

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



LAVALEF

Département : Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie Chimique

Etude de l'adsorption de colorants textiles sur la bentonite.

Souhaib BOUCHIHA, Meriem KOUBLADJI

Sous la direction de : Mme S. HADDOUM MCB(ENP)

Mme F. MEZIANI MAA(ENP)

Présenté et soutenu publiquement le (18/06/2017)

Composition du Jury :

Présidente	Mme F. MOHELLEBI	Pr (ENP)
Promotrices	Mme S. HADDOUM	MCB (ENP)
	Mme F. MEZIANI	MAA (ENP)
Examineurs	Mr A. SELATNIA	Pr (ENP)
	Mme F. KIES	MCA (ENP)

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



LAVALEF

Département : Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie Chimique

Etude de l'adsorption de colorants textiles sur la bentonite.

Souhaib BOUCHIHA, Meriem KOUBLADJI

Sous la direction de : Mme S. HADDOUM MCB(ENP)

Mme F. MEZIANI MAA(ENP)

Présenté et soutenu publiquement le (18/06/2017)

Composition du Jury :

Présidente	Mme F. MOHELLEBI	Pr (ENP)
Promotrices	Mme S. HADDOUM	MCB (ENP)
	Mme F. MEZIANI	MAA (ENP)
Examineurs	Mr A. SELATNIA	Pr (ENP)
	Mme F. KIES	MCA (ENP)

ENP 2017

DEDICACES

Grace à DIEU « ALLAH » le tout puissant, nous avons pu aboutir à ce modeste travail que je dédie:

À la source de tendresse, de patience, de sacrifices et de générosité, À mes chers parents

À mes frères WALID, FAKHRE EDDIN et unique sœur WAFÀ, ainsi qu'à leurs enfants ATEF, KAÏS et MOATASIM

À mes professeurs de l'ENP et à ceux de la famille du Génie Chimique qui j'espère pourront ressentir, à travers ce modeste travail la fierté d'un savoir bien acquis

À toute ma famille, à tous mes ami(e)s et à tous ceux qui me sont chers

SOUHAIB

Dédicaces

À la mémoire de mon père, celui qui m'a appris à être toujours fascinée par les lois de l'univers... qui m'a rendue héritière du métier de l'ingénieur...

À ma mère sans qui ma vie n'aurait aucune valeur...

Je dédie ce modeste travail.

Meriem

Remerciements

Nos remerciements s'adressent en premier lieu à Dieu pour nous avoir donné, l'esprit et les moyens d'arriver à ce stade de connaissance.

Notre travail, comme bien d'autres, a nécessité de nombreux efforts de motivations et de patience qui n'aurait pu aboutir sans la contribution et le soutien d'un grand nombre de personnes. Durant ces quatre mois, nous avons eu la chance de pouvoir vivre des échanges tant scientifiques que personnels avec une multitude de personnes à qui nous consacrons cette humble page de remerciements

Merci à Mesdames S. HADDOUM et F. MEZIANI, nos encadreurs, pour votre temps précieux, votre vision globale et votre caractère humain. Vos formulations et votre esprit critique ont été pour nous une référence.

Nos sincères remerciements vont à Mme F. MOHELLEBI, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique pour avoir accepté de présider notre jury, pour son écoute ainsi que pour son énorme aide en termes de données scientifiques et la mise à notre disposition de matériel nécessaire au bon déroulement de nos expériences.

Nos vifs remerciements vont également à Monsieur A. SELATNIA et Mme F. KIES, pour avoir accepté d'examiner et de juger notre travail.

Nous remercions les chefs de laboratoire MADACI – SATOUR de génie civil de Sétif pour nous avoir permis de réaliser certaines de nos expériences au sein de leur laboratoire.

Nous exprimons aussi toute notre reconnaissance à tous les enseignants du Génie des Procédés qui ont contribué à notre formation avec beaucoup de compétence et de dévouement ainsi qu'à tout le personnel du département Génie Chimique.

Un merci à tous nos camarades de la promotion Génie Chimique 2016/2017 qui ont rendu l'ambiance des études plus détendue et des plus agréable.

Notre plus grand merci revient naturellement à nos familles, et plus particulièrement à nos parents pour leurs encouragements et leur soutien tout au long de notre cursus universitaire.

Nous remercions chaleureusement sans les citer toutes les personnes qui nous ont soutenus et qui ont aussi contribué, de près ou de loin, à la concrétisation de ce travail.

ملخص : دراسة حول امتزاز الملونات النسيجية فوق البنتونيت

تعد المياه الناتجة عن الصناعة النسيجية من بين أهم مصادر تلوث المياه بالمواد الكيماوية و التي تؤدي الى تلوث البيئة. تحتوي هذه المياه على مواد عضوية ملوثة، كالملونات التي تستعمل بكميات كبيرة في الصباغة النسيجية، كما يجدر بالذكر أن هذه المواد لا يمكنها أن تختفي بالتحلل البيولوجي الطبيعي. توجد حلول عملية لهذه المشكلة مثل امتزاز هذه الملونات على الكربون المنشط، و التي تعتبر عملية فعالة غير أنها مكلفة من الناحية الاقتصادية، استبدال الكربون المنشط بالطين يمكن أن يعطي ايجابية أكثر من الناحية الاقتصادية بما أنه أقل تكلفة و أقل تلويثاً.

هذا العمل هو مساهمة في معالجة المياه الملوثة بالملونات النسيجية عن طريق الإمتزاز على البنتونيت المتوفرة على المستوى الوطني (مغنية) و ذلك بتجربته في حالته الطبيعية و حالته المُفَعَّلة، حيث تم تفعيل البنتونيت بواسطة ملح كلوريد الصوديوم.

من أجل تركيز أولي 100 مغ/ل تم الحصول على معدلات إزالة مرفوعة جداً، في ظرف زمني قصير و كتل منخفضة و ذلك باستعمال البنتونيت في حالته الطبيعية من غير تفعيل مما يقودنا إلى إستنتاج أن هذه الطريقة فعالة لعلاج المياه الملونة و يمكن إستغلالها على المستوى الصناعي.

الكلمات الدالة : الإمتزاز، البنتونيت، الملونات النسيجية، التحلل البيولوجي.

Abstract: Study on the adsorption of textile dyes on bentonite

Water pollution caused by some industrial chemicals constitutes a source of environmental deterioration. The textile industries effluents are loaded by many organic pollutants, especially by dyes which are often used with great quantity in textile dyeing. Their removal by conventional methods is sometimes insufficient due to their low biodegradability.

Many treatments can be occurred such as adsorption on activated carbon where however its efficiency, it is an expensive process. Clays can be another adsorbents material, which is cheaper and less polluting.

This project is a contribution to colored water treatment, by adsorption on bentonite (locally available) used in natural and activated state. Bentonite activation was done by sodium chloride (NaCl). For an initial concentration of 100 mg.L⁻¹ of colored solutions, the elimination rates are higher in a short time and with a low mass of adsorbent and using natural bentonite only. This leads us to conclude that the process is effective for colored waters treatment and it can be exploited on industrial level.

Key Words: Adsorption, bentonite, textile Dyes, biodegradability.

