrangement, on peut évaluer la surface sur laquelle les molécules d'adsorbat sont fixées. Les substances adsorbables sont généralement des gaz inertes comme l'azote [4,5].

Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (-195°C). Ces mesures d'adsorption nécessitent

une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote.

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

Les mesures des surfaces spécifiques des argiles, par la méthode B.E.T, ont été réalisées à l'aide d'un appareil Micromeritics modèle 2100E. La mesure a été effectuée à 77°K sur un échantillon de 0,5g d'argile préalablement dégazé sous vide à 250°C pendant 24 heures, sous différentes pressions d'équilibre dont la transformée linéaire est :

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \left(\frac{C-1}{V_m \cdot C} \right) \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{IV.1}$$

Où

P : est la pression d'équilibre de l'adsorbat (mm Hg)

P₀ : la pression de saturation à la température de l'adsorption (mm Hg)

C : une constante

V : le volume du gaz adsorbé à 273 K° et 1atm (cm³/g)

V_m : volume maximum pour saturer la surface du solide

Les valeurs de C et V_m sont obtenues à partir de la pente de la droite $f\left(\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)}\right) = \left(\frac{P}{P_0}\right)$, et de son ordonnée à l'origine.

Si l'aire d'encombrement d'une molécule de gaz est connue (16,2 Å² pour l'azote), la surface spécifique du solide S_{B.E.T} est obtenue grâce à la relation suivante :

$$S_{B.E.T} = \frac{N_A \cdot A_{gaz} \cdot V_m}{V_{mol} \cdot m_{solide}} \quad \text{IV.2}$$

Où

N_A : le nombre d'Avogadro

V_{mol} : le volume molaire du gaz ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

m_{solide} : la masse de l'échantillon solide (Kg)

IV.3.1.c. Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge demeure une méthode très utilisée pour compléter les constatations faites sur la structure des argiles par diffraction des rayons X. Elle permet de rendre compte des modifications à l'intérieur d'un réseau cristallin et fournit des renseignements précieux sur les molécules d'eau adsorbées et les groupements hydroxyles structuraux des minéraux argileux [6-9].

Les spectres infrarouges sont réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR de type « SHI MADZU » Fourier Transform -8300 », sur une gamme de fréquence de 400 à 4000 cm^{-1} . Les Échantillons sont conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (2/100 en poids).

IV.3.1.d. Spectrométrie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une méthode d'analyse chimique utilisant une propriété physique de la matière : la fluorescence de rayons X.

Lorsque l'on bombarde de la matière avec des rayons X, la matière réémet de l'énergie sous la forme de rayons, c'est la fluorescence X, ou émission secondaire de rayons X.

Le spectre des rayons émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon. En analysant ce spectre, on peut en déduire :

- Identifier les éléments chimiques présents constituant l'échantillon.
- Quantifier les éléments présents.

La composition en composés est calculée, en général par le logiciel d'analyse, à partir des concentrations en éléments et des formules chimiques.

IV.3.2. Caractérisation physico-chimique

IV.3.2.a. Mesure de pH

La mesure du pH de la suspension argileuse est très importante pour la détermination de la nature de la surface de notre échantillon.

Pour cela, 1 g d'adsorbant est mis en solution aqueuse par addition de 100 ml d'eau distillée (à pH neutre). La solution est agitée pendant 24 heures, puis filtrée.

Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre à électrode en verre préalablement étalonné. La valeur du pH est notée après stabilisation.

IV.3.2.b. Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC)

Plusieurs méthodes nous permettent de quantifier la masse d'ions positifs susceptibles d'être échangés et retenus par les particules argileuses. Les différents procédés consistent à remplacer les cations compensateurs contenus dans l'espace interfoliaire par d'autres éléments, puis de doser les concentrations résiduelles de ces éléments. Parmi les procédés utilisés pour la mesure de la CEC, on peut citer la méthode au cobalt, la méthode conductimétrique [10,11] et la méthode au bleu de méthylène [12].

Dans notre travail, nous avons utilisé la méthode conductimétrique.

Principe

Par une solution molaire de chlorure de baryum, on effectue un échange entre les cations Na^+ retenus par l'argile et les ions Ba^{2+} du réactif. Après lavage, on déplace le baryum fixé par un sel de magnésium en enregistrant la courbe de la conductivité électrique en fonction du volume du réactif pour déterminer le point équivalent.



Mode opératoire

1 g d'argile est mis en suspension dans 100 ml d'eau distillée. La solution est ainsi agitée pendant 20 minutes. 150 ml de solution de BaCl_2 tamponnés à $\text{pH} = 8,2$ seront ajoutés à la suspension. Le mélange est maintenu sous agitation à une température fixe. L'opération précédente est répétée trois fois afin d'introduire un maximum d'ions Ba^{2+} ; l'argile sera lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'au test négatif au nitrate d'argent puis laissée sécher. 0,5 g d'argile sera transféré dans 50 ml d'eau distillée. Le titrage conductimétrique est effectué par une solution de sulfate de magnésium de concentration 0,018 M.

Le point équivalent est déterminé au point de concours des deux demi droites du graphe conductivité = $f(V_{\text{mlMgSO}_4})$. La capacité d'échange cationique CEC est alors déterminée par calcul comme suit :

$$CEC = (C_{\text{MgSO}_4} \cdot 2) V \cdot 200 \quad \text{IV.3}$$

Avec :

CEC : Capacité d'échange cationique exprimée en meq/100g d'échantillon.

V : volume ajouté en MgSO_4 (mL).

Références Bibliographiques

- [1] BOURAS, O. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse de Doctorat, 2003.
- [2] BLACHIER, C; MICHOT, L; BIHANNIC, I; BARRES, O; JACQUET, A; MOSQUET, M. Adsorption of polyamine on clay minerals. J. Colloï. Inter. Scien, 336, 2009, p. 599-606.
- [3] GAUTIER, M. Interaction entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes. Thèse de doctorat, 2008.
- [4] ZAPATTA-MASSOT, C. Synthèse de matériaux composites par co-broyage en voie sèche. Caractérisation des propriétés physico-chimique et d'usage des matériaux. Thèse de doctorat, 2004.
- [5] CREANGĂ, M. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de doctorat, 2007.
- [6] BISHOP, J; MADEJOVA, J. The influence of structural Fe, Al and Mg on the infrared OH bands in spectra of dioctahedral smectites, J. Clay Minerals. 37(4), 2002, p.607-616.
- [7] MADEJOVA, J. FTIR techniques in clay mineral studies. Vibrational Spectroscopy. 31, 2003, p.1-10.
- [8] GIONIS, V; KACANDES, G.D; KASTRITIS, I.D; CHRYSSIKOS, G.D. On the structure of the palygorskite by mid-and near- infrared spectroscopy. J. American Mineralogist. 91, 2006, p. 1125-1133.

- [9] GIONIS, V; KACANDES, G.D; KASTRITIS, I.D; CHRYSSIKOS, G.D .Combined near-infrared and X-ray diffraction investigation of the octahedral sheet composition of palygroskite. *J. Clays and Clays Minerals*. 55(6), 2007, p.543-553.
- [10] AMMANN, L; BERGAYA, F; LAGALY, G .Determination of the cation exchange capacity of clays with copper complexes revisited. *J. Clays Minerals*, 40, 2005, p. 441-453.
- [11] FAVRE, F; BOGDAL, C; GAVILLET, S; STUCKI, J.W. Changes in the CEC of a soil smectite –kaolinite clay fraction as induced by structural iron reduction and iron coatings dissolution. *J. Applie. Clay. Scien*, 34, 2006, p. 95-104.
- [12] PENTRAK, M; CZIMEROVA, A; MADEJOVA, J; KOMADEL, P. Changes in layer charge of clay minerals upon acid treatment as obtained from their interactions with methylene blue. *J. Applie. Clay. Scien*, 55, 2012, p. 100-107.

Chapitre V

Caractérisation Des Absorbants : Résultats et Interprétations

V.1.Introduction

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

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

V.2. Caractérisation des matériaux d'adsorption

V.2.1. Examen par Diffraction par rayon X

Les conditions de préparation des échantillons sont identiques en utilisant la méthode des agrégats orientés. Les suspensions diluées à 1% dans l'eau déminéralisé sont déposés sur des lames de verres (30 x 45mm²) puis séchées à l'abri d'éventuelles contaminations par les produits organiques volatils ou de toute autres perturbations. Après 24 heures de séchage à température ambiante, nous obtenons une mince pellicule d'adsorbant d'épaisseur uniforme collée à la paroi de la lame.

L'analyse des échantillons a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre X'PERT Pro Philips Analytical fonctionnant à la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=1,5418$) sous une tension de 45 kV et une intensité de 40 mA. La durée d'exposition est de 10 min ou 20 min.

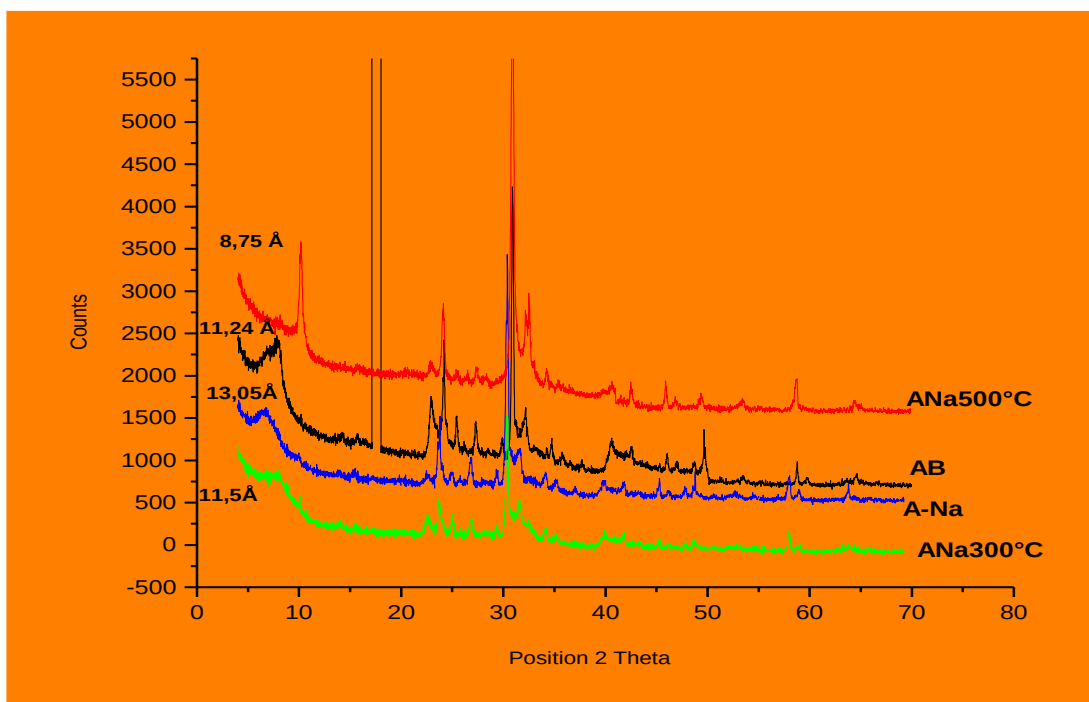


Figure V.1. Diffractogramme de la montmorillonite brute, sodée et calcinée.

Les diffractomètres des argiles brute, purifiée, calcinées et intercalées sont présentés sur les figures V.1 et V.2.

L'examen du spectre V.1 confirme la bonne purification de l'argile puisqu'on remarque que les impuretés tels que le quartz $3,88 \text{ \AA}$, la calcite $3,68 \text{ \AA}$ et la cristobalite $3,50 \text{ \AA}$ sont éliminées en grande partie lors de la purification. On constate en outre qu'il y a augmentation de la distance basale pour l'argile purifiée $d_{001} : 13,05 \text{ \AA}$.

Pour les argiles calcinées à 300 et 500°C , on note une diminution des distances basales $d_{001} : 11,5 \text{ \AA}$ et $8,75 \text{ \AA}$ respectivement, cette diminution est due à la calcination thermique favorisant la déshydroxylation des feuillets argileux.

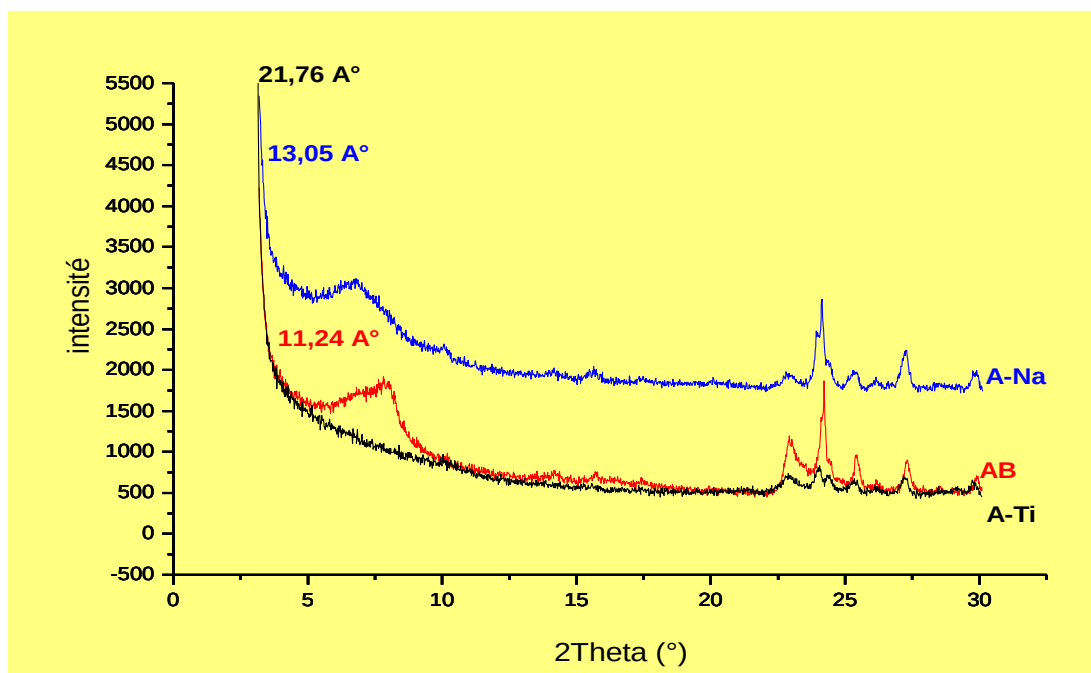


Figure V.2. Diffractogramme de la montmorillonite brute, sodée et pontée.

L'examen du diffractogramme V.2 montre à la fois des élargissements interfoliaires avec un accroissement considérable de la distance basale pour la montmorillonite modifiée au titane (de 13,05 à 21,7Å°).

Des résultats similaires ont été trouvés, des distances basales aux environs 20 à 25Å° pour les argiles modifiées aux polycations de titane ont été reportées par plusieurs auteurs [1].

Du point de vue mécanisme, cet écartement considérable des feuillets du minéral argileux peut être expliqué par l'intercalation de gros pilier du polycation Ti entre les feuillets de l'argile suite à leur adsorption par échange cationique dans la montmorillonite.

V.2.2. Mesure texturale de la surface spécifique (Méthode BET)

Les mesures de surfaces spécifiques sont obtenues à l'aide d'un appareil de type Micrometics modèle 2100 E. Le gaz d'absorption utilisé est l'azote et les mesures sont effectuées à 77°K, température à laquelle l'azote est liquide sur un échantillon de 0,5g d'argile préalablement dégazé sous vide à 250°C pendant 24 heures.

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

L'équation du BET permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche V_m , une fois ce volume connu la surface spécifique est calculée suivant l'équation IV.1.

Les résultats de surfaces spécifiques de nos adsorbants sont rassemblés dans le tableau V.1

Tableau V.1. Surface spécifique de nos adsorbants

Désignation	AB	A-Na	A-Na 300°C	A-Na 500°C	A-Ti	A-Na-A
$S_{BET} (m^2/g)$	42	96	60,56	6,65	74,53	17,16

Avec :

AB : Argile brute

A-Na : Argile sodée

A-Na300°C : Argile calcinée 300°C

A-Na500°C : Argile calcinée 500°C

A-Ti : Argile pontée au Titane

A-Na-A : Argile sodée après adsorption

L'examen du tableau V.1 montre que la surface spécifique de la montmorillonite brute et sodée est $42 m^2/g$ et $96 m^2/g$ respectivement ce qui confirme la bonne purification de notre argile. Les surfaces spécifiques des échantillons calcinés dépendent aussi bien de la température de calcination, nous remarquons qu'à $500^\circ C$ une diminution et effondrement dans la surface spécifique. D'autre part, les résultats obtenus pour l'argile pontée au titane montrent une diminution comparativement avec l'argile sodée ceci est dû aux tailles importantes de la molécule du titane insérée dans les espaces interfoliaires.

Enfin, pour l'argile sodée après adsorption on note que la surface spécifique diminue qui est expliqué par la bonne adsorption de notre adsorbat.

V.2.3.Examen par spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges a transformé de Fourier (FTIR) ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre de type « SHI MADZU Fourier Transform- 8300 », sur une gamme de fréquence de 400 à 4000 cm^{-1} , nous avons préparé le mélange à analyser en le broyant finement avec du KBr (2/100 en poids). La pastille est préparée en comprimant le mélange dans une matrice en acier.

Les spectres IR des bentonites utilisées dans notre études sont illustrés dans les figures V.3 et V.4.

L'examen des spectres infrarouge des échantillons d'argile brute, purifiée et calcinée (300°C et 500°C), fait apparaitre les bandes des groupements OH ; liaison Si-O et liaison M-OH avec (M= Al, Fe, Mg...). En tenant compte des données bibliographiques relatives aux vibrations en spectroscopie IR sur les argiles ; on peut faire les constatations suivantes :

Groupement OH

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

- ❖ La bande située entre 3200 et 3750 cm^{-1} , avec un épaulement à 3622 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique.
- ❖ La bande qui s'étale entre 1600 et 1700 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison d'eau adsorbée.

Liaison Si-O

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

- ❖ Une bande intense située entre 900 -1200, centrée vers 1040 cm^{-1} , correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.

- ❖ Les bandes situées à 525, 466 et 422 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation de liaisons Si-O-Al, Si-O-Mg et Si-O-Fe.

Liaison M-OH (avec M= Al, Fe, Mg)

- ❖ Des bandes caractéristiques des vibrations de déformation Al-OH apparaissent entre 770 et 800 cm^{-1} .
- ❖ Le partage du groupement OH entre les atomes Fe et Al en position octaédrique peut déplacer les vibrations Al-OH vers environs 680,794 cm^{-1} .
- ❖ Les vibrations Mg-O et Mg-OH (confondues avec celle de Si-O) sont localisées respectivement à 515 et 490 cm^{-1} .