Résumé : Etude de l'adsorption de colorants textiles sur la bentonite

La pollution des eaux par certains produits chimiques d'origine industrielle constitue une source de dégradation de l'environnement. Les rejets des industries textiles sont, eux aussi, chargés de nombreux polluants organiques, notamment de colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en teinture en grande quantité. Leur élimination par des procédés conventionnels s'avère parfois insuffisante dû à leur faible biodégradabilité. Le traitement par adsorption sur charbon actif est un processus efficace mais très onéreux. Les argiles, compte tenu de leurs propriétés très intéressantes, pourraient être des matériaux adsorbants à la fois efficaces, économiques et moins polluants.

Ce travail est une contribution au traitement d'eaux chargées en colorants textiles par adsorption sur deux types de bentonite (bentonite naturelle et bentonite traitée au NaCl. Pour une concentration initiale de 100 mg.L⁻¹ de solutions colorées, nous avons obtenu des taux d'élimination très élevés et ce pour des temps de contact très courts et de faibles masses de bentonite et en utilisant que la bentonite naturelle. Les résultats obtenus nous amènent à conclure que ce procédé est efficace pour le traitement des eaux colorées et pourrait être exploité à plus grande échelle.

Mots clés : Adsorption, bentonite, colorants textiles, biodégradabilité.

Table des matières

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des nomenclatures	
Liste des nomenclatures	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	17
Partie 1 : Etude Bibliographique	19
Chapitre 1 : L'industrie textile et pollution	21
1.1 Le secteur textile en Algérie	21
1.2 Description succincte de l'industrie textile	21
1.2.1 L'activité mécanique.....	22
1.2.2 La finition textile (ou ennoblissement)	22
1.3 Utilisation de l'eau dans l'industrie textile.....	22
1.4 Origine de la pollution dans les effluents textiles.....	23
1.5 Nuisance des colorants dans les effluents textiles	24
1.5.1 Les dangers évidents	24
1.5.2 Les dangers à long terme	25
1.6 Méthodes de traitement des effluents	25
Chapitre 2 : Généralités sur les colorants	28
2.1 Définition d'un colorant	28
2.1.1 Les colorants naturels	28
2.1.2 Les colorants synthétiques	28
2.2 Structure chimique des colorants.....	29
2.2.1 Le chromophore :	29
2.2.2 L'auxochrome	29
2.3 Les types de colorants.....	31
2.3.1 Colorants insolubles dans l'eau	31
a) Colorants au soufre	31
b) Colorants de cuve et leurs leuco-esters	32
c) Pigments.....	32
2.3.2 Les colorants insolubles synthétisés directement sur la fibre	33
a) Colorants azoïques insolubles.....	33
b) Colorants plastosolubles (dispersés)	33

c) Colorants réactifs	33
2.3.3 Les Colorants solubles dans l'eau	34
a) Colorants à mordant	34
b) Colorants acides	34
c) Colorants métallifères	35
d) Colorants directs	36
e) Colorants cationiques	36
• Structure chimique des colorants cationiques	37
Chapitre 3 : Généralités sur les argiles	39
3.1 Les argiles	39
3.2 Origine et formation des argiles	39
3.3 Structure et classification des minéraux argileux	39
3.3.1 Structure des minéraux argileux	39
3.3.2 Classification des argiles	41
3.4 Les argiles montmorillonitiques : Bentonites	42
3.4.1 Définition de la bentonite	42
3.4.2 Structure et composition de la bentonite	43
3.4.3 Structure multi échelle de la montmorillonite	44
3.4.4 Propriétés de bentonite	44
a) Gonflement	44
b) Surface spécifique	44
c) Capacité d'échange cationique	45
d) Colloïdalité	46
3.4.5 Activation de la bentonite	46
a) Activation thermique	46
b) Activation par échange de cations (NaCl)	46
c) Activation acide	47
d) Autres modes d'activation	47
3.4.6 Applications de la bentonite	47
Chapitre 4 : Généralités sur l'adsorption	50
4.1 Définition de l'adsorption	50
4.2 Les différents types d'adsorption	50
4.2.1 Adsorption physique	50
4.2.2 Adsorption chimique	50
4.3 Description du mécanisme d'adsorption	51

4.4	Cinétique d'adsorption	52
4.4.1	Modèle de la cinétique du pseudo-premier ordre	53
4.4.2	Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre	53
4.5	L'isotherme d'adsorption	54
4.5.1	Classification des isothermes d'adsorption	55
4.6	Modélisation des isothermes d'adsorption	56
4.6.1	Les modèles à deux paramètres	56
a)	Modèle de Langmuir	56
b)	Modèle de Freundlich	56
4.6.2	Les modèles à trois paramètres	57
a)	Modèle de Redlich-Peterson	57
4.7	Paramètres influençant l'adsorption	57
4.7.1	Paramètres liés à l'adsorbat	58
4.7.2	Paramètres liés à l'adsorbant	58
Partie 2 : Partie expérimentale	59
Chapitre 5 : Préparation, activation et caractérisation de la bentonite	61
5.1	Préparation de la bentonite	61
5.2	Activation de la bentonite	61
5.3	Caractérisation physique des deux types de bentonites	62
5.3.1	Détermination de la masse volumique	62
5.3.2	Détermination de la Porosité	63
5.3.3	Détermination du taux d'humidité	64
5.3.4	Détermination du pH	64
5.3.5	Détermination de la colloïdalité	65
5.4	Caractérisations chimiques et structurales de la bentonite brute	66
5.4.1	Composition chimique de la bentonite	66
5.4.2	Analyse minéralogique	67
5.4.3	La Spectroscopie Infrarouge	67
Chapitre 6 : Etude de l'élimination des colorants	70
6.1	Méthode d'analyse	70
6.2	Les colorants étudiés	71
6.3	Etablissement des spectres d'absorption	73
6.4	Etablissement des courbes d'étalonnage	75
6.5	Description des essais d'adsorption	77
6.6	Etude de l'influence des paramètres physico-chimiques sur l'adsorption	77

6.6.1	Influence de la masse d'adsorbant	78
6.6.2	Influence de la concentration initiale du soluté	80
6.6.3	Influence du temps de contact.....	83
6.6.4	Modélisation de la cinétique d'adsorption	85
a)	Modèle cinétique de pseudo-premier ordre	86
b)	Modèle cinétique de pseudo-second ordre.....	86
6.6.5	Modélisation des isothermes d'adsorption.....	89
a)	Modèle de Langmuir.....	89
b)	Modèle de Freundlich	90
c)	Modèle de Redlich-Peterson	90
6.6.6	Influence de la température.....	98
6.6.7	Influence du pH sur l'absorption	101
	Conclusion générale	104
	Bibliographie.....	107
	Annexe.....	112

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Taux de fixation des différentes classes tinctoriales de colorants azoïques sur la fibre textile	24
Tableau 2.1 : Exemples d'auxochromes.	29
Tableau 3.1 : Surface spécifique de quelques minéraux argileux.	45
Tableau 3.2 : Valeurs de la CEC de quelques argiles.	46
Tableau 4.1 : Caractéristiques générales distinguant la chimisorption de la physisorption...	51
Tableau 5.1 : Les masses volumiques de la bentonite naturelle et activée.	62
Tableau 5.2 : Propriété des cations échangés.	63
Tableau 5.3 : Porosités de la Bentonite naturelle et activée.	63
Tableau 5.4 : Taux d'humidité des bentonites naturelle et activée.	64
Tableau 5.5 : pH de la bentonite naturelle et activée.	65
Tableau 5.6 : Colloïdalités de la bentonite naturelle et activée.	66
Tableau 5.7 : Concentration en % poids des différents éléments dans la roche séchée à 110 °C.	66
Tableau 5.8 : Analyse minéralogique de l'échantillon de bentonite.	67
Tableau 6.1 : Principales caractéristiques physico-chimiques du Bleu Bezacryl.	71
Tableau 6.2 : Principales caractéristiques physico-chimiques du Rouge Bezacryl.	72
Tableau 6.3 : Principales caractéristiques physico-chimiques du Jaune Bezacryl.	72
Tableau 6.4 : Principales caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène.	73
Tableau 6.5 : Longueur d'onde maximale des colorants étudiés.	75
Tableau 6.6 : Masses optimales de bentonite naturelle et activée.	80
Tableau 6.7 : Paramètres cinétiques des deux modèles appliqués (pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre) pour l'adsorption des quatre colorants sur la bentonite naturelle	89
Tableau 6.8 : Paramètres de l'isotherme de Langmuir.	97
Tableau 6.9 : Paramètres de l'isotherme de Freundlich.	97
Tableau 6.10 : Paramètres de l'isotherme de Redlich-Peterson.	98
Tableau 6.11 : Influence de la température sur la quantité adsorbée et sur l'efficacité de l'adsorption.	99
Tableau 6.12 : Propriétés thermodynamiques de l'adsorption des colorants sur bentonite ...	100
Tableau 6.13 : Effet du pH sur l'adsorption de bleu de méthylène par la bentonite naturelle. 101	
Tableau 6.14 : Effet du pH sur l'adsorption de Bleu Bezacryl par la bentonite naturelle	102
Tableau 6.15 : Effet du pH sur l'adsorption de Rouge Bezacryl par la bentonite naturelle .	102
Tableau 6.16 : Effet du pH sur l'adsorption de Jaune Bezacryl par la bentonite naturelle.	103

Liste des figures

Figure 1.1 : Présentation d'un procédé d'ennoblissement textile.....	23
Figure 2.1 : Les différents effets de l'auxochrome.	30
Figure 2.2 : Exemple d'un colorant et son chromophore.....	30
Figure 2.3 : C.I Sulfur Yellow 4.....	31
Figure 2.4 : Exemples de colorants de type cuve.	32
Figure 2.5 : C.I Pigment Blue 15.....	32
Figure 2.6 : Exemples de colorants dispersés.....	33
Figure 2.7 : Exemples de colorant réactifs.	34
Figure 2.8 : C.I Mordant Blue 9.	34
Figure 2.9 : C.I Acid Red 27.	35
Figure 2.10 : C I Acid Blue 158.	35
Figure 2.11 : C I Acid Blak 60.	35
Figure 2.12 : C.I Direct Blue 1.	36
Figure 2.13 : Structure chimique de quelques colorants cationiques exemplaires.....	37
Figure 3.1 : Représentation des entités composant les minéraux argileux.....	40
Figure 3.2 : Espace interfoliaire et feuillets.	40
Figure 3.3 : Structure de la montmorillonite.	43
Figure 3.4 : Structure multi-échelle de la montmorillonite.....	44
Figure 4.1 : Différentes étapes de transfert d'un adsorbant lors de son adsorption sur un adsorbant.	52
Figure 4.2 : Classification des isothermes d'adsorption.....	55
Figure 5.1 : Diffractogramme de l'échantillon de bentonite (Zone blanche).....	67
Figure 5.2 : Spectre Infra Rouge de la Bentonite brute.....	68
Figure 6.1 : Schéma descriptif d'un colorimètre.....	70
Figure 6.2 : Spectre d'absorption du Bleu de Méthylène.	74
Figure 6.3 : Spectre d'absorption du Bleu Bezacryl.	74
Figure 6.4 : : Spectre d'absorption du Rouge Bezacryl.	74
Figure 6.5 : Spectre d'absorption du Jaune Bezacryl.....	75
Figure 6.6 : Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène ($\lambda_{\max} = 590 \text{ nm}$).....	76
Figure 6.7 : Courbe d'étalonnage du Bleu Bezacryl ($\lambda_{\max} = 590 \text{ nm}$).	76
Figure 6.8 : Courbe d'étalonnage du Rouge Bezacryl ($\lambda_{\max} = 520 \text{ nm}$)	76
Figure 6.9 : Courbe d'étalonnage du Jaune Bezacryl ($\lambda_{\max} = 440 \text{ nm}$).....	77
Figure 6.10 : Influence de la masse de bentonite naturelle et bentonite activée sur le taux d'élimination du Bleu de Méthylène ($C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $T = 20^\circ\text{C}$; $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V = 0,1\text{L}$)	78
Figure 6.11 : Influence de la masse de bentonite naturelle et bentonite activée sur le taux d'élimination du Bleu Bezacryl ($C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $T = 20^\circ\text{C}$; $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V = 0,1\text{L}$).	79
Figure 6.12 : Influence de la masse de bentonite naturelle et bentonite activée sur le taux d'élimination du Rouge Bezacryl ($C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $T = 20^\circ\text{C}$; $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V = 0,1\text{L}$). ...	79