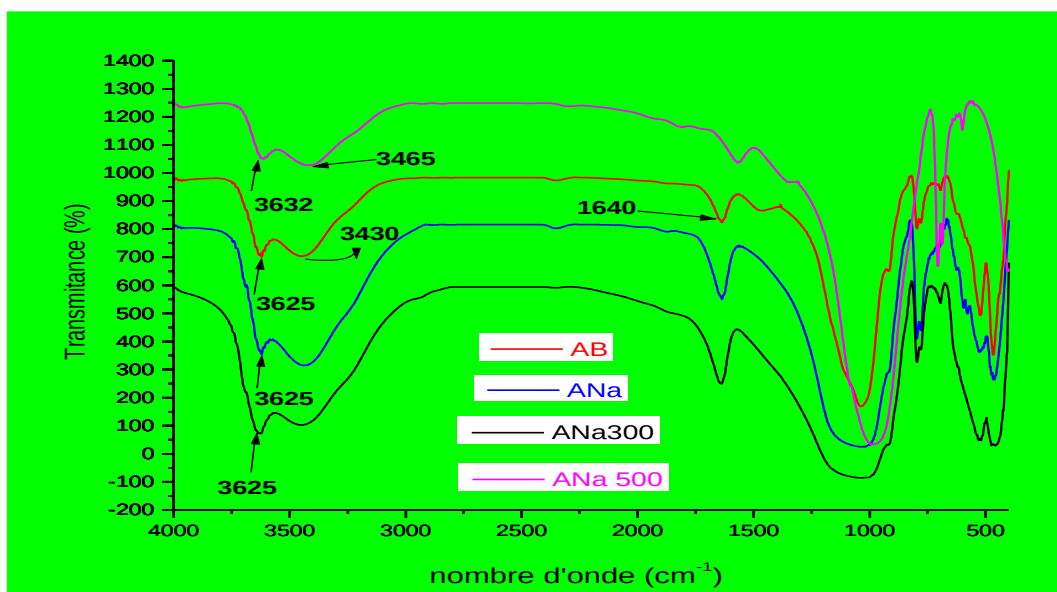


Figure V.3. Spectre FTIR des argiles: AB, ANa, ANa300°C et ANa500°C.

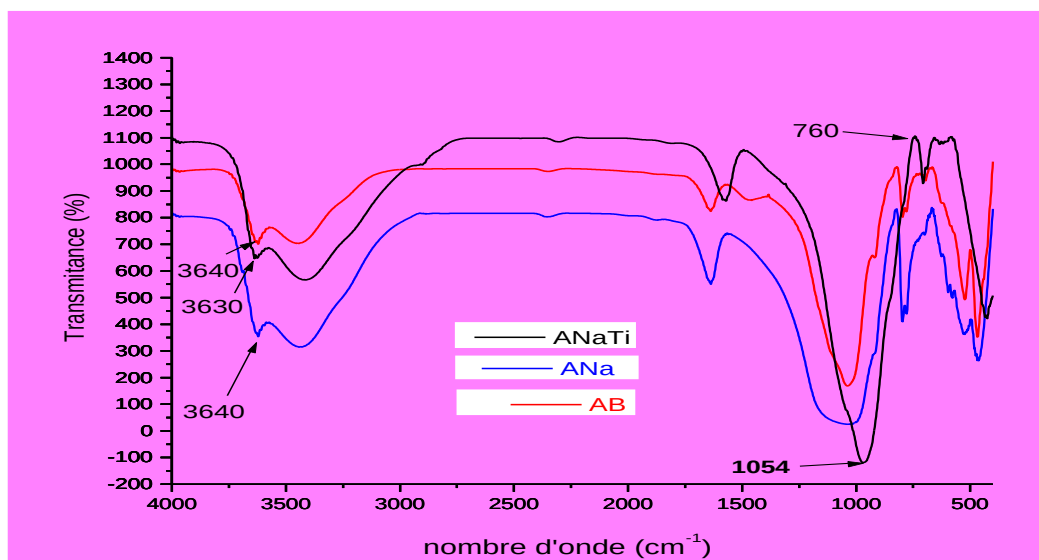


Figure V.4. Spectre FTIR des argiles : AB, ANa et ANaTi

La comparaison des spectres infrarouge à transformée de Fourier des argiles brutes, purifiée, calcinée et pontée, laisse apparaître une disparition de certaines bandes du spectre de l'argile purifiée principalement la bande située à 1460cm^{-1} caractéristique des carbonates, suite à la disparition des impuretés.

D'une manière générale, pour montmorillonite calcinée à 300°C , il apparaît qu'il y a un faible élargissement pour les bandes qui sont localisées vers 3632cm^{-1} , 3450cm^{-1} et 1042cm^{-1} et un déplacement de la bande située à 3625cm^{-1} vers 3632cm^{-1} , en revanche une activation thermique à 500°C fait diminuer l'intensité des bandes de vibrations de valence des groupements OH centrés vers 1640cm^{-1} , et de la bande de vibration d'élongation des groupements OH situés entre 3630cm^{-1} et 3640cm^{-1} . Un affinement de la bande de déformation localisée vers 1062cm^{-1} est observé aussi attestant par la disparition de la quasi-totalité des groupements OH et molécules d' H_2O : l'eau de constitution, l'eau adsorbée et l'eau interstitielle suite à l'activation thermique, et un déplacement de la bande située à 3625cm^{-1} vers 3632cm^{-1} .

Les spectres de ANa et ANaTi montrent en outre qu'il y a un élargissement de la bande située vers 3630cm^{-1} , $3420\text{-}3450\text{cm}^{-1}$, et un affinement de la bande centrée vers 1054cm^{-1}

correspond aux vibrations de la valence de la liaison Si-O, peut être attribuer à la présence des ions de titane en sites tétraédriques qui perturbent les vibrations Si-O, le déplacement de la bande située vers $775\text{-}800\text{cm}^{-1}$ est attribuée à la déformation des OH liés aux atomes de constitution, en montrant la présence de polycations qui s'orientent perpendiculairement aux feuillets de la montmorillonite Si-O-Ti.

L'examen du spectre FTIR de l'argile calcinée à 300°C après adsorption du Bleu de Méthylène montre qu'il y a une diminution de l'intensité des bandes qui se situent à 3625 , 3450 cm^{-1} , un déplacement des bandes de vibrations de valence des groupements OH centrés vers 1600cm^{-1} , et un affinement de la bande de déformation localisée vers 1040cm^{-1} est observé aussi attestant par la disparition de la quasi-totalité des groupements OH et les molécules d' H_2O , et la disparition des bandes localisées vers $775\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ et $400\text{-}600\text{cm}^{-1}$.

V.2.4. La spectrométrie de la fluorescence X

L'argile que nous avons utilisée dans notre étude c'est une bentonite riche en montmorillonite, la composition chimique (% en poids) de la bentonite déterminée par fluorescence X et quantifiée sous forme d'oxydes, est représentée dans le tableau V.2.

Tableau V.2.Composition chimique de bentonite.

Composition chimique	% en poids
SiO₂	64
Al₂O₃	19
Fe₂O₃	3,34
MgO	2,97

CaO	0,01
Na₂O	0,66
K₂O	1,98
TiO₂	0,2
ZrO₂	0,01
P₂O₅	0,35
MnO	0,09
PF	7,34

PF : perte au feu.

La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires dans notre argile. La montmorillonite dont la structure correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse (argile dite 2/1), a par ailleurs une teneur en silice très importante (supérieures à 60%), ce qui conduit à un rapport massique $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ égale à 3,36.

Dans les argiles 2/1, du fait des nombreuses substitutions, les valeurs du rapport massique $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont généralement comprises entre 2 et 4. [2,3,4].

L'analyse qualitative montre très clairement que, pour notre argile, la présence d'oxygène (O) et de silicium (Si) en quantité substantielle, un peu moins pour l'aluminium (Al). Pour ce qui reste des autres éléments chimiques, ils sont à l'état de trace.

V.2.5. Mesure de la capacité d'échange cationique C.E.C

On caractérise chaque bentonite par sa C.E.C définie comme étant le nombre de cations monovalents (équivalents chimiques) qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge électrique de 100g de minéral (C.E.C en meq/100g d'argile).

Nous avons retenu la méthode de déplacements des cations échangeables par l'ion Ba^{2+} (cf. IV.3 du chapitre IV).

Cette méthode a été choisie vue sa simplicité et de sa rapidité, la C.E.C calculée par la formule IV.3 est représentée sur le tableau V.3.

Tableau V.3. C.E.C des bentonites utilisées.

Argiles	AB	A-Na	A-Na 300°C	A-Na 500°C	A-Ti
C.E.C(meq/100g)	45,86	74,6	56,16	48,96	-

L'augmentation de la valeur de C.E.C de 48 meq/100g pour l'argile brute à 74meq/100g pour l'argile sodée peut être expliquée par la bonne purification et l'insertion du sodium dans les feuillets de notre argile.

D'après ces résultats on remarque que la C.E.C décroît de 74meq/100g pour l'argile sodée à 56meq/100g pour l'argile calcinée 300°C et 48 meq/100g pour l'argile calcinée à 500°C, cette simplification est due à l'activation thermique à cause de la destruction des feuillets de l'argile.

V.2.6. Mesure de pH

Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre à électrode en verre préalablement étalonné. La valeur du pH notée après stabilisation.
Les résultats obtenus sont dans le tableau V.4 :

Tableau V.4. Valeurs de pH d'adsorbants

Adsorbant	pH
Argile brute	9,24
Argile sodée	6,55
Argile calcinée 300°C	6,80
Argile calcinée 500°C	6,77
Argile pontée	7,49

V.3.Conclusion

Cette étude a porté sur les caractérisations des argiles utilisées : il apparait a travers les différents résultats, la structure, la famille minéralogique, la composition chimique et la nature de la surface.

Les caractérisations de la fraction fine de l'argile purifiée ont montré une grande distance basale par rapport à celle de l'argile brute ce qui montre la bonne purification de notre argile ; ainsi que pour l'argile pontée au Titane la d_{001} a diminué a cause de l'échange cationique et l'insertion du Titane dans l'espace interfoliaire. Pour l'argile calcinée on constate une diminution de la distance basale ; cette dernière est due à la calcination thermique favorisant la déshydratation de feuillets argileux.

Références Bibliographiques

- [1] Jianfeng, M; Lizhong, Z. Simultaneous sorption of phosphate and phenanthrene to inorgano-organobentonite from water. J. Hazard. Mater. 136,2006, P. 982-988.
- [2] BENGUELLA, B. Valorisation des argiles algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution. Thèse de doctorat, 2009.
- [3] ERRAIS, E. Réactivité de surface d'argiles naturelles : étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de Doctorat, 2011.
- [4] ZEHHAFF, A. Etude d'adsorption et d'électroadsorption des métaux toxiques dans les eaux de surface sur différents adsorbants. Thèse de Doctorat, 2012.

Chapitre VI

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

VI.1.Introduction

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

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

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

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

VI.2.Application a l'adsorption

Cette partie présente l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène choisi comme polluant à partir d'une solution synthétisée, sur les bentonites : brute (AB) sodée (A-Na) calcinées (A Na300°C et A Na500°C) et pontée au titane (A-Ti).

Le but de notre étude consiste à déterminer certains paramètres influençant l'adsorption tels que : pH, température concentration en colorant, masse d'adsorbant sur la rétention des argiles : brute, sodée, calcinée et pontée; cette étude passe dans un premier temps par la détermination du temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

VI.2.1.Adsorbat

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

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

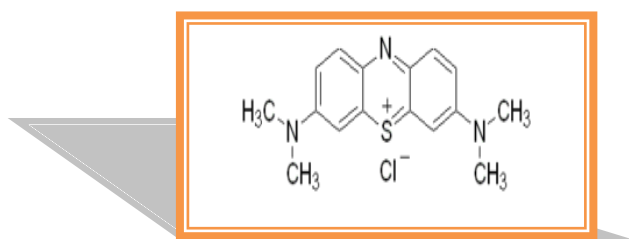


Figure VI.1. Structure moléculaire du Bleu de Méthylène

Formule brute $C_{16}H_{18}ClN_3S$
 Masse molaire : 319.86 g/mole
 Solubilité : 50g/L eau à 20°C ; 10g/L éthanol à 20°C

VI.2.2.Méthode d'analyse

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

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \xi \cdot C \cdot L \quad \text{VI.1}$$

Avec :

A : Absorbance

ξ : Coefficient d'extinction spécifique du soluté

L : Epaisseur de la cellule optique

C : La concentration du soluté

Le spectrophotomètre utilisé est un appareil de type Shimadzu UV-2401PC CE, La longueur d'onde d'absorption maximale ($\lambda_{\max}$) a été obtenue par balayage des λ entre 400 et 700nm ; Elle est obtenue à 664nm. L'étalonnage a été réalisé avec des concentrations variant de 0 à 30 mg/L, La courbe d'étalonnage du B.M est donnée par la courbe de la Figure VI.2.

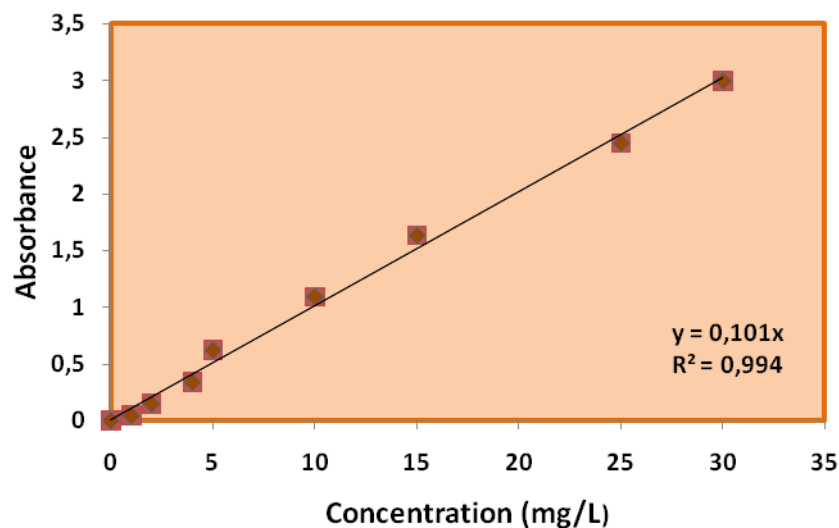


Figure VI.2. Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène.

L'équation de la droite donnant l'absorbance en fonction des concentrations étalons du bleu de méthylène est $A = 0.101 C$ avec un coefficient de régression R^2 qui est égal à 0.994. Ce résultat est considéré comme un bon ajustement linéaire, cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution de bleu de méthylène donnée (C_{eq} en mg/L).

VI.2.3. L'influence du pH sur $\lambda_{\max}$

Par ailleurs, pour étudier l'influence du pH sur la longueur d'onde maximale du Bleu de Méthylène, nous avons préparé une solution du BM de concentration 5mg/L (Le pH initial de la solution est 6,61) on fait ensuite varier le pH de cette solution entre 3 et 10 en utilisant des solutions de HCl et de NaOH.

Nous avons effectué un balayage de longueur d'onde entre 400 et 700 nm (Figure VI.3.) On remarque que ce paramètre n'a pratiquement pas d'effet sur les valeurs de $\lambda_{\max}$.

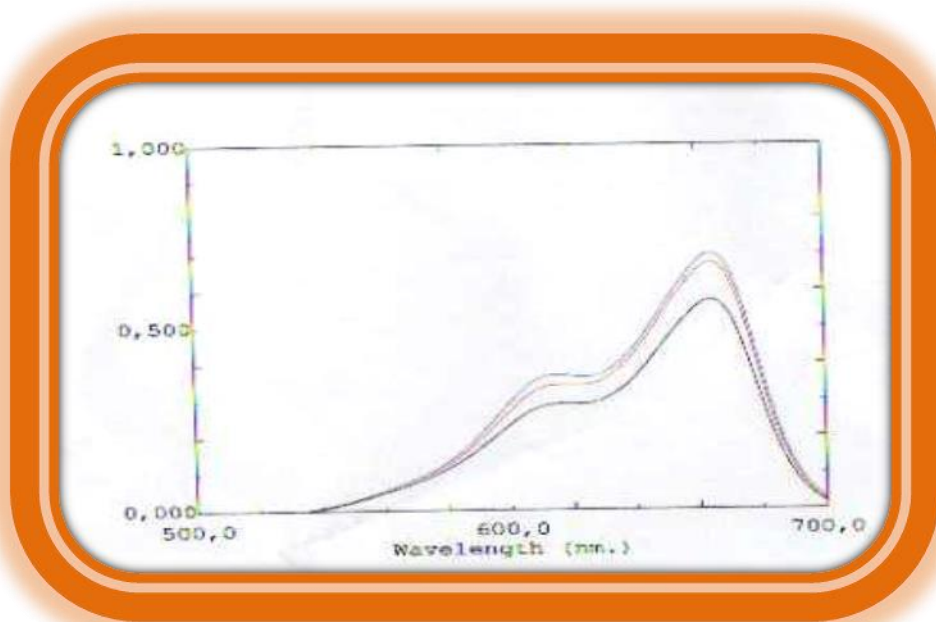


Figure VI.3. Influence du pH sur la longueur d'onde maximale

VI.2.4. Protocoles expérimentaux

VI.2.4.1. Adsorption du BM sur argile brute, sodée et calcinée

Toutes les manipulations se font à température ambiante (25°C), le protocole se déroule comme suit : une masse connue d'argiles est mise en suspension dans un volume connu d'une

solution du Bleu de Méthylène à la concentration désirée ; les suspensions sont alors agitées ; la phase solide et la phase liquide sont séparées par centrifugation. Le BM restant en équilibre est analysé par la spectrométrie d'U.V visible.

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

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

Et le pourcentage de décoloration :

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

Avec :

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

C_0 : Concentration initiale en mg/L.

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

V : Volume de la solution en L.

m : Masse d'adsorbant en g.

$P(\%)$: Pourcentage de décoloration.

VI.2.4.1.a. Influence du temps de contact

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

Cette étude a été menée sur une série d'échantillons préparés selon le protocole suivant : 0,05g d'adsorbant dans 50 mL de solution du BM à pH initial de concentration initiale 50mg/L et 100mg/L.

Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures VI.4 et VI.5, qui représentent l'évolution du pourcentage de décoloration du BM en fonction du temps de contact.