Figure 6.13 : Influence de la masse de bentonite naturelle et bentonite activée sur le taux d'élimination du Jaune Bezacryl ($C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $T = 20^\circ\text{C}$; $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V = 0,1 \text{ L}$)	79
Figure 6.14 : Efficacité d'élimination en fonction de la concentration initiale de la solution de Bleu de Méthylène ($m = 0,1 \text{ g}$; $t = 30 \text{ min}$; $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V = 0,1 \text{ L}$; $T = 20^\circ\text{C}$).....	81
Figure 6.15 : Efficacité d'élimination en fonction de la concentration initiale de la solution de Bleu Bezacryl ($m = 0,08 \text{ g}$; $t = 30 \text{ min}$; $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V = 0,1 \text{ L}$; $T = 20^\circ\text{C}$)	81
Figure 6.16 : Efficacité d'élimination en fonction de la concentration initiale de la solution de Rouge Bezacryl ($m = 0,07 \text{ g}$; $t = 30 \text{ min}$; $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V = 0,1 \text{ L}$; $T = 20^\circ\text{C}$).....	82
Figure 6.17 : Efficacité d'élimination en fonction de la concentration initiale de la solution de Jaune Bezacryl ($m = 0,05 \text{ g}$; $t = 30 \text{ min}$; $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V = 0,1 \text{ L}$; $T = 20^\circ\text{C}$).....	82
Figure 6.18 : Cinétique d'adsorption du Bleu de Méthylène sur la bentonite naturelle ($C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $m = 0,1 \text{ g}$; $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V = 0,1 \text{ L}$; $T = 20^\circ\text{C}$)	83
Figure 6.19 : Cinétique d'adsorption du Bleu Bezacryl sur la bentonite naturelle ($C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $m = 0,08 \text{ g}$; $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V = 0,1 \text{ L}$; $T = 20^\circ\text{C}$)	84
Figure 6.20 : Cinétique d'adsorption du Rouge Bezacryl sur la bentonite naturelle ($C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $m = 0,07 \text{ g}$; $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V = 0,1 \text{ L}$; $T = 20^\circ\text{C}$).....	84
Figure 6.21 : Cinétique d'adsorption du Jaune Bezacryl sur la bentonite naturelle ($C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $m = 0,05 \text{ g}$; $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V = 0,1 \text{ L}$; $T = 20^\circ\text{C}$).....	85
Figure 6.22 : Application des deux modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre pour le Bleu de Méthylène.....	87
Figure 6.23 : Application des deux modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre pour le Bleu Bezacryl.	87
Figure 6.24 : Application des deux modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre pour le Rouge Bezacryl.	88
Figure 6.25 : Application des deux modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre pour le Jaune Bezacryl.....	88
Figure 6.26 : Isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur la bentonite naturelle ($t = 30 \text{ min}$; $m = 0,1 \text{ g}$; $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V = 0,1 \text{ L}$; $T = 20^\circ\text{C}$) : application du modèle de Langmuir.	91
Figure 6.27 : Isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur la bentonite naturelle ($t = 30 \text{ min}$; $m = 0,1 \text{ g}$; $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V = 0,1 \text{ L}$; $T = 20^\circ\text{C}$) : application du modèle de Freundlich.....	92
Figure 6.28 : Isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur la bentonite naturelle ($t = 30 \text{ min}$; $m = 0,1 \text{ g}$; $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V = 0,1 \text{ L}$; $T = 20^\circ\text{C}$) : application du modèle de Redlich-Peterson.	92
Figure 6.29 : Isotherme d'adsorption de Bleu Bezacryl sur la bentonite naturelle ($t = 30 \text{ min}$; $m = 0,08 \text{ g}$; $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V = 0,1 \text{ L}$; $T = 20^\circ\text{C}$) : application du modèle de Langmuir.	93
Figure 6.30 : Isotherme d'adsorption de Bleu Bezacryl sur la bentonite naturelle ($t = 30 \text{ min}$; $m = 0,08 \text{ g}$; $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V = 0,1 \text{ L}$; $T = 20^\circ\text{C}$) : application du modèle de Freundlich.	93
Figure 6.31 : Isotherme d'adsorption de Bleu Bezacryl sur la bentonite naturelle ($t = 30 \text{ min}$; $m = 0,08 \text{ g}$; $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V = 0,1 \text{ L}$; $T = 20^\circ\text{C}$) : application du modèle de Redlich-Peterson.	94
Figure 6.32 : Isotherme d'adsorption de Rouge Bezacryl sur la bentonite naturelle ($t = 30 \text{ min}$; $m = 0,07 \text{ g}$; $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V = 0,1 \text{ L}$; $T = 20^\circ\text{C}$) : application du modèle de Langmuir.	94
Figure 6.33 : Isotherme d'adsorption de Rouge Bezacryl sur la bentonite naturelle ($t = 30 \text{ min}$; $m = 0,07 \text{ g}$; $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V = 0,1 \text{ L}$; $T = 20^\circ\text{C}$) : application du modèle de Freundlich.	95

Figure 6.34 : Isotherme d'adsorption de Rouge Bezacryl sur la bentonite naturelle ($t=30\text{min}$; $m=0,07\text{g}$; $w=500\text{ tr.min}^{-1}$; $V=0,1\text{ L}$; $T=20^\circ\text{C}$) : application du modèle de Redlich-Peterson.	95
Figure 6.35 : Isotherme d'adsorption de Jaune Bezacryl sur la bentonite naturelle ($t=30\text{min}$; $m=0,05\text{g}$; $w=500\text{ tr.min}^{-1}$; $V=0,1\text{L}$; $T=20^\circ\text{C}$) : application du modèle de Langmuir.	96
Figure 6.36 : Isotherme d'adsorption de Jaune Bezacryl sur la bentonite naturelle ($t=30\text{min}$; $m=0,05\text{g}$; $w=500\text{ tr.min}^{-1}$; $V=0,1\text{ L}$; $T=20^\circ\text{C}$) : application du modèle de Freundlich.	96
Figure 6.37 : Isotherme d'adsorption de Jaune Bezacryl sur la bentonite naturelle ($t=30\text{min}$; $m=0,05\text{g}$; $w=500\text{ tr.min}^{-1}$; $V=0,1\text{ L}$; $T=20^\circ\text{C}$) : application du modèle de Redlich-Peterson.	97
Figure 6.38 : Effet de la température sur l'adsorption des quatre colorants par la bentonite naturelle ($C_0=100\text{ mg.L}^{-1}$; $t=30\text{ min}$; $w=500\text{ tr.min}^{-1}$; $V=0,1\text{L}$).....	100
Figure 6.39 : Effet du pH sur l'adsorption de Bleu de Méthylène par la bentonite naturelle ($C_0=100\text{ mg.L}^{-1}$; $m=0,1\text{g}$; $T=20^\circ\text{C}$; $w=500\text{ tr.min}^{-1}$; $V=0,1\text{L}$).....	101
Figure 6.40 : Effet du pH sur l'adsorption de Bleu Bezacryl par la bentonite naturelle ($C_0=100\text{ mg.L}^{-1}$; $m=0,08\text{g}$; $T=20^\circ\text{C}$; $w=500\text{ tr.min}^{-1}$; $V=0,1\text{L}$).....	102
Figure 6.41 : Effet du pH sur l'adsorption de Rouge Bezacryl par la bentonite naturelle ($C_0=100\text{ mg.L}^{-1}$; $m=0,07\text{g}$; $T=20^\circ\text{C}$; $w=500\text{ tr.min}^{-1}$; $V=0,1\text{L}$).....	102
Figure 6.42 : Effet du pH sur l'adsorption de Jaune Bezacryl par la bentonite naturelle ($C_0=100\text{ mg.L}^{-1}$; $m=0,05\text{g}$; $T=20^\circ\text{C}$; $w=500\text{ tr.min}^{-1}$; $V=100\text{mL}$).....	103

Liste des nomenclatures

Symbole	Signification	Unité
A	Absorbance	-
C	Colloïdalité	(%)
C_e	Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre	mg.L^{-1}
C_t	Concentration du soluté en solution au temps t	mg.L^{-1}
C_0	Concentration initiale de soluté	mg.L^{-1}
E	Efficacité	%
k_L	Constante de Langmuir	L.mg^{-1}
k_1	Constante de vitesse d'adsorption de Pseudo premier-ordre	min^{-1}
k_2	Constante de vitesse d'adsorption de Pseudo deuxième-ordre	$\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$
k_f	Constante de Freundlich	-
Q_e	Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre	mg.g^{-1}
Q_m	Quantité d'adsorption maximale en monocouche	mg.g^{-1}
Q_t	Quantité de soluté adsorbé à un instant t	mg.g^{-1}
T	Température	$^{\circ}\text{C}$ ou K
t	Temps	Min
V	Volume	L
ε	Porosité	%

Liste des nomenclatures (suite)

symbole	signification	Unité
ρ	Masse volumique	g.cm^{-3}
ΔG°	L'enthalpie libre standard de réaction	kJ.mole^{-1}
ΔH°	L'enthalpie standard de formation	kJ.mole^{-1}
ΔS°	L'entropie standard de formation	$\text{kJ.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$
λ	Longueur d'onde	Nm
ω	Vitesse d'agitation	tr.min^{-1}

Liste des abréviations

Aux ⁻	Auxiliaire anionique
BB	Bleu Bezacryl
b.b	Bentonite brute
BM	Bleu de méthylène
CEC	Capacité d'échange cationique
CO	Couche octaédrique
CT	Couche tétraédrique
Dye ⁺	Colorant
Ill	Illite
JB	Jaune Bezacryl
K	Kaolinite
MES	Matières en suspension
M	Montmorillonite
PAN	Polyacrylonitryl
Q	Quartz
RB	Rouge Bezacryl
UV	Ultra-violet

Introduction générale

Depuis la fin du dernier siècle, le problème de la rareté de l'eau douce suscite une grande inquiétude au niveau mondial. La consommation mondiale d'eau a considérablement augmenté tandis que le volume d'eau potable a effroyablement diminué.

La contamination des ressources en eau par des polluants d'origines diverses est un problème d'actualité, et les industries demeurent responsables de la moitié des rejets ponctuels de la pollution organique dans le milieu naturel.

Les industries de différents secteurs (agroalimentaire, pharmaceutique, cosmétique, papeterie) sont à l'origine de cette pollution. Cependant l'industrie du textile et de la tannerie demeurent en tête de liste à cause de leur utilisation de colorants synthétiques, qui une fois évacués dans l'environnement causent de sérieux problèmes en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité.

Les colorants basiques sont des colorants couramment utilisés dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt.

Une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents chargés en colorants. Ces procédés incluent la floculation, la précipitation, l'échange d'ions, la filtration sur membrane, l'irradiation et l'ozonation. Cependant, ces procédés sont coûteux et conduisent à la génération de grandes quantités de boues ou à la formation de produits dérivés.

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption, reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre. Ainsi, le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des matériaux organiques. Mais ce dernier présente l'inconvénient d'être onéreux, en plus de son processus de régénération complexe.

La recherche d'un autre adsorbant efficace et moins coûteux s'avère donc intéressante. Dans cette optique, l'utilisation de l'argile en tant qu'adsorbant présente un grand intérêt en raison de son efficacité, son coût accessible et son abondance.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption de quatre colorants de type basique sur une bentonite de la région de Maghnia, qui est un adsorbant naturel et disponible.

Cet adsorbant a été utilisé à l'état brut, sans traitement préalable et à l'état activé avec une taille de particules $< 80 \mu\text{m}$ dans les deux cas. Nous avons comparé leurs capacités d'adsorption vis-à-vis de ce type de colorant.

Les caractéristiques physico-chimiques ont été établies pour les deux types de bentonite, naturelle et activée.

Différents paramètres expérimentaux ont été analysés : la masse d'adsorbant, la concentration initiale de l'adsorbat, le temps de contact, la température et le pH.

La cinétique d'adsorption a été étudiée en utilisant les équations du pseudo-premier ordre et du pseudo-second-ordre.

Les capacités d'adsorption de l'argile ont été déterminées en utilisant les isothermes de Langmuir, Freundlich et Redlich-Peterson.

Pour ce faire, cette étude a été répartie en deux parties :

Une première partie, essentiellement théorique, dans laquelle nous avons traité les chapitres suivants :

- Généralités sur l'industrie textile et sa pollution,
- Les colorants utilisés dans l'industrie textile,
- Notions fondamentales sur les argiles et la montmorillonite,
- L'adsorption, technique de dépollution employée.

Une deuxième partie expérimentale qui comprend deux chapitres :

- Préparation, activation et caractérisation de la bentonite,
- Étude expérimentale de l'adsorption des colorants textile sur la bentonite.

Nous terminons par une conclusion générale.

Partie 1

Etude Bibliographique

Chapitre 1

L'industrie textile et pollution

Chapitre 1 : L'industrie textile et pollution

1.1 Le secteur textile en Algérie

Après l'indépendance, plusieurs unités de textile ont été créées dans le but d'enrichir le marché national. La société Nationale des textiles SONITEX a été créée pour gérer l'ensemble des unités de ce secteur.

TEXLAG (l'Algérienne des textiles) est le nouveau nom de SONITEX. Elle comporte 17 complexes industriels regroupés en 6 unités de production (Tissus et Coton, Textiles, Fils, Couvertures, Soieries et Laine) implantés dans différentes wilayas : Oran, Bejaia, Batna, Laghouat, Blida, Sétif, Tlemcen et Alger (TEXALG, s.d.).

Parmi les unités les plus importantes de teinture, on peut citer :

- **ALCOVEL** : Algérienne des Cotonnades & Velours, Akbou Bejaia,
- **FILBA** : Filature Teinture de Barika, Batna,
- **FITAL** : Filature Tissage, Bab Ezzouar, Alger,
- **SOTRADAL** : Soieries Traditionnelle D'Algérie, Boufarik Blida,
- **SENTEX** : Société d'Ennoblement des Textiles, Kherrata- Bejaia.

Actuellement l'Algérie donne de plus en plus d'importance à ce secteur. En effet, un nouveau complexe de textile est en cours de réalisation. Ce complexe situé à Relizane serait le plus grand complexe de textile en Afrique (Rondeleux, 2015).

Vu que les rejets textiles présentent un grand danger pour l'écosystème, des unités de traitement d'effluents doivent être intégrés au niveau de chaque unité d'ennoblissement pour protéger les cours d'eau naturel (Oued, plage, eau souterraine).

Nous verrons dans ce qui suit le type de polluants présents dans les effluents de l'industrie textile, leur effet sur l'environnement et nous donnerons quelques solutions de traitement utiles pour la dépollution des eaux de rejet.

1.2 Description succincte de l'industrie textile

L'industrie textile rassemble de très nombreux métiers tout au long d'une chaîne de transformation partant de matières fibreuses jusqu'aux produits semi-ouvrés ou entièrement manufacturés. Elle présente l'avantage de représenter une filière complète qui va de la matière brute au produit fini livrable au consommateur (FLANDRIN-Bletty, 1976).

Les fibres textiles sont des substances susceptibles d'être transformées en fil, puis en tissu, bonneterie, dentelle, corde et ficelle. Elles peuvent provenir du règne animal, végétal, minéral ou chimique.

L'industrie textile comprend essentiellement deux types d'activités: l'activité mécanique et l'activité d'ennoblissement.

1.2.1 L'activité mécanique

Elle regroupe les opérations de filature et de tissage. Ces opérations peuvent être définies comme suit :

- **Filature** : on désigne sous le nom de filature, l'ensemble des opérations industrielles qui transforment la matière textile en fil.
- **Tissage** : c'est l'opération qui consiste à entrecroiser les fibres perpendiculairement les unes aux autres pour en former des tissus (Brossard, 1997).

1.2.2 La finition textile (ou ennoblissement)

Elle regroupe les opérations de blanchiment, de teinture, d'impression et d'apprêts.