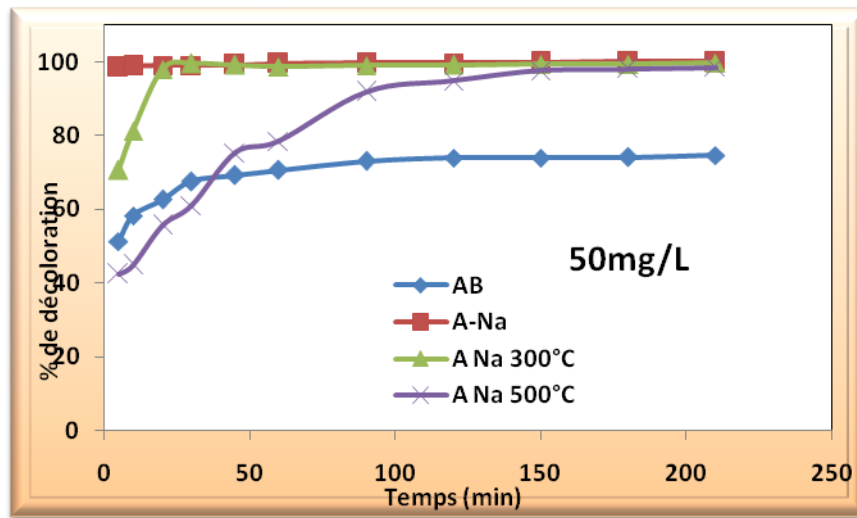


Figure VI.4.Effet du temps de contact sur l'adsorption du Bleu de Méthylène sur l'argile brute sodée et calcinée (50mg/L).

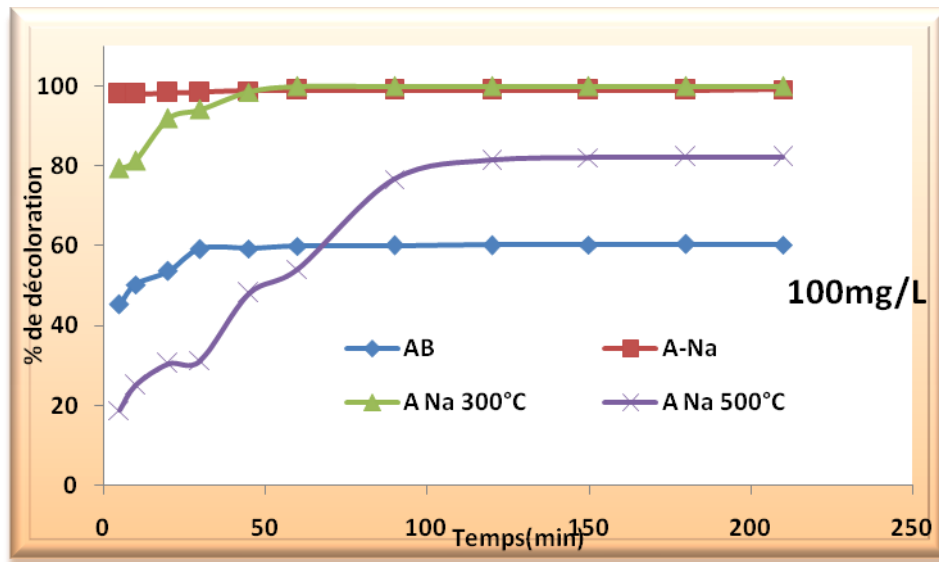


Figure VI.5.Effet du temps de contact sur l'adsorption du Bleu de Méthylène sur l'argile brute sodée et calcinée (100mg/L).

Les figures VI.4 et VI.5 montrent que la vitesse d'adsorption est rapide au début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre. Cette étude a montré pour les deux concentrations que 30min d'agitation est suffisante pour atteindre l'équilibre pour l'argile brute et calcinée 300°C et 20min pour l'argile sodée, par contre l'argile calcinée 500°C le temps d'équilibre est de 120min. Le maximum d'adsorption est atteint avec un pourcentage de l'ordre de 99% et 97% respectivement pour les

concentrations initiales en BM 50 et 100mg/L pour l'argile calcinée 300°C et 73% et 80% pour l'argile brute et 98% et 99% pour l'argile sodée, 70% pour l'argile calcinée 500°C. Et Ce temps sera fixé temps de contact adsorbant-adsorbât.

VI.2.4.1.b. Influence du pH

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

Afin d'évaluer l'influence du pH sur l'adsorption du BM sur les différents types d'argiles, nous avons menés une série d'échantillons du Bleu de Méthylène (50 et 100mg/L) à différent pH compris entre 4 et 10 sous agitation constante pendant 30 min pour l'argile brute et calcinée 300°C et 20 min pour l'argile sodée , 120 min pour l'argile calcinée 500°C. L'acidification du milieu à été réalisée en y additionnant quelques gouttes d'acide chlorhydrique ; et la soude à été utilisée pour avoir pH basique.

Les résultats obtenus sont présentés sur les Figures VI.6 et VI.7.

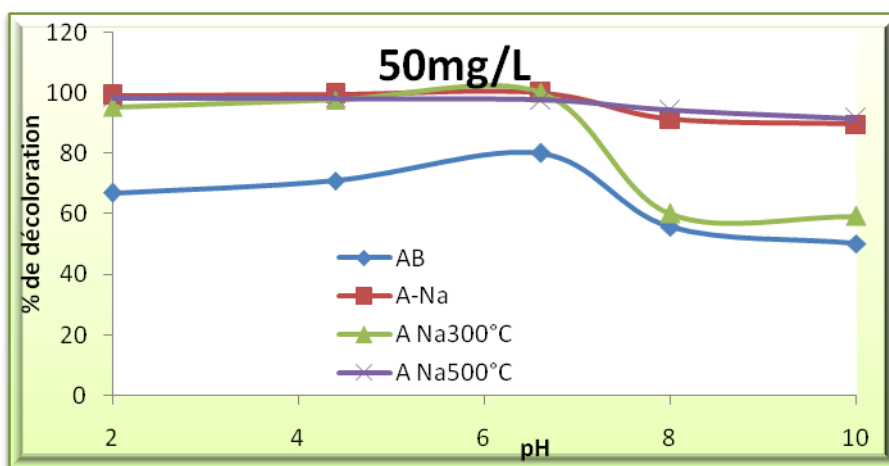


Figure VI.6. Influence du pH sur l'adsorption du Bleu de Méthylène (50mg/L).

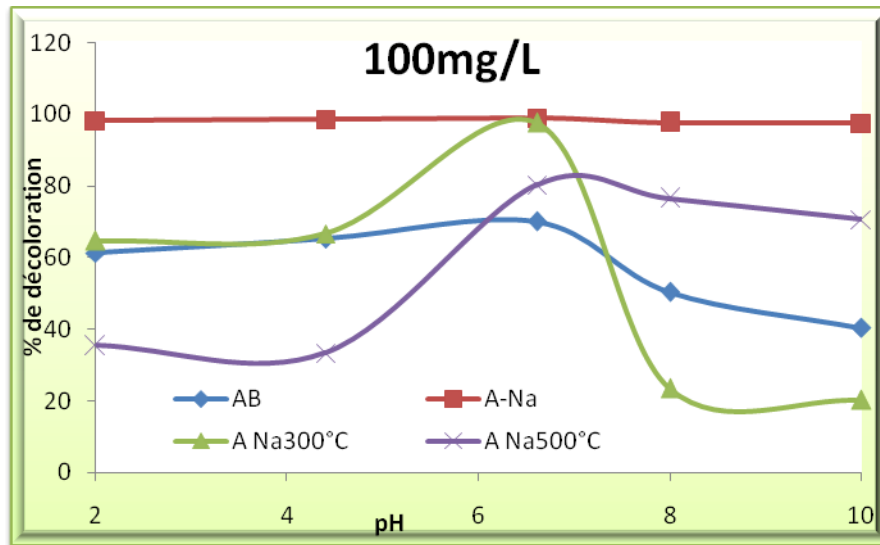


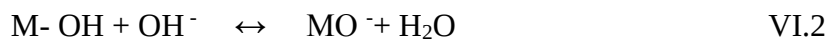
Figure VI.7. Influence du pH sur l'adsorption du Bleu de Méthylène (100mg/L).

Il ressort des résultats obtenus sur les Figures VI.6 et VI.7 que l'influence du pH sur l'adsorption est déterminante car :

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

On peut expliquer ces évolutions comme suit [7]:

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



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

Des résultats semblables ont été rapportés pour l'adsorption du Bleu de Méthylène sur Kaolinite [8].

VI.2.4.1.c. Influence de la masse d'adsorbant

Pour étudier l'influence de la masse d'adsorbant une série d'expérience à été menée pour diverses masses d'argiles ; chaque masse est mise en contact avec 50mL de solution du BM (50 et 100 mg/L) sons agitation constante durant le temps d'équilibre pour chaque types d'argiles et à pH= 6,6. Les courbes exprimant l'effet de la masse d'adsorbant sont représentées sur les Figures VI.8 et VI.9.

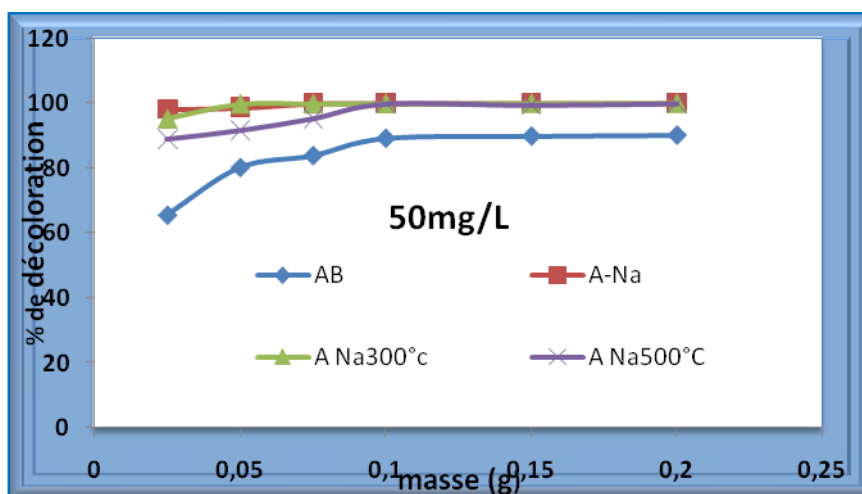


Figure VI.8. Influence de la masse d'argile sur l'adsorption du BM (50mg/L).

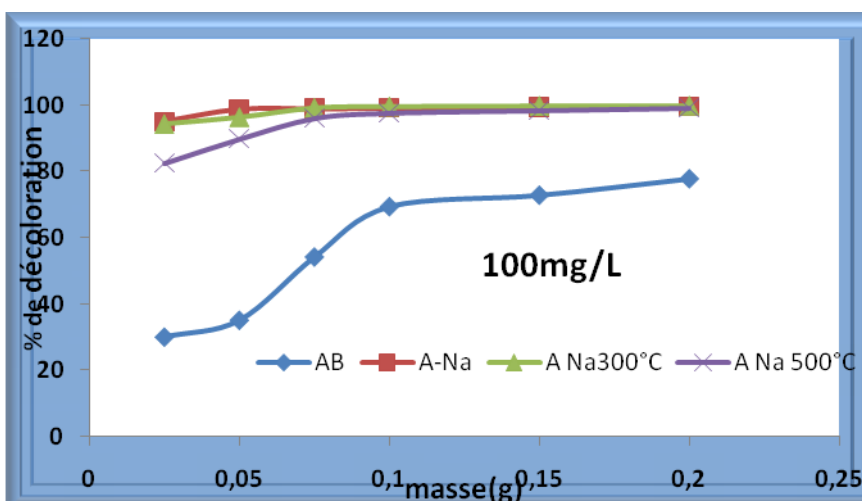


Figure VI.9. Influence de la masse d'argile sur l'adsorption du BM (100mg/L).

D'après les figures ci-dessus on remarque que la quantité du BM adsorbée croît avec la masse d'argile, l'équilibre d'adsorption est atteint à partir de 0.1g d'adsorbant (la saturation). Une quantité optimale de 0.1g pour l'argile sera nécessaire pour fixer le maximum de Bleu de Méthylène.

VI.2.4.1.d. Influence de la température

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

L'effet de la température de la solution sur l'adsorption du Bleu de Méthylène sur l'argile a été étudié pour une gamme de température entre 25 et 80°C.

Les courbes des Figures VI.10 et VI.11 traduisent l'effet de la température sur le pourcentage de décoloration du BM.

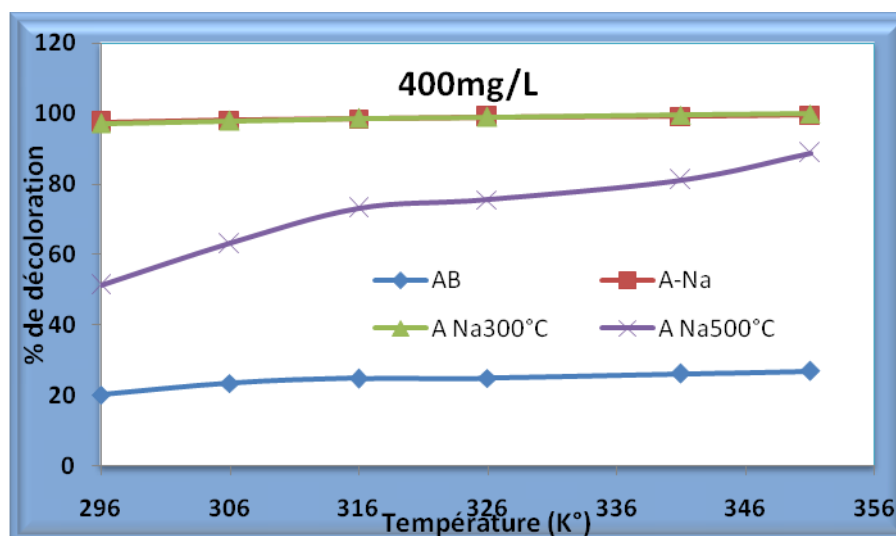


Figure VI.10. Influence de la température sur BM sur différents types d'argiles (400mg/L).

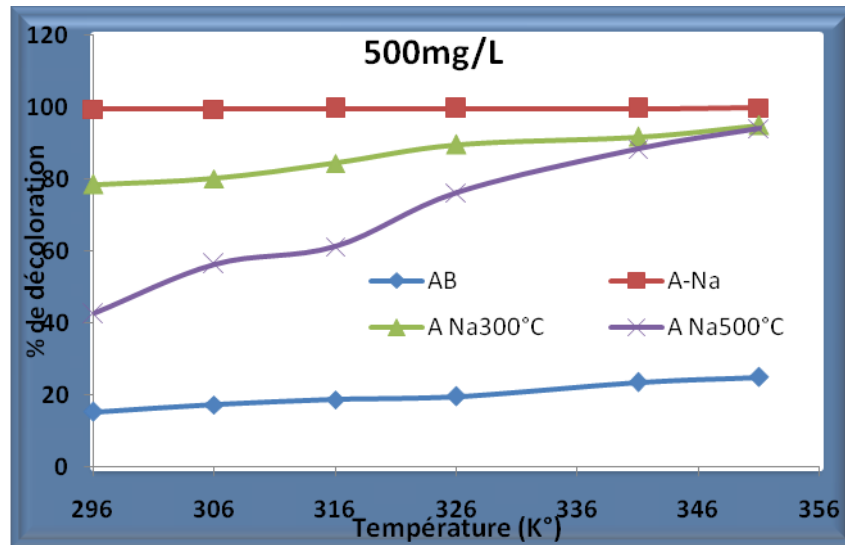


Figure VI.11. Influence de la température sur BM sur différents types d'argiles (500mg/L).

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

- L'augmentation de la température favorise la rétention du Bleu de Méthylène.
- Le pourcentage de décoloration croît avec la température confirmant par là, un processus endothermique.

VI.2.4.1.e. Isotherme d'adsorption

L'étude de l'isotherme d'adsorption est fondamentale pour la détermination de la capacité et la nature d'adsorption.

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées avec différentes concentrations initiales pour une masse optimale 0,1g à pH initial et durant le temps de contact d'équilibre, à température ambiante.

Les isothermes d'adsorption sont évaluées par le tracé graphique de relation $Q_e = f(C_e)$.

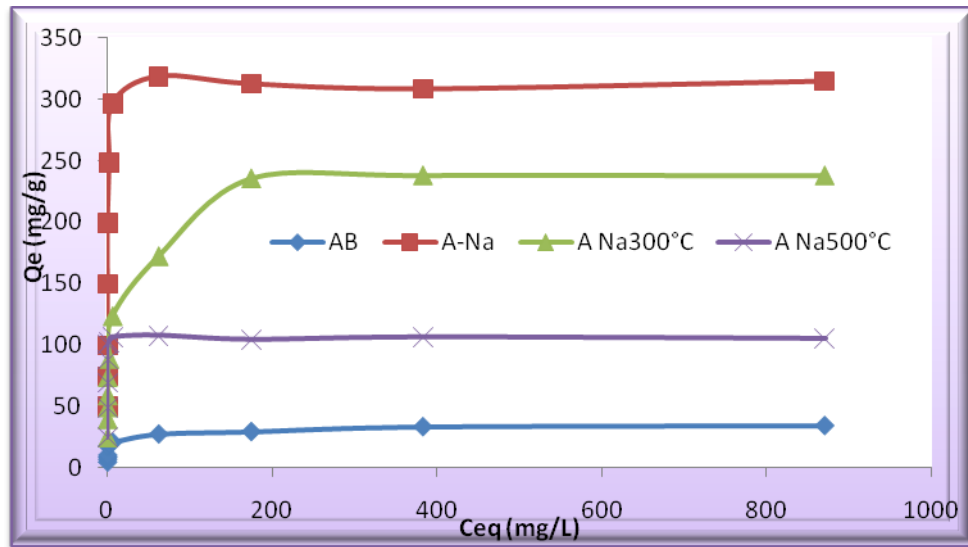


Figure VI.12. Isotherme d'adsorption du Bleu de Méthylène sur différents types d'argiles.

On remarque :

- 1- La capacité d'adsorption augmente avec la concentration initiale.
- 2- L'isotherme présente un palier d'équilibre indiquant la saturation des sites de la surface et donc formation d'une monocouche. Un comportement similaire a été obtenu dans le cas d'adsorption du Bleu de Méthylène sur une montmorillonite cuivrée [9] et des fibres de Cotton [10].
- 3- L'argile naturelle a un pouvoir d'adsorption limité 33mg/g.
- 4- L'argile sodée a un pouvoir d'adsorption élevé de l'ordre de 330mg/g.
- 5- La capacité d'adsorption de l'argile calcinée 300°C est de 240 mg/g par contre l'argile calcinée à 500°C ne dépasse guère 100mg/g.