- **Le Blanchiment** est une opération ou un ensemble d'opérations industrielles qui ont pour but de décolorer les fibres textiles.
- **La teinture** est destinée à donner à une fibre, un fil ou un tissu dans toute sa longueur et dans toute son épaisseur, une teinte uniforme différente de sa teinte habituelle. Elle s'obtient en fixant un colorant sur la fibre d'une manière durable.
- **L'impression** a pour but d'obtenir des dessins blancs ou colorés à la surface des tissus.
- **Les apprêts** correspondent aux divers traitements mécaniques ou chimiques que l'on fait subir aux fils et aux tissus avant ou après les opérations de blanchiment, teinture et impression (Brossard, 1997).

1.3 Utilisation de l'eau dans l'industrie textile

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète. Pratiquement tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau. Au cours de l'histoire, la disponibilité globale d'eau est restée plus ou moins constante.

Actuellement, plus de 6,5 milliards d'êtres humains doivent se contenter de la même quantité d'eau. L'eau est devenue donc trop menacée. De plus, les systèmes naturels de purification de notre planète sont considérablement surchargés.

Dans l'industrie textile, la consommation d'eau est très élevée. C'est le solvant omniprésent pour les solutions de produits chimiques utilisés. Les opérations de rinçage et de lavage seules consomment d'énormes quantités d'eau (Broadbent, 2001).

Ces eaux sont l'objet des traitements suivants (comme le montre la figure 1.1) (Oliver J, Hyunook, & Pen-Chichiang, 2010):

- Adoucissement ou déminéralisation des eaux destinées à la préparation du fil, spécialement lorsqu'il s'agit de textile artificiel (Adoucissement, souvent précédé de décarbonatation des eaux destinées au blanchiment et à la teinture des fibres) ainsi qu'aux eaux destinées à l'alimentation des chaudières dont les volumes d'appoint sont souvent importants.
- Déminéralisation des eaux destinées au conditionnement de l'air des salles de filature ou de tissage (osmose inverse, échange d'ions) (Ben Mansour, et al., 2011).

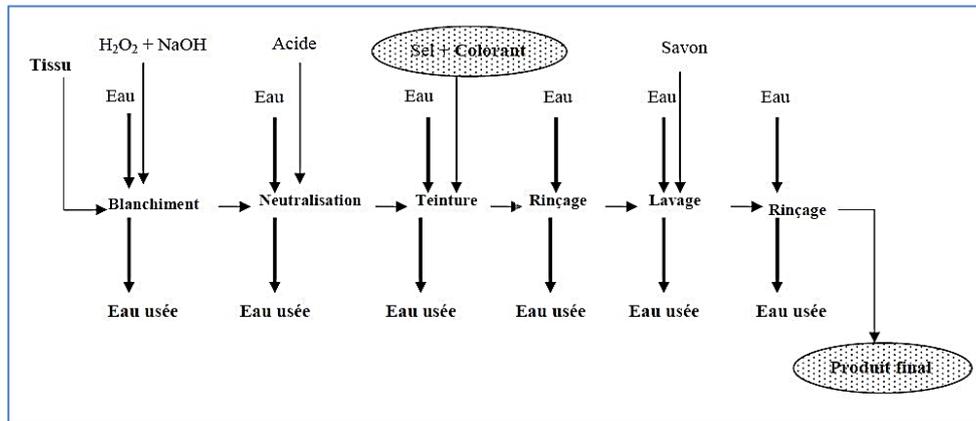


Figure 1.1 : Présentation d'un procédé d'ennoblissement textile.

L'industrie textile consomme de grandes quantités d'eau et produit des rejets liquides ayant une charge élevée en polluants de divers types. Les rejets des usines de teinture dans cette industrie sont classés parmi les sources de pollution les plus dangereuses.

1.4 Origine de la pollution dans les effluents textiles

Les effluents textiles peuvent contenir divers polluants issus des différentes opérations d'ennoblissement telles que, les prétraitements (désencollage, blanchiment), la teinture ou l'impression et les opérations qui confèrent aux fibres textiles des propriétés particulières. La plupart de ces traitements sont des grands consommateurs d'eau (200 L.kg^{-1}) (Ben Mansour, et al., 2011)

Au cours des différentes étapes du procédé de teinture, des quantités importantes de colorants sont perdues dans les effluents qui peuvent contenir également d'autres catégories de polluants tels que :

- **Les sels minéraux** qui nuisent à la potabilité des eaux superficielles et même aux usages industriels si leur concentration est importante (Borcard, 2006),
- **Les acides et les alcalins** qui sont indésirables non seulement pour les activités récréatives (nage, pêche, navigation), mais aussi pour la vie aquatique (Koller, 2009),
- **Les matières en suspension (MES)** qui désignent toutes les matières minérales ou organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau. Les MES confèrent à l'eau un aspect trouble au fur et à mesure que les sédiments se déposent au fond ; elles diminuent la luminosité dans l'eau et donc freinent la photosynthèse (Lowe, 1995),
- **Les matières inhibitrices** qui s'avèrent toxiques pour les daphnies (petits crustacés d'eau douce). On y trouve des métaux ou métalloïdes (Chrome, Nickel, Cobalt), des pesticides, certaines huiles minérales et certains hydrocarbures (Koller, 2009),
- **Les détergents synthétiques** dont la dégradation par les bactéries peut aboutir à des molécules non biodégradables qui peuvent s'accumuler dans les organismes (Gaujous, 1995),
- **La pollution thermique** : qui est due au rejet des eaux utilisées pour le refroidissement d'installations industrielles diverses. Cet échauffement engendre de nombreux inconvénients tels que l'appauvrissement des eaux en oxygène, l'action stimulante sur la vitesse de multiplication d'algues, la croissance de l'activité bactérienne...etc (Lowe, 1995).

1.5 Nuisance des colorants dans les effluents textiles

Le taux de présence de colorants dans les effluents est plus ou moins important selon la classe de colorant utilisé. En fait l'efficacité de fixation de colorant sur les fibres textiles est autour de 98 % pour les colorants basiques alors qu'elle ne dépasse pas 50 % pour les colorants réactifs comme le montre le tableau 1.1, ci-dessous :

Tableau 1.1 : Taux de fixation des différentes classes tinctoriales de colorants azoïques sur la fibre textile (Ben Mansour, et al., 2011)

Classe de colorant	Fibres utilisées	Fixation (%)	Rejet (%)
Acide	Laine, nylon	80 – 93	7 – 20
Basique	Acrylique	97 – 98	2 – 3
De cuve	Cellulose	80 – 95	5 – 20
Directe	Cellulose	70 – 95	5 – 30
Dispersé	Synthétique	80 – 92	8 – 20
Réactif	Cellulose	50 – 80	20 – 50
Dispersé	Cellulose	60 – 70	30 – 40

Actuellement, les rejets de l'industrie du textile sont lourdement chargés en colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture, de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui provoque une dégradation de l'environnement et peut présenter des dangers évidents et des dangers à long terme.