VI.2.4.1.e.1. Modélisation des isothermes

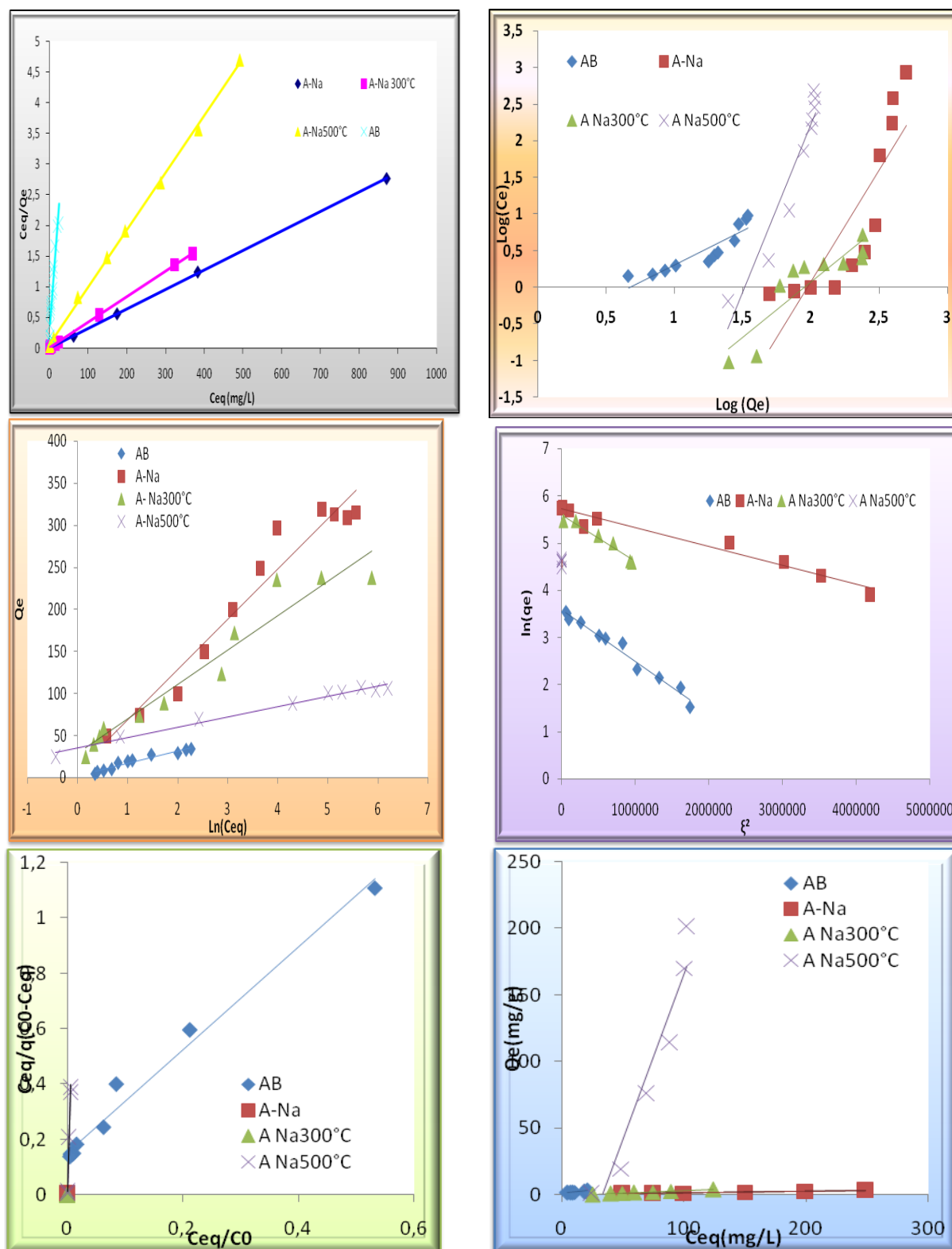


Figure VI.13. Modélisation des isothermes d'adsorption du BM sur les différents types d'argiles

Tableau VI.1.paramètre des isothermes étudiées pour différents types d'argiles.

Modèles d'isothermes	Argile brute (AB)	Argile sodée (A-Na)	Argile calcinée 300°C (A Na300°C)	Argile calcinée 500°C (A Na500°C)
Langmuir				
b	22,20	333,33	250	111,11
K	0,286	0,6	0,57	0,15
R_L	0,065	0,032	0,033	0,117
R²	0,914	0,999	0,999	0,998
Freundlich				
1/n	0,931	3,037	1,517	4,594
K_f	0,537	2,52.10 ⁻³	0,051	9,52.10 ⁻⁴
R²	0,819	0,724	0,806	0,915
Temkin				
A_T	1,158	1,160	1,997	18,168
b_T	166,64	41,43	60,32	201,82
R²	0,948	0,950	0,942	0,982
D-R				
q_m	36,48	305,51	270,7	104,8
b	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁶	0,0001
R²	0,997	0,970	0,955	0,962
B.E.T				
Q_m	13,48	295	134,77	15
K	0,5	7,42	3,38	32,3
R²	0,983	0,920	0,978	0,996
Toth				
Q_{mT}	10,20	209,84	110,18	12,10
K_T	0,929	0,097	0,739	0,011
m_T	1,076	10,37	1,353	0,4
R²	0,976	0,988	0,990	0,923

D'après les résultats présentés sur les courbes de la Figure VI.13 et le tableau VI.1, il est constaté que :

- Les résultats expérimentaux coïncident parfaitement avec la forme linéaire du modèle Langmuir et les coefficients de corrélation excèdent (0,99).
- La valeur de R_L étant comprise dans l'intervalle de la validité pour tous types d'argiles.
- Les modèles de Temkin et du B.E.T peuvent aussi bien représenter les résultats expérimentaux.

- Le modèle de D-R peut aussi représenter l'adsorption du BM car les Q_e et Q_m sont très proches et les coefficients de corrélation supérieurs à 0,9.
- Pour le modèle de Toth les valeurs de Q_{mT} sont proches des valeurs de Q_e avec meilleure corrélation.

VI.2.4.1.e.2. Probabilité d'adsorption

Dans le but de confirmer la nature physique ou chimique du processus de l'adsorption du BM sur l'argile calcinée, donc le mécanisme prédominant, nous avons déterminés les valeurs d'énergie d'activation à partir des données expérimentales, conformément à l'équation modifiée d'Arrhenius relative à la surface de recouvrement [11] :

$$S^* = (1 - \theta)e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{VI.4}$$

$$\theta = \left(1 - \frac{C_e}{C_0}\right) \quad \text{VI.5}$$

Où

θ : exprime le degré de recouvrement

C_0 et C_e sont respectivement la concentration initiale et la concentration à l'équilibre du BM.

E_a : l'énergie d'activation

T : Température de la solution

R : constante des gaz parfaits $R=8.134 \text{ J/mol.K}$

S^* : probabilité d'adsorption (de l'anglais sticking probability), S^* est une fonction du système adsorbant /adsorbat qui dépend de la température du système.

Le paramètre S^* indique la mesure du potentiel d'un adsorbat pour s'adhérer à la surface de l'adsorbant.

Il dépend aussi des paramètres influençant le transfert d'énergie vers le substrat :

- Molécule incidente : énergie cinétique, vibrationnelle, rotationnelle, électronique, angle d'incidence.

- Substrat : densité, température, rigidité, site de l'impact.
- Interaction substrat - molécule : énergie du lien, topologie (rugosité, cinématique de la Collision, recouvrement...)

L'effet de température sur la probabilité d'adsorption a été évalué en variant la température de 20 à 80° C et en calculant le degré de recouvrement pour chaque température.

En portant $\ln(1-\theta)$ en fonction de $1/T$, on obtient ainsi une droite dont la pente nous permet de déterminer le rapport E_a/R et l'ordonnée à l'origine nous permet de calculer S^* suivant la relation :

$$\ln(1-\theta) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln S^* \quad \text{VI.6}$$

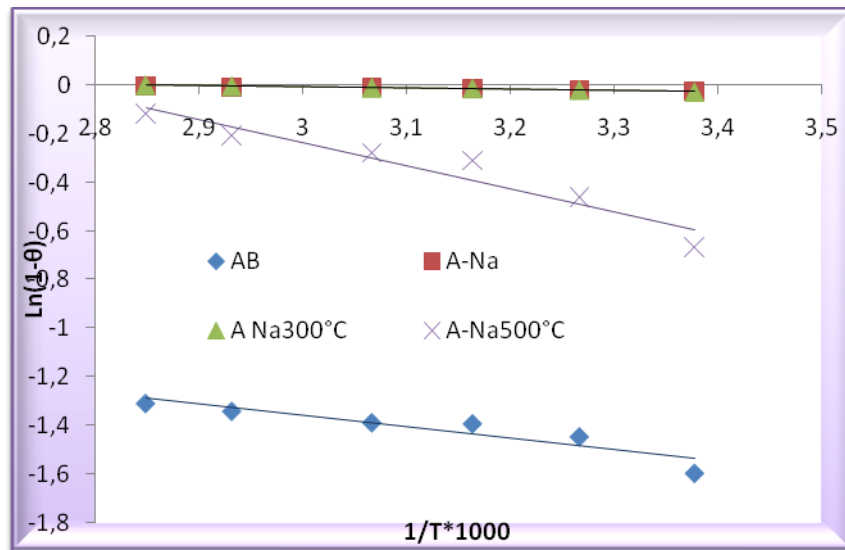


Figure VI.14. Energie d'activation du processus d'adsorption du BM sur différents types d'argiles.

Tableau VI.2.Valeurs d'énergie d'activation pour les argiles étudiées.

Types d'argiles	AB	A-Na	A Na300°C	A Na500°C
Energie d'activation Ea (KJ/mole)	-38,8	-52,37	-88,13	-78,61
S*	1,04	1,01	1,02	1,05

La valeur proche de 1 de la probabilité d'adsorption S* confirme une combinaison possible de chimisorption et d'adsorption physique.

VI.2.4.1.f. Grandeurs thermodynamiques

Le calcul des chaleurs différentielles d'adsorption du BM sur les différents types d'argiles pour différents degrés de recouvrement de la surface à pour but de déterminer la chaleur isostérique d'adsorption. Cette grandeur thermodynamique est un paramètre déterminant le type d'adsorption physique ou chimique.

Les paramètres à partir des résultats à différents température selon l'équation :

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S_{ads}}{R} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \quad \text{VI.7}$$

$$\Delta G = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad \text{VI.8}$$

Avec :

K_d : coefficient de distribution pour l'adsorption. $K_d = Q_e/C_e$

$\Delta_{ads}S$ et $\Delta_{ads}H$: variation entropie et enthalpie d'adsorption

ΔG : enthalpie libre ou énergie de Gibbs d'adsorption.

R : constante des gaz parfaits

T : température absolue de l'isotherme (en K)

Q_e et C_e : quantité maximale adsorbée et concentration à l'équilibre du BM.

Le tracé des courbes de l'adsorption du BM sur les différents types d'argiles à partir de ces équations est représenté sur la Figure VI.15.

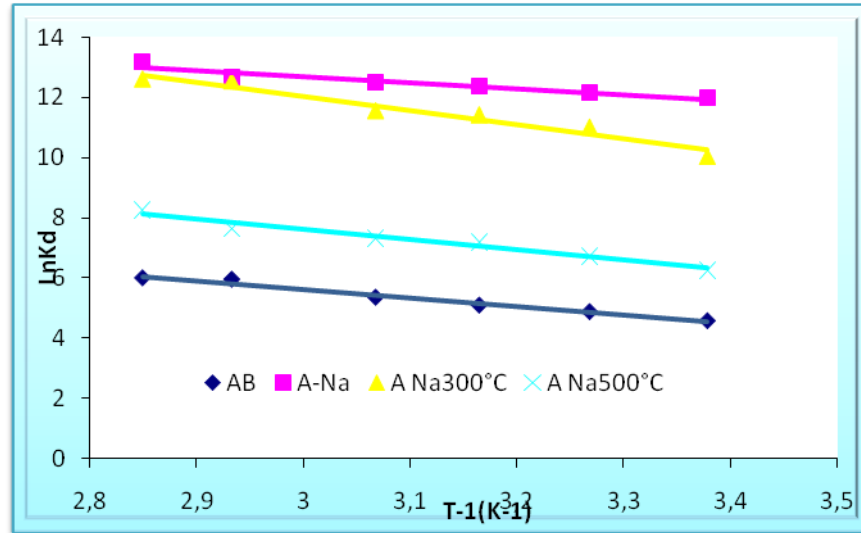


Figure VI.15. Courbe de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du BM sur différents types d'argiles.

Les valeurs de $\Delta_{ads}H$ et $\Delta_{ads}S$ sont déterminées à partir des pentes et de l'intersection du tracé linéaire $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (Figure VI.15). Les résultats sont représentés dans les Tableaux suivants :

Tableau VI.3. paramètre thermodynamique de l'adsorption du BM sur l'argile brute.

ΔH KJ.mol ⁻¹	ΔS KJ.mol ⁻¹	T (K)	-T ΔS	ΔG KJ.mol ⁻¹
23,45	0,117	293	-34,28	-10,83
		308	-36,03	-12,58
		328	-38,37	-14,92
		338	-39,54	-16,09
		353	-41,30	-17,85

Tableau VI.4.paramètre thermodynamique de l'adsorption du BM sur l'argile sodée.

ΔH KJ.mol ⁻¹	ΔS KJ.mol ⁻¹	T (K)	-T ΔS	ΔG KJ.mol ⁻¹
16,57	0,155	293	-45,41	-28,84
		308	-47,74	-31,17
		328	-50,84	-34,27
		338	-52,39	-35,82
		353	-54,71	-38,14

Tableau VI.5.paramètre thermodynamique de l'adsorption du BM sur l'argile calcinée 300°C.

ΔH KJ.mol ⁻¹	ΔS KJ.mol ⁻¹	T (K)	-T ΔS	ΔG KJ.mol ⁻¹
38,82	0,216	293	-63,28	-24,46
		308	-66,52	-27,70
		328	-70,84	-32,02
		338	-73,00	-34,18
		353	-76,24	-37,42

Tableau VI.6.paramètre thermodynamique de l'adsorption du BM sur l'argile calcinée 500°C.

ΔH KJ.mol ⁻¹	ΔS KJ.mol ⁻¹	T (K)	-T ΔS	ΔG KJ.mol ⁻¹
28,51	0,148	293	-43,36	-14,85
		308	-45,58	-17,07
		328	-48,54	-20,03
		338	-50,02	-21,51
		353	-52,24	-23,73

L'analyse de ces paramètres thermodynamiques montre que :

- Processus d'adsorption sur l'argile brute, sodée et calcinées se fait avec des réactions spontanées et favorables ($\Delta G < 0$).
- Les valeurs positives de $\Delta_{ads}H$, montrent que les réactions sont endothermiques.
- les valeurs de l'entropie sont faibles [11,12].

***Discussion**

Les valeurs de $\Delta_{ads}H$ et $\Delta_{ads}S$ sont positives alors que les valeurs de ΔG sont négatives pour l'adsorption du BM sur les différents types d'argiles indiquant que l'adsorption se fait par un processus endothermique et avec une réaction spontanée et favorable.

On remarque aussi, que ΔG diminue avec l'augmentation de la température de la solution, Ceci peut être expliqué par le fait que l'adsorption devient de plus en plus facile, Ce résultat rejoint l'analyse faite à partir de la courbe représentée sur les figures VI.9 , VI.10 et VI.12 .En effet, pour les faibles températures, le système a besoin d'une plus grande énergie pour atteindre l'équilibre. Tandis que, pour les températures supérieures un minimum d'énergie est ainsi nécessaire pour avoir une très grande capacité d'adsorption.

Les faibles valeurs trouvées de la chaleur d'adsorption ($\Delta_{ads}H < 40$) impliquent que l'adsorption du Bleu de méthylène sur les différents types d'argiles est une adsorption non spécifique elles montrent en outre que les interactions adsorbant -adsorbat sont de nature physique. [13]

VI.2.4.1.g. Cinétique d'adsorption

Les données cinétiques obtenues pour le processus d'adsorption du BM ont été analysées par le biais des différents modèles discutés dans le chapitre III.

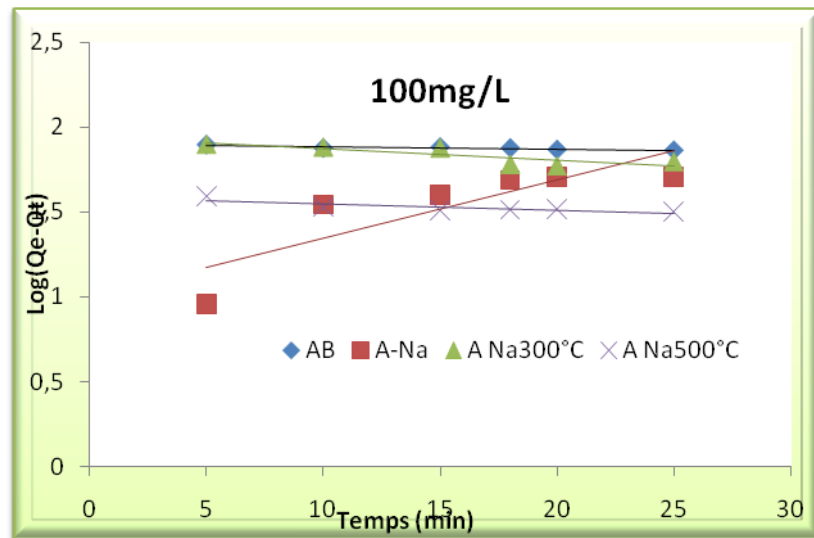


Figure VI.16. Cinétique d'ordre 1 pour l'adsorption du BM sur les différents types d'argiles.