1.5.1 Les dangers évidents

Parmi les dangers évidents liés aux rejets de colorants dans les eaux résiduaires des industries textiles, on distingue :

- **L'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 la prolifération anarchique de celles-ci et conduit à la modification des caractéristiques physiques et chimiques de l'eau, à la disparition ou à la forte réduction du nombre d'animaux et de certains végétaux ainsi qu'à la réduction de la teneur en oxygène.
- **La sous-oxygénation** : Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. (Manahan, 2000) 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 (Manahan, 2000).
- **La couleur, la turbidité, l'odeur** : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, de prolifération bactérienne, d'odeurs pestilentielles et de colorations anormales. Des auteurs ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5 µg.L⁻¹ (Willmott, Gutherie, & Nelson,

1998) En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques (Willmott, Gutherie, & Nelson, 1998).

1.5.2 Les dangers à long terme

Les rejets de colorants textiles dans les eaux résiduaires peuvent avoir des répercussions sur le long terme également, on distingue :

- **La persistance** : les colorants organiques synthétiques, en particulier azoïques, sont des composés très résistants à la dégradation biologique naturelle. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique.
- **La bioaccumulation** : si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance telle qu'un colorant, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.
- **Les sous-produits de chloration** : le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes dont les concentrations peuvent atteindre plusieurs centaines de mg.L^{-1} . Les sous-produits de chloration sont responsables du développement de cancers du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme (Willmott, Gutherie, & Nelson, 1998).

1.6 Méthodes de traitement des effluents

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement (tableau 1.1)

Ainsi, des systèmes technologiques pour l'élimination des polluants organiques tels que les colorants sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle. Parmi les méthodes de traitement des eaux polluées, la filtration, la floculation/coagulation et l'adsorption, les traitements biologiques et chimiques sont les plus fréquemment utilisés.

- **Filtration sur membrane**

La filtration est un procédé destiné à clarifier un liquide qui contient des MES (Matières en suspension) en les faisant passer à travers un milieu poreux constitué d'un matériau granulaire.

Dans le procédé de filtration sur membrane, l'effluent passe à travers une membrane semi-perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nano filtration ou encore l'osmose inverse (Taylor & Jacobs, 1996).

- **Coagulation/floculation**

Sous le terme de coagulation-floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des floculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floes).

Les floes formés sont ensuite séparés par décantation et filtration, puis évacués. Les coagulants inorganiques tel que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre.

- **Adsorption**

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide.

Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. D'autres recherches ont opté pour valoriser ou utiliser d'autres matières naturelles (argile, sciure, écorce et farine de bois...) moins onéreuses pour l'extraction des colorants par adsorption (Bensmaili & Yeddou, 2005).

Chapitre 2

Généralités sur les colorants

Chapitre 2 : Généralités sur les colorants

« Les hommes éprouvent une grande joie à la vue de la couleur, l'œil en a besoin comme il a besoin de lumière » (Goethe, 1883).

La couleur n'existe pas en tant que telle, c'est seulement dans notre cerveau que la couleur se construit. La couleur est une affaire de perception, elle naît dans notre cerveau et est provoquée par la lumière que captent nos yeux. Le phénomène couleur met en scène trois acteurs inséparables qui sont la lumière, la matière et l'observateur pour interagir ensemble depuis des champs disciplinaires spécifiques à l'origine.

À travers les différentes cultures actuelles ou lointaines, l'homme a depuis des millénaires, modifié l'aspect du monde qui l'entoure, des objets qu'il fabrique et de son propre corps, soit en les peignant, soit en les colorant (Chetioui, 2010).

Aujourd'hui, on dénombre environ 8000 colorants synthétiques, chimiquement différents, répertoriés dans le *Colour Index* sous 40000 dénominations commerciales (Donzé, 2014).

2.1 Définition d'un colorant

On appelle colorant toute substance colorée ou non qui, mise au contact de façon appropriée avec un support (matière textile) se fixe ou se dissout dans ce dernier de façon durable, en lui conférant une nouvelle propriété : la couleur (Reguardati & Barthe, 2012).

On distingue deux grandes familles de colorants : les colorants naturels et les colorants issus de la synthèse chimique :

2.1.1 Les colorants naturels

Les colorants naturels sont extraits des plantes, des fruits, des arbres, des lichens, des insectes ou des mollusques par des procédés simples comme le chauffage ou le broyage. Le jaune est le colorant naturel le plus répandu, mais l'indigo et le pourpre sont aussi présents en grande quantité dans le règne végétal (Chetioui, 2010).

2.1.2 Les colorants synthétiques

Ils sont plus populaires que les colorants naturels car ils ont une plus grande durabilité et une plus grande brillance.

La production mondiale de colorants organiques est estimée à 750000 tonnes par an (Organic dyes & pigments, 2001) dont 70% de cette production est utilisée par l'industrie textile (Encarta). Les colorants y sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : *CI Acid Yellow 1*). Les cinq volumes du « *Colour Index* » ont trait à la classification des colorants selon leur usage (nuance, applications, solidités), leurs constitutions chimiques ainsi que leurs marques commerciales (Donzé, 2014).

2.2 Structure chimique des colorants

La structure chimique joue un rôle important dans la détermination des propriétés colorantes des composés organiques. En général, ce sont des composés organiques insaturés et/ou aromatiques qui sont utilisés comme colorants. Une molécule de colorant est généralement constituée de deux parties : un chromophore et un ou plusieurs groupes autochromes (Reguardati & Barthe, 2012).

2.2.1 Le chromophore :

Le chromophore désigne le groupement d'atomes au sein de la molécule responsable de sa faculté d'absorption dans l'UV/visible. Il est constitué en général d'un groupement d'atomes présentant des doubles liaisons chimiques. Les électrons des liaisons moléculaires sont capables d'absorber certaines radiations visibles. L'œil perçoit le mélange des radiations qui n'ont pas été absorbées.

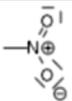
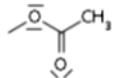
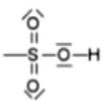
Généralement il faut 6 à 8 doublets conjugués dans une molécule pour que celle-ci absorbe dans le visible (Reguardati & Barthe, 2012).

Les chromophores sont des groupes aromatiques, conjugués (liaison π), comportant des liaisons non-liantes (électron n) 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 les niveaux d'énergie propres à chaque molécule (Capon, Valette, & Courilleau, 1999).

2.2.2 L'auxochrome

L'auxochrome est la partie ayant la capacité d'enrichir ou d'appauvrir le chromophore en électrons. De ce fait, il peut modifier la longueur d'onde (donc la couleur) de la radiation absorbée par le groupement chromophore et/ou modifier l'intensité de l'absorption. De plus, il permet de fixer avec efficacité le colorant souhaité sur le support, il peut améliorer la solubilité du colorant et donc peut être appliqué en milieu aqueux (Reguardati & Barthe, 2012). Quelques exemples d'auxochrome sont représentés sur le tableau 2.1 :

Tableau 2.1 : Exemples d'auxochromes.