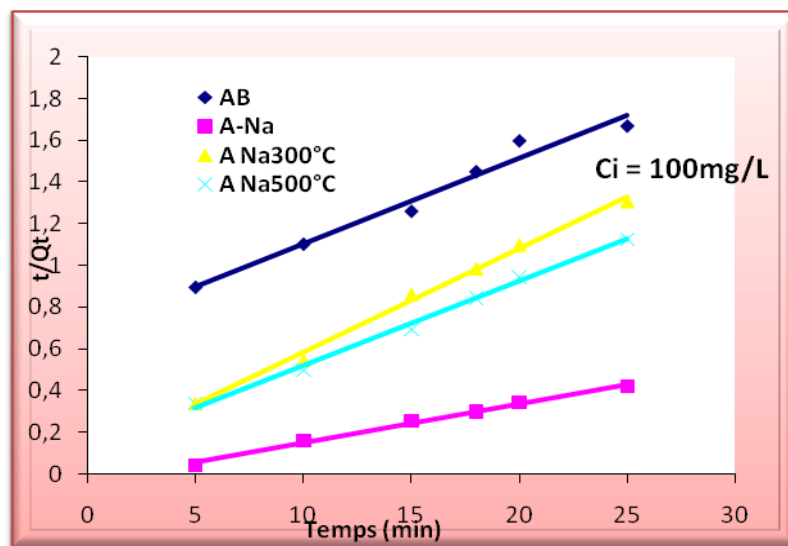


Figure VI.17. Cinétique d'ordre 2 pour l'adsorption du BM sur les différents types d'argiles.

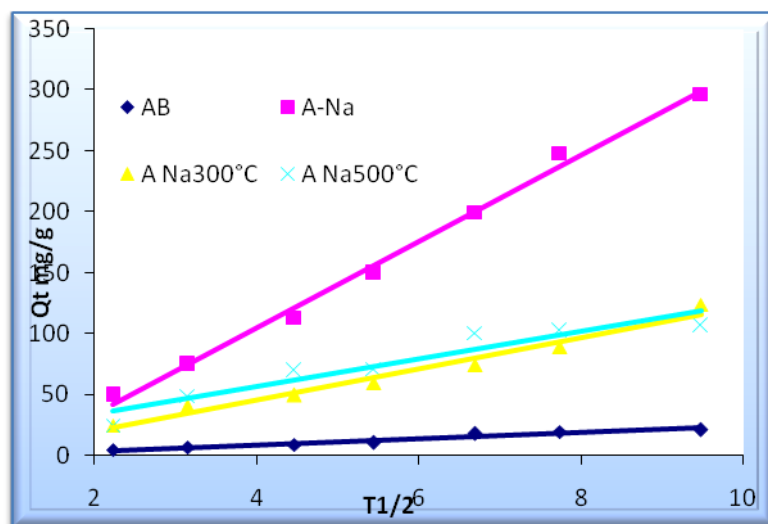


Figure VI.18. Cinétique d'adsorption du BM sur les différents types d'argile suivant le modèle d'intraparticule.

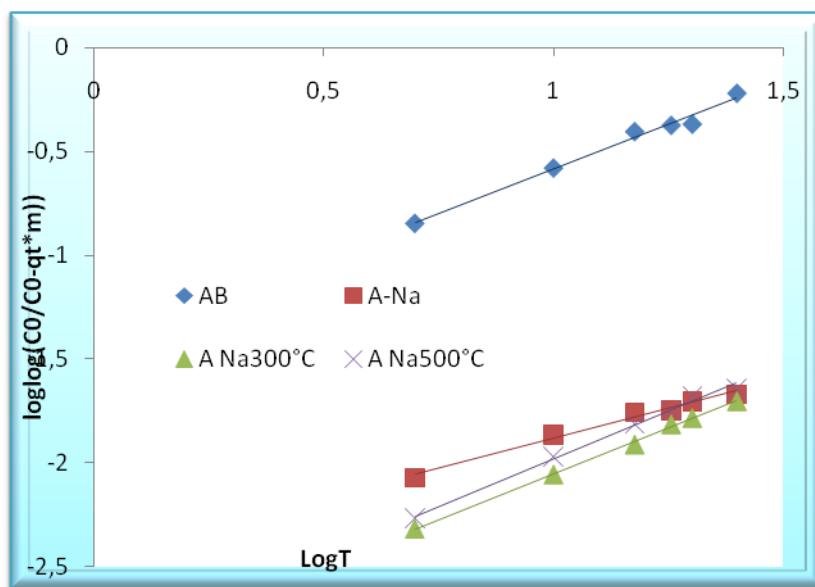


Figure VI.19. Cinétique d'adsorption du BM sur les différents types d'argile suivant le modèle de Bangham.

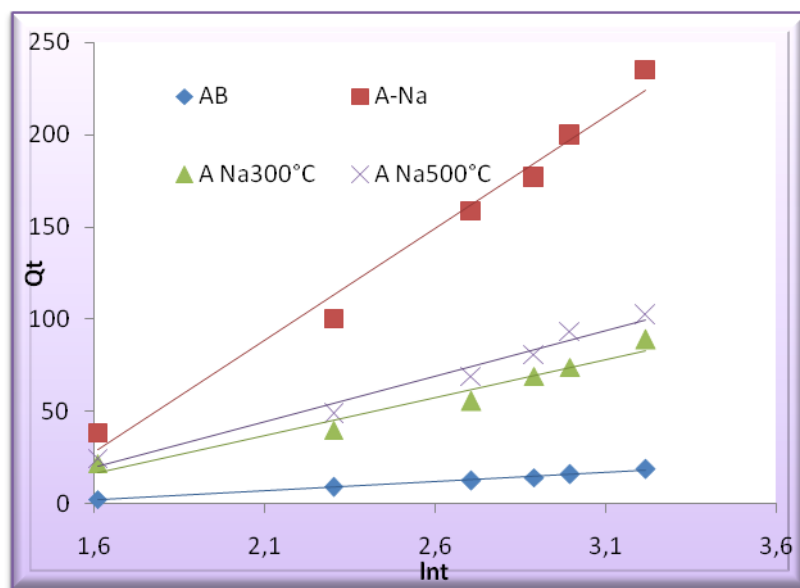


Figure VI.20. Cinétique d'adsorption du BM sur les différents types d'argile suivant le modèle d'Elovich.

Tableau VI.7. Constante d'équilibre pour l'adsorption du BM (1^{er} ordre).

Types d'argiles	Q _{exp}	Q _{cal}	K	R ²
Argile brute	4,20	79,61	0,002	0,799
Argile sodée	98,98	10,04	0,078	0,712
Argile calcinée 300°C	98,52	87,29	0,013	0,709
Argile calcinée 500°C	48,52	38,81	0,009	0,729

Tableau VI.8. Constante d'équilibre pour l'adsorption du BM (2^{ème} ordre).

Types d'argiles	Q _{exp}	Q _{cal}	K	R ²
Argile brute	4,20	4,92	0,094	0,972
Argile sodée	98,98	99,00	$2,457 \cdot 10^6$	1
Argile calcinée 300°C	98,52	105,2	$2,44 \cdot 10^5$	0,998
Argile calcinée 500°C	48,82	46,93	$1,41 \cdot 10^4$	0,993

Tableau VI.9. Constante d'équilibre pour l'adsorption du BM (Diffusion intraparticulaire).

Types d'argiles	K_{diff}	C	R^2
Argile brute	2,497	1,327	0,936
Argile sodée	1,0262	0,4612	0,993
Argile calcinée 300°C	29,432	27,885	0,972
Argile calcinée 500°C	3,0107	19,735	0,945

Tableau VI.10. Constante d'équilibre pour l'adsorption du BM (modèle d'Elovich).

Types d'argiles	β	α	R^2
Argile brute	0,102	2,48	0,993
Argile sodée	$8,2 \cdot 10^{-3}$	106,4	0,982
Argile calcinée 300°C	0,024	$6,8 \cdot 10^{-24}$	0,955
Argile calcinée 500°C	0,02	$3 \cdot 10^{-26}$	0,973

Tableau VI.11. Constante d'équilibre pour l'adsorption du BM (modèle de Bangham).

Types d'argiles	K_0	α	R^2
Argile brute	0,083	0,856	0,986
Argile sodée	$7,96 \cdot 10^{-3}$	0,579	0,985
Argile calcinée 300°C	$2,63 \cdot 10^{-3}$	0,886	0,998
Argile calcinée 500°C	$2,90 \cdot 10^{-3}$	0,919	0,994

Interprétation

Les données des tableaux VI.7 jusqu'au VI.11, permettent de faire les remarques suivantes :

- 1) Les coefficients de régression R^2 sont les plus élevés dans le cas des cinétiques du second ordre pour tous types d'argiles.
- 2) Les valeurs expérimentales des quantités adsorbées sont proches des valeurs calculées à partir des équations cinétiques du second ordre pour les différents types d'argiles.

- 3) Les résultats obtenus montrent que l'adsorption du BM suit le modèle de diffusion intraparticulaire ($R^2 > 0,9$).
- 4) Les modèles d'Elovich et Bangham peuvent aussi bien représenter l'étude de la cinétique d'adsorption du BM.

VI.2.4.2. Adsorption du BM sur argiles pontées

Afin d'améliorer la capacité d'adsorption de notre montmorillonite nous avons procédé au pontage. Dans cette partie, nous allons étudier l'adsorption du BM sur l'argile pontée à 300°C (A Na 300°C) et 500°C (A Na 500°C).

VI.2.4.2.a. Effet du temps de contact

L'effet du temps de contact adsorbant-adsorbat est représenté par la courbe cinétique des Figure VI.21 et VI.22, la cinétique est suivie par la détermination du pourcentage de décoloration en fonction du temps.

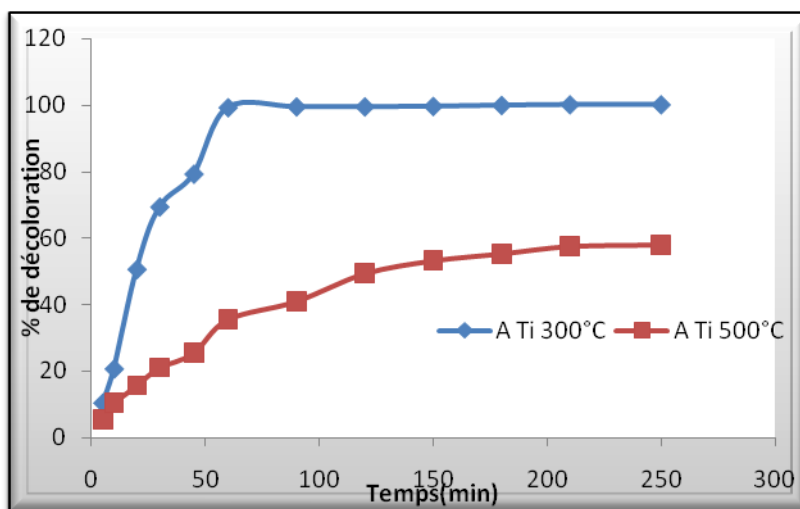


Figure VI.21. Effet du temps de contact sur l'adsorption du Bleu de Méthylène sur l'argile pontée ($C_i=100\text{mg/L}$).

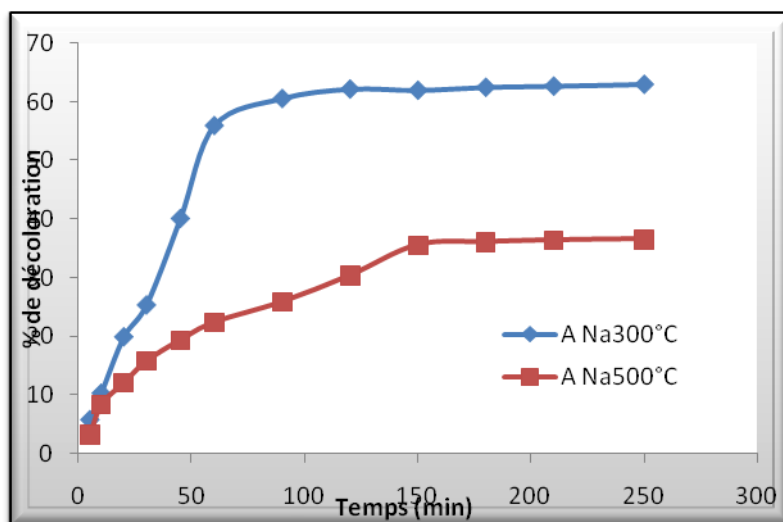


Figure VI.22. Effet du temps de contact sur l'adsorption du Bleu de Méthylène sur l'argile pontée ($C_i=200\text{mg/L}$).

Cette étude a montré pour les deux concentrations que le temps de contact est atteint qu'après 60min d'agitation pour l'argile pontée 300°C, et 180min pour l'argile pontée 500°C ce qui montre que la cinétique d'adsorption du Bleu de Méthylène sur l'argile pontée 300°C est plus rapide sur l'argile pontée 500°C. Le maximum d'adsorption est atteint avec un pourcentage de l'ordre de 99% et 60% respectivement pour les concentrations l'argile pontée 300°C et 500°C. Ce temps sera fixé temps de contact adsorbant- adsorbat.

VI.2.4.2.b. Influence du pH

Les processus d'adsorption des molécules polaires sont souvent dépendants du pH du milieu, c'est pourquoi il est utile d'optimiser un processus d'adsorption en fonction du pH.

Nous avons suivi l'effet du pH sur l'adsorption du BM pour deux concentrations à différents pH compris entre 2 et 10 par l'ajout d'une solution chlorhydrique (HCl) ou d'une solution d'hydroxyde de sodium. Une suspension argileuse est préparée par mise en solution de 0,05g d'argile dans 50 mL d'une solution de BM le mélange est maintenu sous agitation pendant 60 min pour l'argile pontée 300°C et pendant 180 min pour l'argile pontée 500°C.

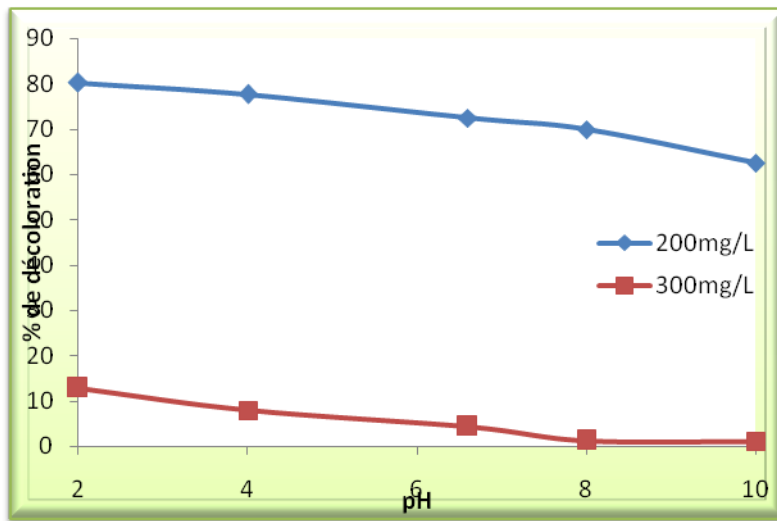


Figure VI.23. Effet du pH sur l'adsorption du BM sur l'argile pontée 300°C.

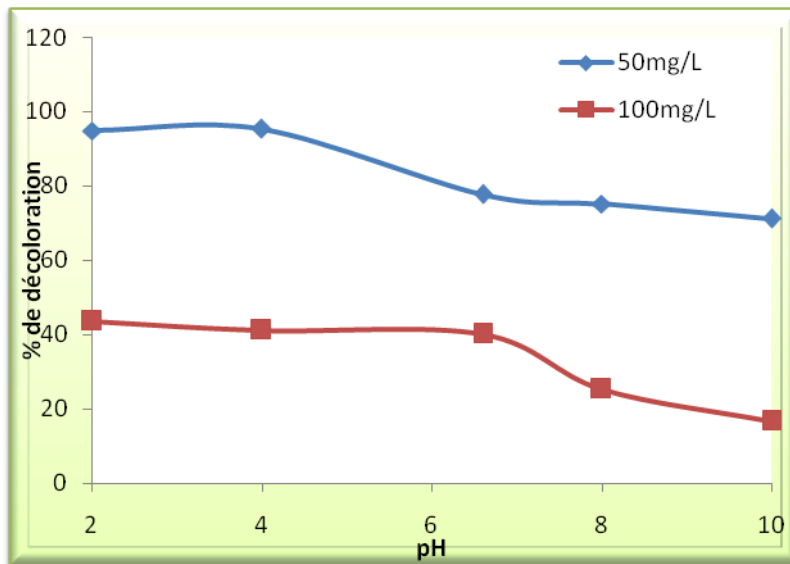


Figure VI.24. Effet du pH sur l'adsorption du BM sur l'argile pontée 500°C.

L'analyse de ces résultats montre que le % de décoloration du BM sur l'argile pontée au titane augmente au pH acide, et diminue au-delà du pH=4.

Comme prévu, le traitement de l'argile par le titane augmente de façon notable sur la capacité d'adsorption, en effet, le % de décoloration du BM adsorbé par l'argile pontée varie entre 80 et 95%, tandis que dans le même domaine de pH le % de décoloration non pontée varie entre 40 et 80%.

VI.2.4.2.c. Influence de la masse d'adsorbant

Pour étudier l'effet de la masse d'argile pontée sur l'adsorption du BM, nous avons suivi le même protocole déjà cité dans l'effet de la masse d'argile non pontée sur l'adsorption du BM.

Sur les Figures VI.25 et VI.26, nous avons représenté la variation du % de décoloration en fonction de la masse d'argile.

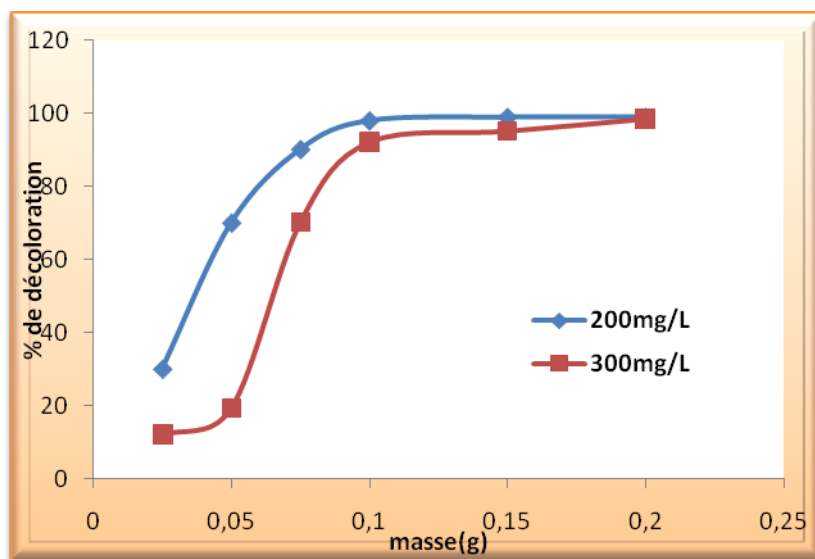


Figure VI.25.Effet de la masse sur l'adsorption du BM (Argile pontée 300°C).

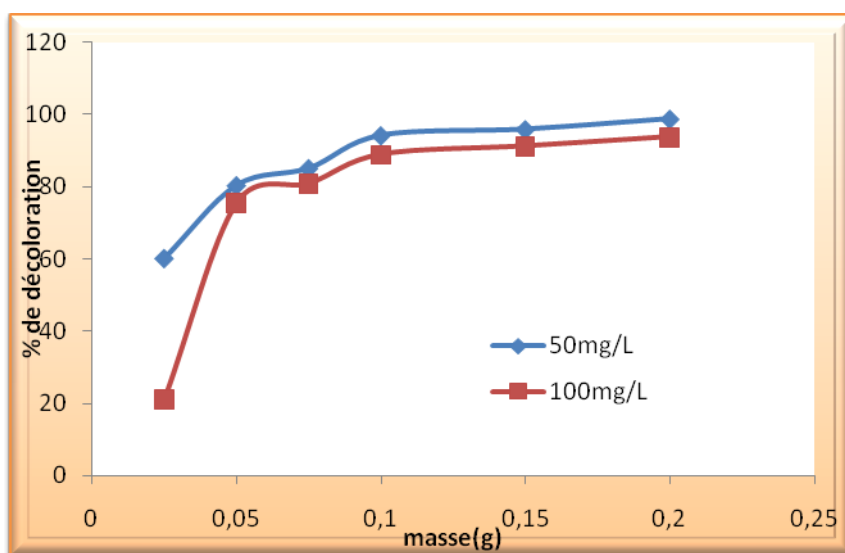


Figure VI.26.Effet de la masse sur l'adsorption du BM (Argile pontée 500°C).

L'analyse de ces résultats montre que le % de décoloration augmente avec la masse jusqu'à atteindre la saturation. Une quantité optimale de 0.1g pour l'argile sera nécessaire pour fixer le maximum de bleu de méthylène.

VI.2.4.2.d. Influence de la température

Afin d'étudier l'influence de la température sur le processus d'adsorption, une série d'expérience a été menée à différentes température comprises entre 20°C à 80°C. Les résultats sont illustrés sur les Figures VI.27 et VI.28.

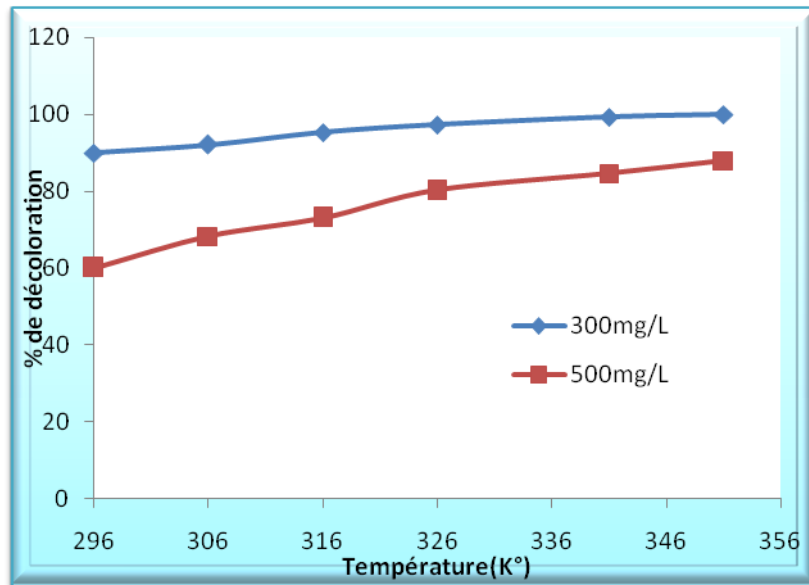


Figure VI.27.Effet de la température sur l'adsorption du BM (Argile pontée 300°C).

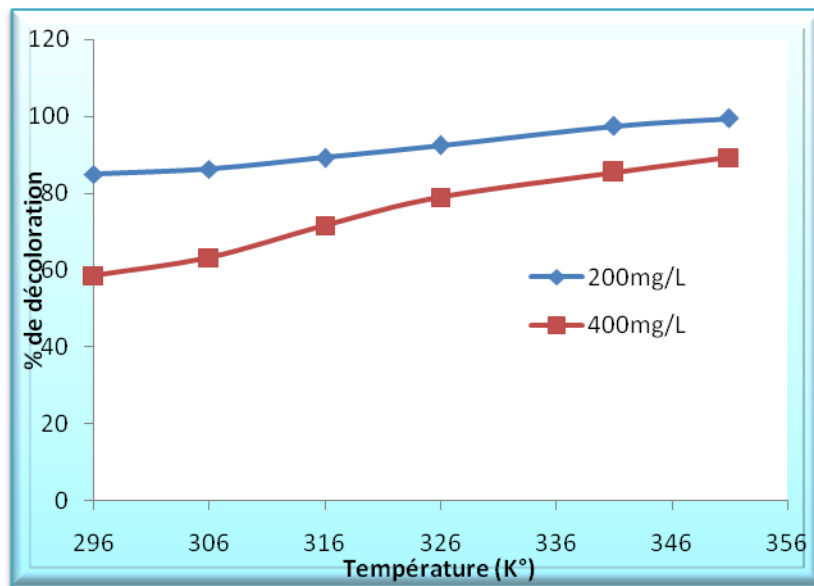


Figure VI.28.Effet de la température sur l'adsorption du BM (Argile pontée 500°C).

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

- L'augmentation de la température favorise la rétention du Bleu de Méthylène.
- Le pourcentage de décoloration croît avec la température confirmant par là, un processus endothermique.

VI.2.4.2.e. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont évaluées par le tracé graphique de relation $q_e = f(C_e)$. Les courbes obtenues sont représentées sur les Figures VI.29 et VI.30.

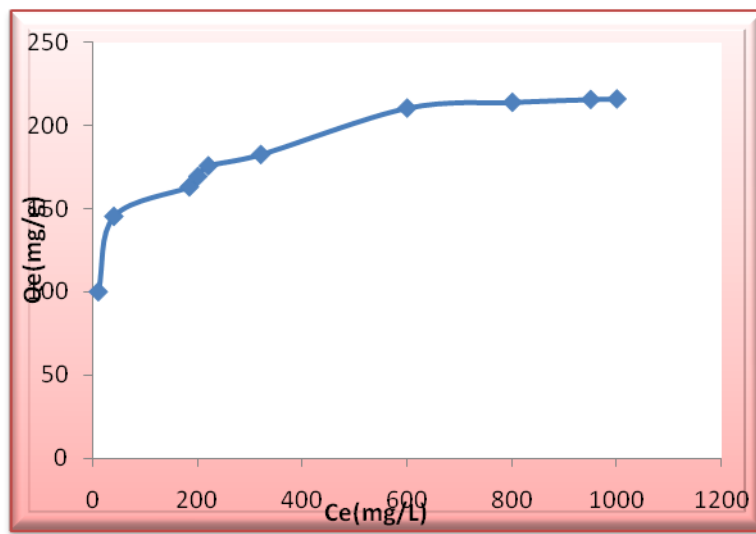


Figure VI.29. Isotherme d'adsorption du BM sur argile pontée 300°C.

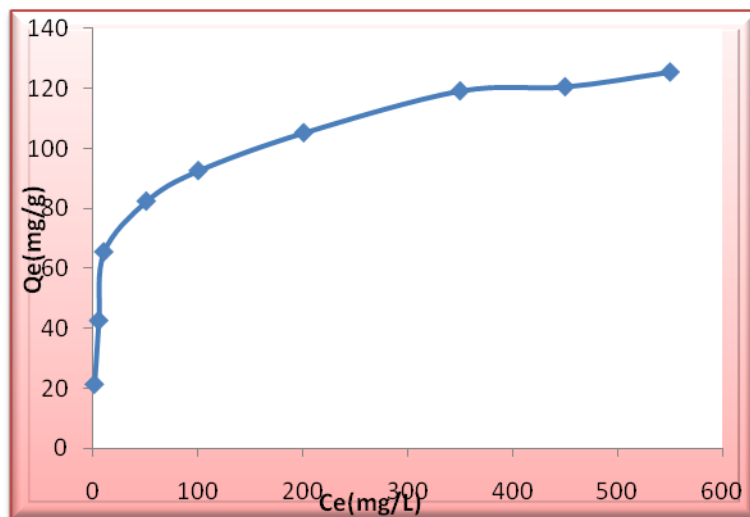


Figure VI.30. Isotherme d'adsorption du BM sur argile pontée 500°C.

On remarque :

- la capacité d'adsorption augmente avec la concentration initiale.
- L'isotherme présente un palier indiquant la saturation des sites de la surface et donc une formation d'une monocouche.
- L'argile pontée 300°C a un pouvoir d'adsorption élevée de l'ordre de 214 mg/g par contre la capacité maximale d'adsorption de l'argile pontée 500°C est : 123mg/g.

VI.2.4.2.e.1.Modélisation des isothermes

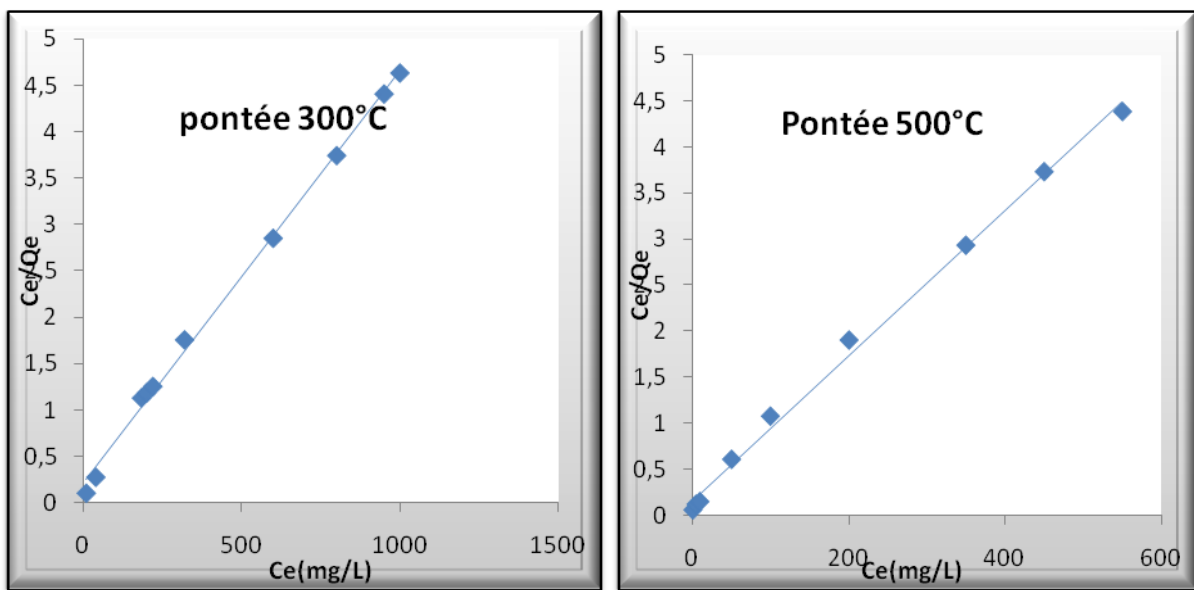


Figure VI.31. Transformées linéaires des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Bleu de méthylène sur l'argile pontée.

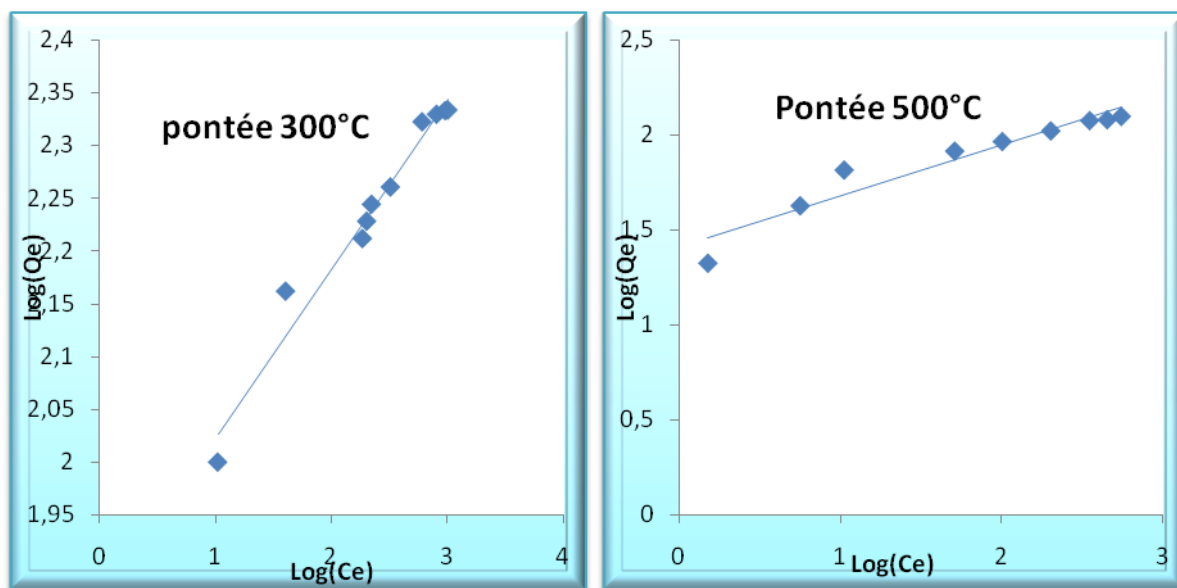


Figure VI.32. Transformées linéaires des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du Bleu de méthylène sur l'argile pontée.

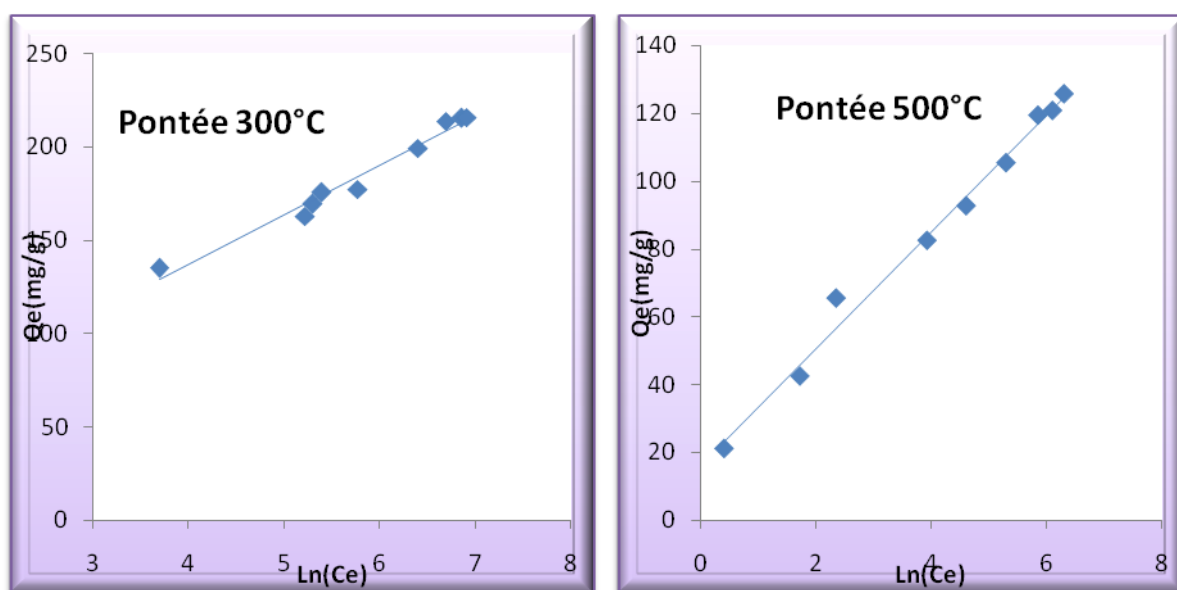


Figure VI.33. Linéarisation des isothermes de Temkin pour l'adsorption du Bleu de méthylène sur l'argile pontée.

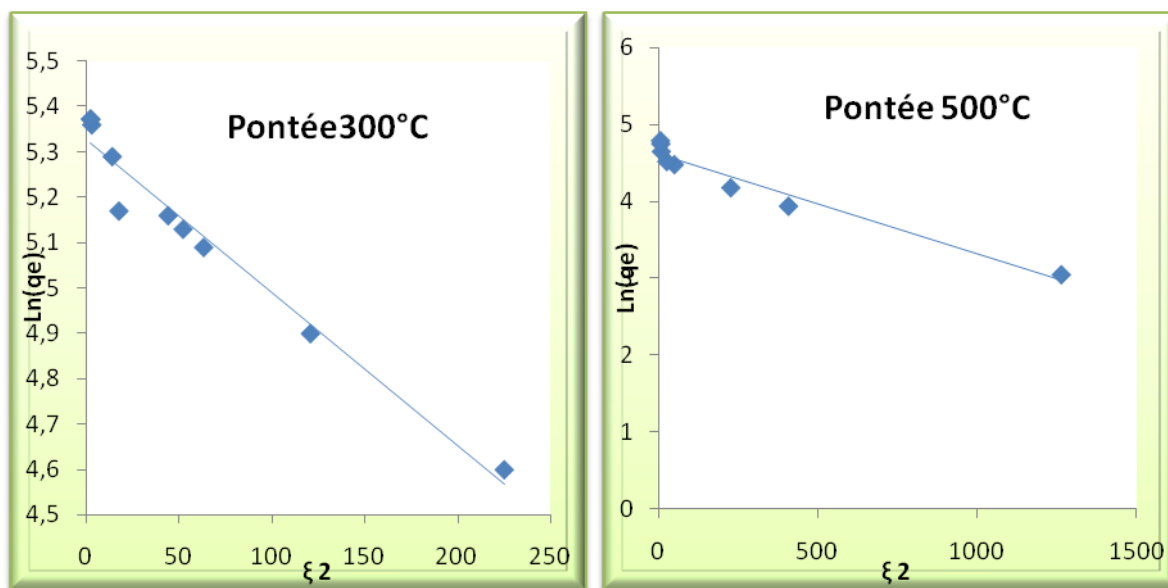


Figure VI.34. Linéarisation des isothermes de D-R pour l'adsorption du Bleu de méthylène sur l'argile pontée.

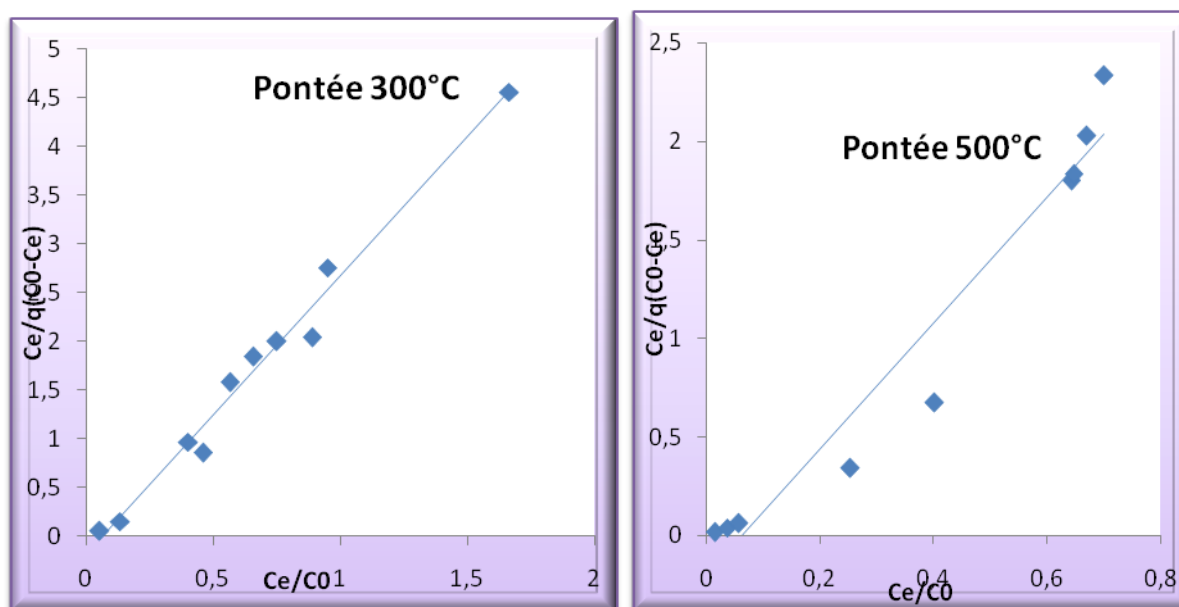


Figure VI.35. Linéarisation des isothermes du B.E.T pour l'adsorption du Bleu de méthylène sur l'argile pontée.

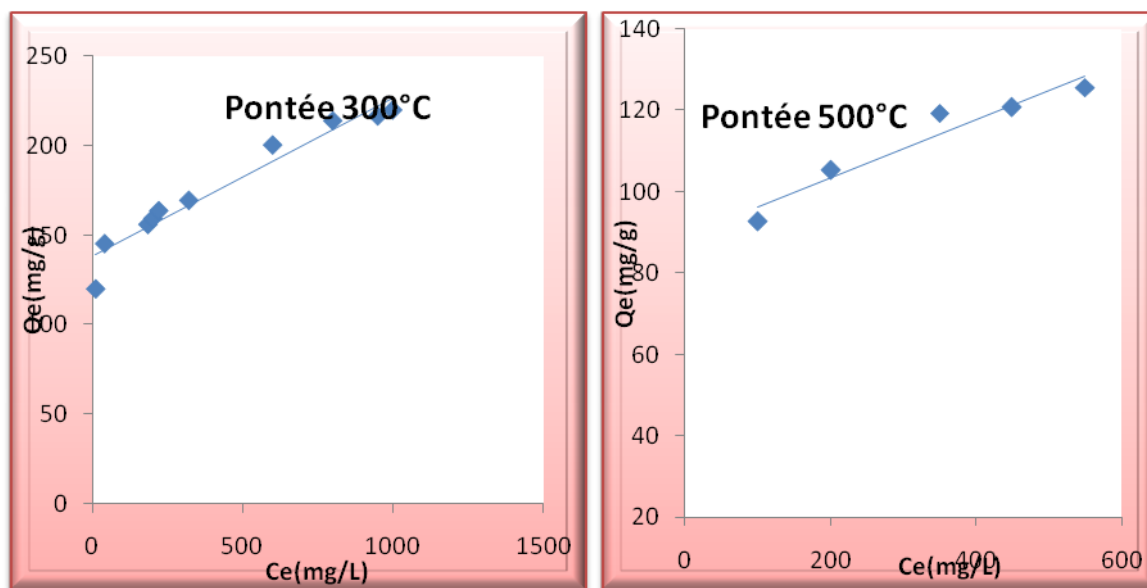


Figure VI.36. Linéarisation des isothermes de Toth pour l'adsorption du Bleu de méthylène sur l'argile pontée.

Tableau VI.12. paramètre des isothermes étudiées pour l'argile pontée.

Modèles d'isothermes	Argile pontée 300°C	Argile pontée 500°C
Langmuir		
b	250	142,85
K	0,0008	0,001
RL	0,86	0,83
R²	0,997	0,996
Freundlich		
1/n	0,160	0,267
K_f	6,436	4,087
R²	0,968	0,921
Temkin		
A_T	3,244	2,544
b_T	98,48	143,80
R²	0,972	0,989
D-R		
q_m	206,23	101,2
b	0,003	0,001
R²	0,962	0,952
B.E.T		
Q_m	0,061	0,313
K	17,01	15,94
R²	0,982	0,947
Toth		
Q_{mT}	214,26	110,4
K_T	0,088	0,071
m_T	15,67	12,54
R²	0,941	0,929

Interprétation

- L'isotherme de Langmuir a été choisie pour évaluer la capacité maximale d'adsorption correspondant à la saturation totale d'une monocouche sur la surface du solide A-Ti. Les Q_{cal} et les Q_{exp} étant proche avec un coefficient de corrélation R^2 proche de l'unité ; on peut déduire que l'adsorption du BM sur argile pontée suit le modèle de Langmuir ion
- On remarque aussi que l'application du modèle de Freundlich peut être significative, ce résultat suggère que le solide A-Ti peut avoir une distribution énergétique homogène et hétérogène sur sa surface. Ces distributions impliquent une adsorption à la fois en monocouche e multicouche.
- Pour le modèle de Temkin les valeurs de b_T élevées correspondantes à la chaleur d'adsorption est le signe d'une forte interaction entre les molécules du BM et la surface de l'argile.
- Les valeurs proches des Q_{cal} et Q_{exp} dans le modèle de Toth peut dire que l'adsorption du BM suit ce modèle.
- Les résultats obtenus pour le modèle du B.E.T prouvent que l'adsorption du BM sur l'argile pontée ne suit pas ce dernier.

VI.2.4.2.e.2. Probabilité d'adsorption

Les résultats obtenus sont illustrés sur les Figures VI.37 et VI.38.

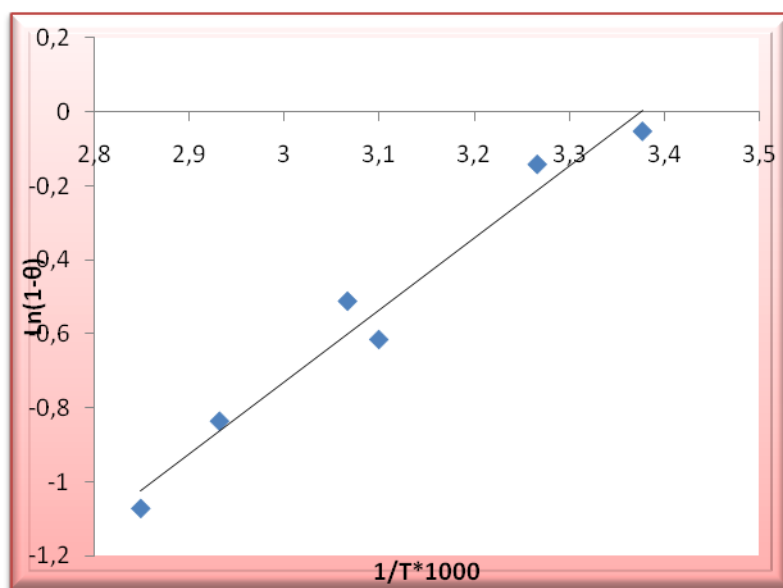


Figure VI.37. Energie d'activation du processus d'adsorption du BM sur argile pontée
300°C.

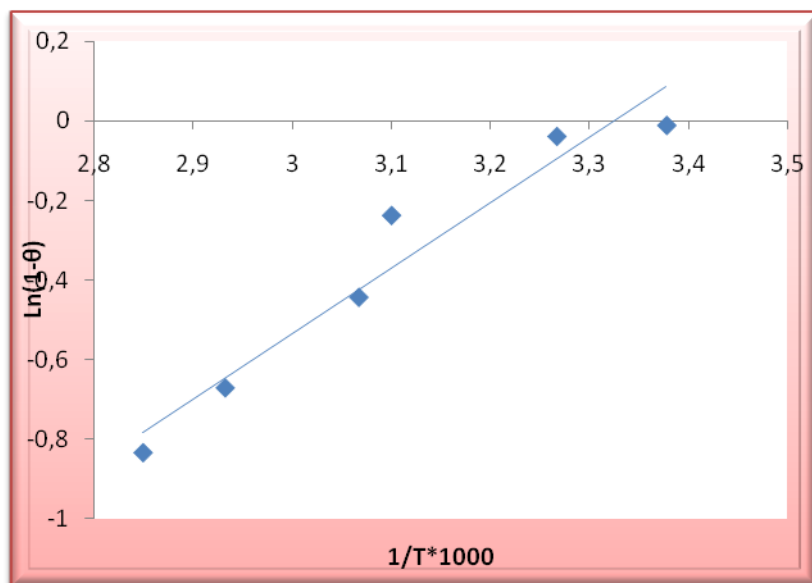


Figure VI.38. Energie d'activation du processus d'adsorption du BM sur argile
pontée 500°C.

Tableau VI.13. Valeurs d'énergie d'activation pour les argiles pontées.

Types d'argiles	Argile pontée 300°C	Argile pontée 500°C
Energie d'activation E_a (KJ/mole)	-16,17	-13,67
S^*	1.02	1.05

La valeur proche de 1 de la probabilité d'adsorption S^* confirme une combinaison possible de chimisorption et d'adsorption physique pour les deux types d'argile pontées (300°C et 500°C).

VI.2.4.2.f. Grandeurs thermodynamiques

Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure VI.39.

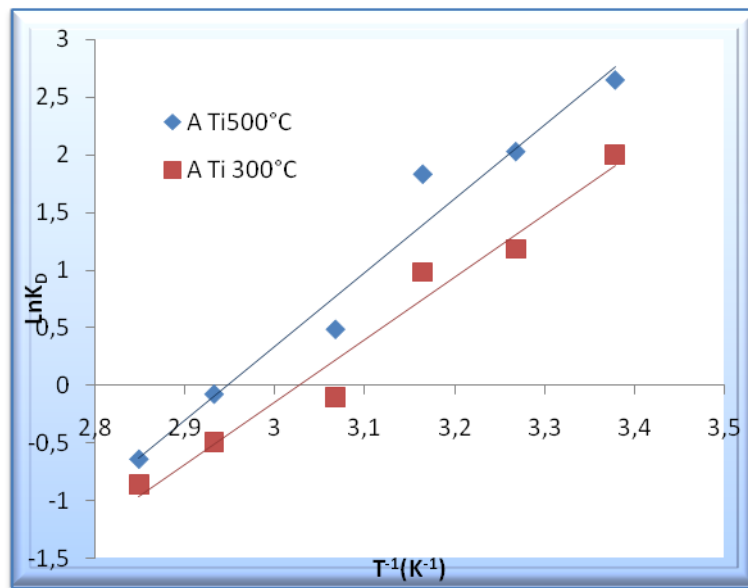


Figure VI.39. Courbe de Lnk_d en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du BM sur argiles pontées.

La chaleur d'adsorption ΔH_{ads} , l'entropie ΔS_{ads} et l'énergie libre ΔG_{ads} , sont calculées et regroupées dans le Tableau VI.14 et VI.15.

Tableau VI.14.paramètre thermodynamique de l'adsorption du BM sur l'argile pontée 300°C.

ΔH KJ.mol ⁻¹	ΔS KJ.mol ⁻¹	T (K)	-T ΔS	ΔG KJ.mol ⁻¹
34,06	0,123	293	-36,03	-1,97
		308	-37,88	-3,82
		328	-40,34	-6,28
		338	-41,57	-7,51
		353	-43,41	-9,35

Tableau VI.15.paramètre thermodynamique de l'adsorption du BM sur l'argile pontée 500°C.

ΔH KJ.mol ⁻¹	ΔS KJ.mol ⁻¹	T (K)	-T ΔS	ΔG KJ.mol ⁻¹
53,37	0,186	293	-45,49	-11,12
		308	-57,28	-13,91
		328	-61,01	-17,63
		338	-62,86	-19,49
		353	-65,65	-22,28

L'analyse de ces paramètres thermodynamiques montre que :

-Processus d'adsorption sur l'argile pontée se fait avec des réactions spontanées et favorables ($\Delta G < 0$).

- Les valeurs positives de $\Delta_{ads}H$, montrent que les réactions sont endothermiques.

- Les valeurs de l'entropie sont faibles.

-La valeur de d'adsorption ($\Delta_{ads}H < 40$) impliquent que l'adsorption du Bleu de méthylène sur l'argile pontée est une adsorption non spécifique elles montrent en outre que les interactions adsorbant -adsorbat sont de nature physique.

VI.2.4.2.g. Cinétique d'adsorption

Les données cinétiques obtenues pour le processus d'adsorption du BM sur argile pontée ont été analysées par le biais des différents modèles discutés dans le chapitre III.

Les résultats obtenus sont représentés sur les Figures suivantes :

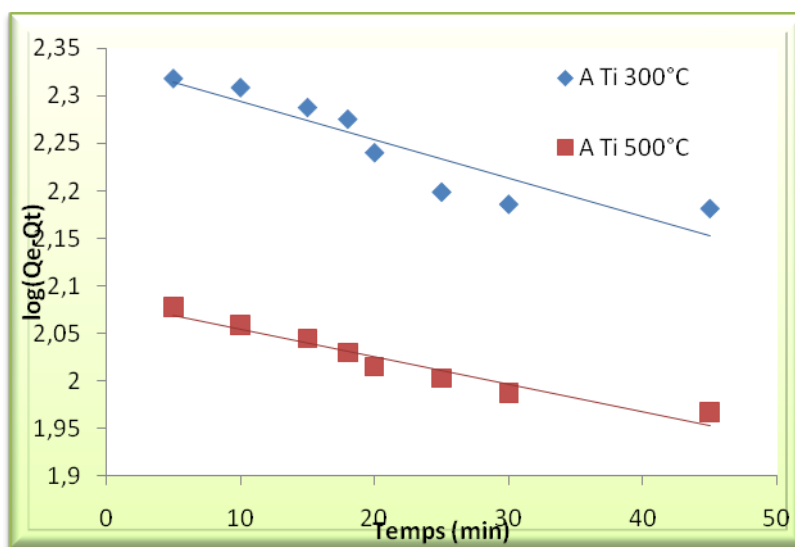


Figure VI.40. Cinétique d'ordre 1 pour l'adsorption du BM sur l'argile pontée (100mg/L).

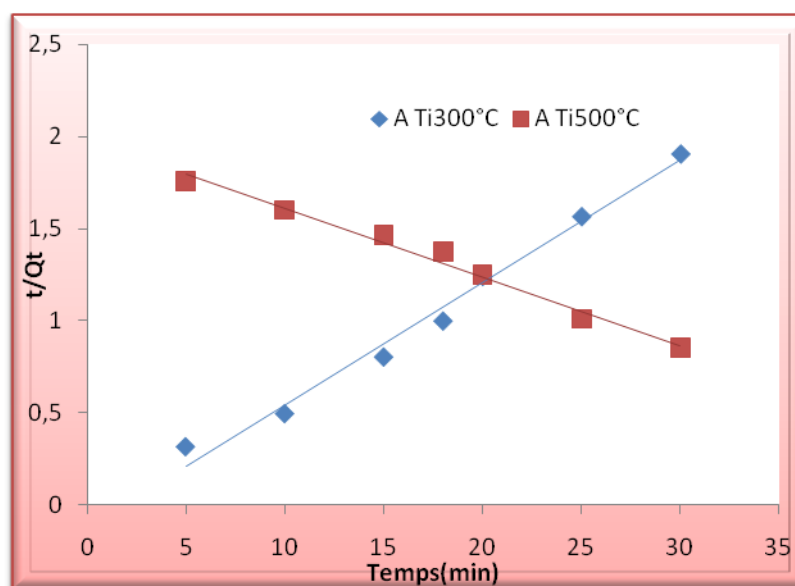


Figure VI.41. Cinétique d'ordre 2 pour l'adsorption du BM sur l'argile pontée (100mg/L).

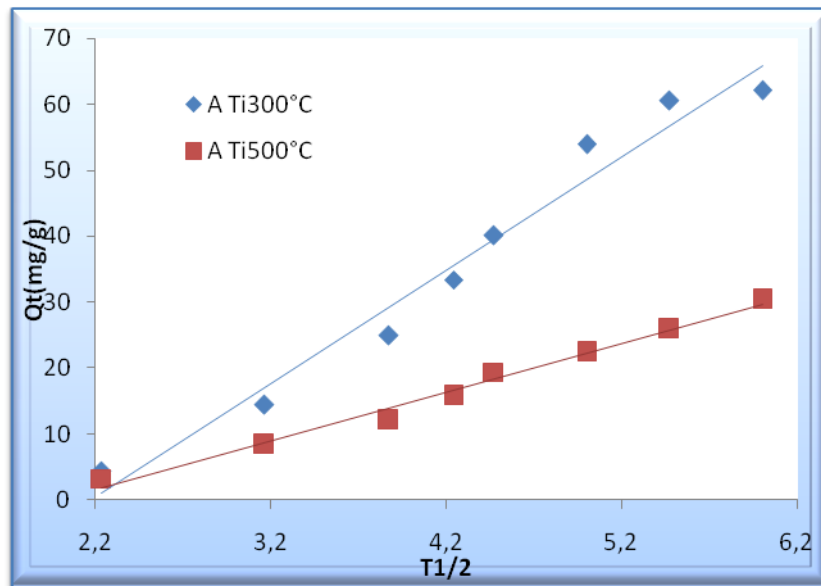


Figure VI.42. Cinétique d'adsorption du BM sur l'argile pontée suivant le modèle d'intraparticule.

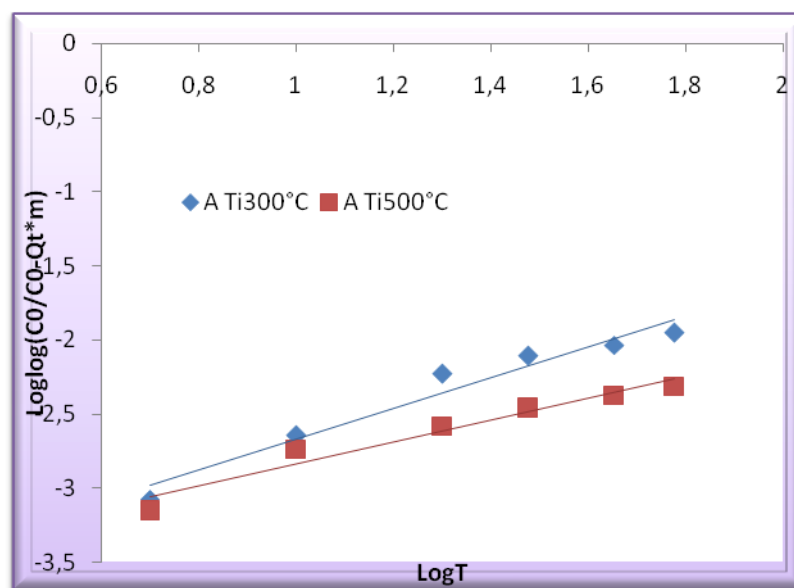


Figure VI.43. Cinétique d'adsorption du BM sur l'argile pontée suivant le modèle de Bangham.

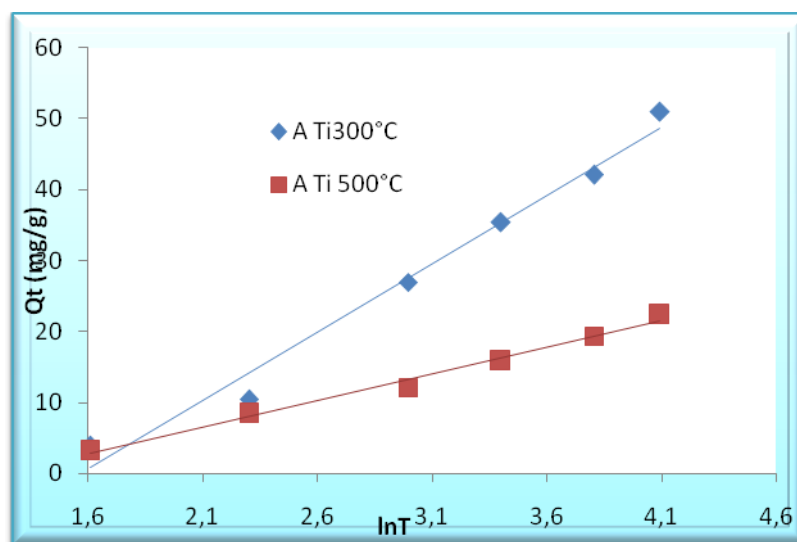


Figure VI.44. Cinétique d'adsorption du BM sur l'argile pontée suivant le modèle d'Elovich.

Tableau VI.16. Constante d'équilibre pour l'adsorption du BM (1^{er} ordre).

Types d'argiles	Qexp	Qcal	K	R ²
Argile Pontée 300°C	214	100	0,009	0,835
Argile Pontée 500°C	123	117	0,004	0,941

Tableau VI.17. Constante d'équilibre pour l'adsorption du BM (2^{ème} ordre).

Types d'argiles	Qexp	Qcal	K	R ²
Argile Pontée 300°C	214	216,27	$1,84 \cdot 10^3$	0,999
Argile Pontée 500°C	123	121,33	$2,530 \cdot 10^3$	0,973

Tableau VI.18. Constante d'équilibre pour l'adsorption du BM (Diffusion intraparticulaire).

Types d'argiles	K _{diff}	C	R ²
Argile pontée 300°C	17,21	37,43	0,97
Argile pontée 500°C	7,396	14,65	0,986

Tableau VI.19.Constante d'équilibre pour l'adsorption du BM (modèle d'Elovich).

Types d'argiles	β	α	R^2
Argile pontée 300°C	0,05	95,84	0,982
Argile pontée 500°C	0,13	68,81	0,989

Tableau VI.20.Constante d'équilibre pour l'adsorption du BM (modèle de Bangham).

Types d'argiles	K_0	α	R^2
Argile pontée 300°C	$4,46.10^{-4}$	1,041	0,958
Argile pontée 500°C	$6,01.10^{-4}$	0,743	0,950

Interprétation

Les résultats des tableaux précédents, permettent de faire les conclusions suivantes :

- Les valeurs de coefficients de régression R^2 proches de l'unité pour le modèle cinétiques du pseudo second ordre et des valeurs expérimentales Q_{exp} proches de valeurs Q_{cal} à partir des équations cinétiques du second ordre ; la constante K ($1,84.10^3$) déduite du modèle cinétiques du second ordre et beaucoup plus élevée que la constante K (0,009) obtenue avec le modèle cinétique du pseudo premier ordre, suggère que le modèle cinétique second ordre est mieux adapté pour décrire l'adsorption du BM sur l'argile pontée.
- Les résultats obtenus montrent que l'adsorption du BM suit le modèle de la diffusion intraparticulaire ($R^2 > 0,9$).
- Les modèles d'Elovich et Bangham peuvent aussi bien représenter l'étude de la cinétique d'adsorption du BM.

VI.3. Essai de dégradation du BM en présence de H₂O₂

On réalise l'oxydation du bleu de méthylène de concentration initial 50mg/L avec l'eau oxygénée 0.3mole /L au PH=5 ; on prend un volume total (BM +H₂O₂) égal à 50mL avec 0.05 g d'argile pontée utilisé comme catalyseur [14]. Les volumes de BM et H₂O₂ sont égaux 25mL chacun.

On suit le phénomène par spectrophotomètre UV Visible après 1H, 2H ,5H et 12H ; les spectres sont illustrés sur la Figure VI.45.

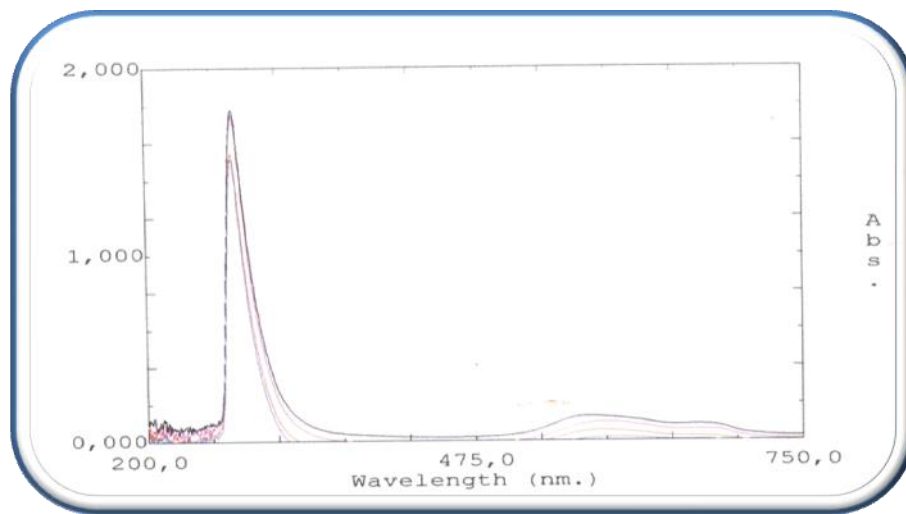


Figure VI.45. Balayage entre 200 et 750 nm de l'oxydation du BM en présence de H₂O₂.

Tableau VI.21. Résultats de dégradation du BM en présence de H₂O₂.

Temps (heure)	1	2	5	12
Concentration du BM restante (mg/L)	0.862	0.596	0.232	0.0366

On remarque d'après le Tableau VI.21 qu'après 12 heures d'agitations le BM se dégrade totalement.

VI.4.Conclusion

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

Cette étude prouve que notre argile peut éliminer des colorants des solutions aqueuses. Les résultats expérimentaux montrent que :

- L'étude de la cinétique d'adsorption a révélé que la cinétique apparente d'adsorption est d'ordre 2 avec une diffusion intraparticulaire.
- La capacité d'adsorption d'argile sodée et pontée s'est avérée plus importante que celle d'argile brute.
- L'isotherme d'adsorption du BM sur différents types d'argiles suit parfaitement le modèle de Langmuir.
- Le taux d'adsorption dépend du PH.
- L'élévation de la température augmente la quantité adsorbée, on suggère que, l'adsorption des colorants cationiques par l'argile est de nature chimique.
- L'élimination du BM est un processus endothermique.

Références Bibliographiques

- [1] TAHIRI, S. Traitement et valorisation de déchets solides industriels. Thèse de Doctorat, 2010.
- [2] ALMEIDA, C.A.P; DEBACHER, N.A; DOWNSC,A.J; COTTETA, L; MELLO,C.A.D. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. J. Colloid. Inter Scien. 332, 2009, p.46–53.
- [3] XIAOYING, J; MING-QIN, J; XAIO-QUAN,S; ZHI-GUO, P; ZULIANG, C. Adsorption of methylene blue and orange II onto un,modified and surfactant-modified zeolite. J. Colloid. Inter Scien. 243, 2009, p. 76-85.
- [4] HAJJAJI, A; ALAMI, A. Influence of operating conditions on methylene blue uptake by a smectite rich clay fraction. J. Applied. Clayscien. 433, 2009, p. 98-109.
- [5] BARKA, N. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation supporté photocatalytique sur TiO₂. Thèse de doctorat, 2008.
- [6] DOGAN, M; ALKAN,M; TURKYILMAZ, A ; OZDEMIR,Y. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. J. Hazard.Master, 109, 2004, P.141-148.
- [7] RAMDANI, A; TALEB, S; BENGHALEM, A, GHAF FOUR, N. Removal of excess ions fluorides of Saharan brackish water by adsorption on natural materials. Desal, 250, 2010, P.408-413.
- [8] GHOSH, D; BHATTACHARYYA, K.G. Adsorption of methylene blue on kaolinite. J. Applied. Clayscien, 20, 2002, P.295-300.
- [9] MA, Y.L; ZI, R; GUO, T; YOU, P. Adsorption of methylene blue on Cu(II)- exchange montmorillonite. J. Colloid. Inter Scien, 280, 2004, P.283-288.
- [10] TALIDI, A. Etude de l'élimination du chrome et du bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. These doctorat, 2006.

[11] RYTWO, G; HUTERER-HARARI, R; DULTZ, S; GONEN, Y. J.Therm. Anal. Calorim, 84, 2003, p. 225.

[12] RYTWO, G; HITZKY, E.R. . J.Therm. Anal. Calorim, 71, 2003, p.751.

[13] HO,Y.S. Revomal of copper ions from aqueous solution by tree fern. J.Water Reser, 37, 2003, p. 2323-2330.

[14] FRANSISCO, G.E; JOAN, H. Reactive adsorption of methylene blue on motmorillonite via ESI-Ms study, J. Applied. Clayscien, 43, 2008, p. 1233-1239.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette présente étude avait pour objectifs, l'utilisation de matériaux naturels abondants dans notre Pays : les argiles brutes et modifiées pour l'adsorption d'un polluant organique (colorant cationique) présent dans les eaux usées industrielles. Elle nous a permis, d'une part, de dégager quelques conclusions quant à l'importance de l'adsorption de ce colorant, de la nature des argiles adsorbantes, de l'influence des cations échangeables, du pontage, du pH, et d'autre part, on a pu mettre en évidence les processus probables d'adsorption des colorants cationiques sur les supports argileux.

Nous avons montré en particulier qu'il était possible de synthétiser, à partir d'une argile naturelle, une classe de matrice adsorbante : complexe inorgano-montmorillonite qui peut être utilisé pour le traitement des effluents.

Nous avons réussi à préparer une argile modifiée par des espèces polymériques cationiques. L'analyse texturale par la méthode BET nous a permis de confirmer réellement la création d'un réseau microporeux très dense et des surfaces spécifiques très élevées par rapport à l'argile naturelle, provoquée grâce au traitement par le polymère de Titane. Le même résultat est trouvé pour la diffraction des rayons X, à savoir une augmentation de la valeur de d_{001} : distance inter-foliaire.

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

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

Les résultats expérimentaux ont prouvé que :

- La capacité d'adsorption est supérieure dans le cas des argiles sodée et pontée (de l'ordre de 200 et 300 mg/g) alors qu'elle ne dépasse guère les 30mg/g pour l'argile brute.

- L'adsorption est meilleure à des pH neutres pour l'argile brute, sodée et calcinée, alors que pour l'argile pontée l'adsorption est favorisée à des pH acides.
- L'ajustement aux modèles théoriques montre que les isothermes expérimentales s'accordent plus au modèle de Langmuir avec une surface hétérogène.
- La valeur proche de 1 de la S^* confirme une combinaison possible du chimisorption et adsorption physique.
- La valeur de ΔG d'adsorption étant négative, par conséquent l'adsorption est spontanée et favorable.
- L'augmentation de la température du milieu réactionnel, améliore l'adsorption du BM.
- Les valeurs positives de ΔH montrent que les réactions sont endothermiques.
- L'argile pontée au Titane possède un pouvoir d'adsorption important.
- La cinétique d'adsorption du BM par différents types d'argiles suit le modèle de pseudo-second-ordre avec une diffusion intraparticulaire.
- Le colorant est totalement éliminé des solutions en présence de H_2O_2 et argile pontée au Titane.

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

Nous avons, d'autre part, réalisé des essais préliminaires de dégradation de ce polluant en présence de l'eau oxygénée : H_2O_2 qui se sont avérés positifs.

En perspectives :

L'étude détaillée de la dégradation du Bleu de Méthylène en présence de H_2O_2 à différents concentration et température sera entreprise. La caractérisation des produits éventuellement obtenus après dégradation oxydative sera aussi réalisée pour savoir si cette oxydation est totale

Résumé

Les effluents industriels issus des activités de textiles de la tannerie ou de l'imprimerie présentent souvent une charge polluante colorante importante difficilement biodégradable.

Le premier objectif des études présentées dans cette thèse est d'abord d'améliorer les propriétés de surface d'une bentonite algérienne naturelle suite aux traitements réalisés, traitement chimique et physique.

Les matériaux préparés (brute, sodée et calcinée), ont été caractérisés par DRX, BET, FTIR, CEC, détermination du pH. Le pontage a été réalisé par une solution de Titane au rapport HCl/Ti = 2 puis calcinée. Le second objectif de cette étude est l'application de ces matériaux pour l'élimination de colorant cationique Bleu de Méthylène (BM : modèle de polluant organique) en solution aqueuse.

L'étude de l'adsorption de ce polluant consiste à chercher les effets de certains paramètres tel que : le temps de contact, la masse d'adsorbant le pH et la température sur la capacité de sa rétention sur ces matériaux. Ces expériences ont abouti au fait que les capacités d'adsorption des argiles traitées ont considérablement évolué : 33mg/g pour l'argile brute, 300mg/g pour l'argile sodée et 200mg/g pour l'argile pontée. L'augmentation de la température favorise l'adsorption du BM pour les différents types d'argiles, ainsi les valeurs positives de ΔH_{ads} montrent que les réactions sont endothermiques. L'étude de la cinétique d'adsorption montre que l'élimination du BM suit le modèle du pseudo second ordre avec une diffusion intraparticulaire.

Mots clés : Argile ; Pontage ; Adsorption ; Colorant Industriel, Eaux usées.

Abstract

Industrial effluents from textile tanning or printing activities often have a high pollution load coloring readily biodegradable.

The objective of the studies presented in this thesis is first to improve the surface of natural Algerian bentonite properties achieved following the treatment, chemical and physical treatment.

The prepared materials (raw, sodium, calcined), were characterized by XRD, BET, FTIR, CEC, pH determination. The pillared clay was created by a Titanium solution with report HCl / Ti = 2 then calcined. The second objective of this study is the application of these materials in eliminating cationic dye Methylene Blue (BM: model of organic pollutant) in aqueous solution.

Various parameters influencing the adsorption were optimized, mainly solid-liquid contact time, mass of adsorbent, initial concentration of dye, pH of the solution and temperature. Results showed that the adsorption capacities of the treated clays have considerably changed: 33mg / g for the raw clay, 300mg / g for sodium clay and 200 mg / g for the pillared clay. Results deducted from the adsorption isotherms also showed that the retention follows the Langmuir model, the increased temperature promotes the adsorption of MB to the various types of clay, and positives values of ΔH_{ads} show that the reactions are endothermic. In addition, it was found that the kinetics were in the order of 2 and were limited by an intra-particle diffusion. Sodium clay and pillared clay were found to be a better adsorbent to remove methylene blue from industrial wastewater.

Keywords: Algerian montmorillonite clay, Adsorption, Dyes, Industrial wastewater, Kinetics.

ملخص

تم تقييم إمكانات الامتزاز لطين طبيعي جزائري لملون صناعي هو ازرق المثل عن طريق تنشيطه كيميائيا و فيزيائيا و بواسطة مركب طبيعي لا عضوي لاستعماله في معالجة النفايات الصناعية من دباغة النسيج او انشطة الطباعة. تتمثل المنهجية المدروسة في المذكرة التالية في تعديل الهيكل الطيني عن طريق إدراج بوليكتاتيون معدني من التيتان داخل الطبقات الطينية. التحليل كشف عن زيادة المساحة السطحية (BET) و زيادة المسافة بين الطبقات (DRX) مما يزيد في امتزاز ازرق المثل. دراسة تأثير بعض المعايير كوقت الاتصال و درجة الحموضة و كتلة المادة و درجة الحرارة أثبتت ان درجة امتزاز الملون الصناعي تغيرت الى حد كبير من 33mg/g بالنسبة للطين النقي الى 300mg/g للطين المعالج كيميائيا و 200mg/g للطين المعالج بالتيتان. ايزوتارم امتزاز ازرق المثل من طرف الطين المنشط يتبع نموذج لونغمير, النموذج الحركي لامتزاز ازرق المثل يتبع pseudo second ordre الارتفاع في درجة الحرارة يزيد من امتزاز الملون الصناعي و علامات الاونتالبي الموجبة دلالة على ان الامتزاز ناشر للحرارة.

الكلمات المفتاحية : طين, تنشيط, امتزاز, ملون صناعي, ماء ملوث صناعيا.

Adresse : Faculté des sciences exactes / Département de Chimie/ Université Djilali Liabès de Sidi-Bel-Abbès.

E-mail : fimene22@hotmail.com