Auxochrome électro-donneur	Auxochrome électro-accepteur
 amino	 acide carboxyle
 hydroxy	 nitro
 alkoxy	 nitroso
 acétate	 acide sulfonique
 chloro	 cyano

Suivant l'auxochrome ajouté au chromophore, on parlera d'effet :

- Bathochrome : s'il s'agit d'une augmentation de la longueur d'onde,
- Hypsochrome : s'il s'agit d'une diminution de la longueur d'onde qui provoque,
- Hyperchrome : s'il s'agit d'une augmentation de l'intensité absorbée,
- Hypochrome : s'il s'agit d'une diminution de l'intensité absorbée,

Le schéma suivant illustre ces effets (figure 2.1) :

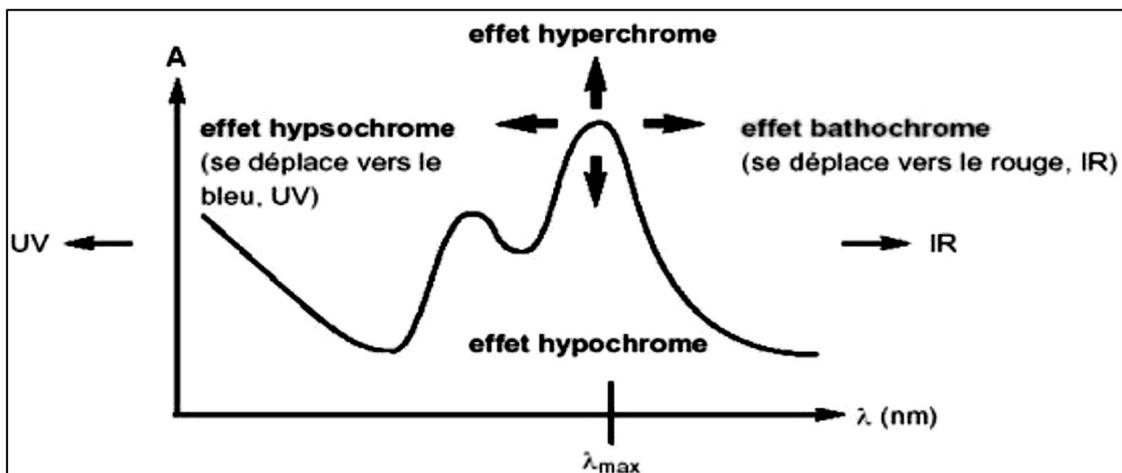


Figure 2.1 : Les différents effets de l'auxochrome.

Exemple : de l'antraquinone à l'alizarine

L'antraquinone est un chromophore existant à l'état naturel dans certaines plantes (aloès, rhubarbe), les champignons, les lichens, et la plupart des insectes, où il sert de squelette de base aux pigments. Sa couleur est jaune pâle.

L'alizarine est un dérivé de l'antraquinone, les deux sont schématisées dans la figure 2.2, où deux groupements hydroxyle auxochromes, se sont associés à la molécule de base, modifiant la longueur d'onde de la radiation principale absorbée. Les auxochromes ont un effet bathochrome puisque l'alizarine apparaît rouge (Reguardati & Barthe, 2012).

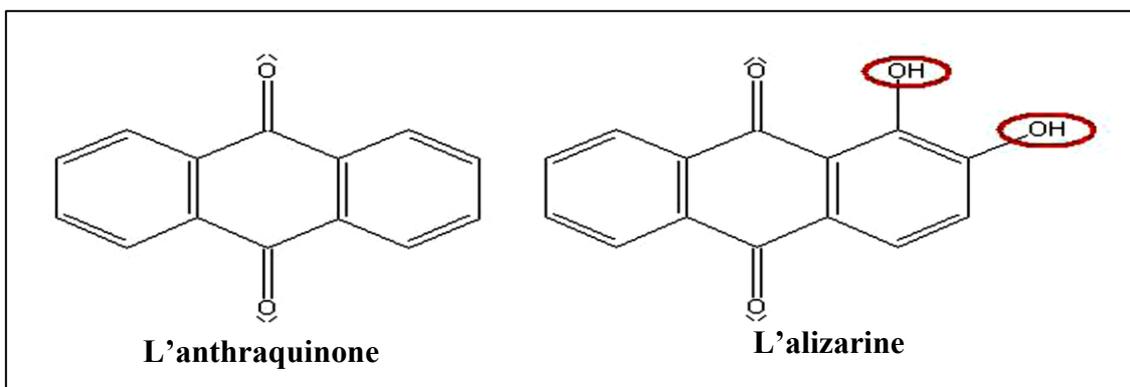


Figure 2.2 : Exemple d'un colorant et son chromophore.

2.3 Les types de colorants

Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique, soit sur leurs méthodes d'application aux différents fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques, etc. Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule.

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation (Donzé, 2014).

On distingue différentes catégories tinctoriales de colorants, classés par mode opératoire: les colorants acides, directs, à mordant, basiques, pigmentaires, de cuve, au soufre, réactifs et dispersés.

Parmi ces colorants, certains sont solubles tandis que certains sont insolubles dans l'eau (Reguardati & Barthe, 2012).

2.3.1 Colorants insolubles dans l'eau

a) Colorants au soufre

Les colorants au soufre sont constitués de composés de poids moléculaire élevé, et sont obtenus par réaction de soufre ou de sulfures avec des amines et des phénols.

Leur structure chimique exacte n'est pas toujours connue car la complexité de ces mélanges de molécules est élevée.

Les colorants au soufre contiennent du soufre dans des chaînes latérales de polysulfure, et aussi dans le chromophore.

Les colorants au soufre sont insolubles dans l'eau, mais après réduction en milieu alcalin, ils sont convertis en espèce chimiques solubles dans l'eau appelés leuco-dérivés, et présentent une grande affinité avec la fibre. Après absorption par la fibre, ils sont ré-oxydés et retrouvent leur état insoluble d'origine. Les colorants au soufre conduisent à des teintures solides mais de nuance en général terne (Reguardati & Barthe, 2012).

On donne comme exemple le Sulfur Yellow 4 présenté sur la figure 2.3 :

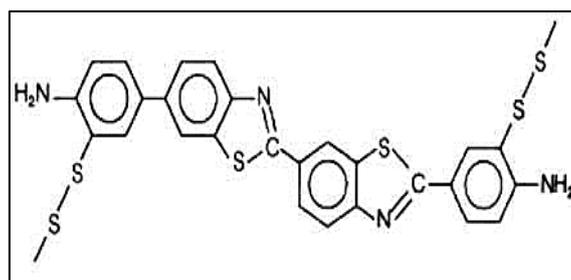


Figure 2.3 : C.I Sulfur Yellow 4.

b) Colorants de cuve et leurs leuco-esters

La cuve est une solution obtenue par réduction alcaline. L'expression cuve a été conservée pour désigner toute une série de colorants insolubles dans l'eau, mais pouvant se solubiliser par réduction en leuco-dérivé possédant de l'affinité pour les fibres. La teinture se termine par une réoxydation du colorant sous sa forme insoluble initiale.

Cette insolubilisation est à l'origine l'une des qualités principales de ces colorants, à savoir leur bonne résistance aux agents de dégradation.

Les colorants de cuve ont des propriétés qui les rapprochent des colorants au soufre mais, contrairement à ces derniers, ils sont de constitution bien définie, on peut voir dans la figure 2.4. La structure de deux variété de bleu de ce type (Donzé, 2014):

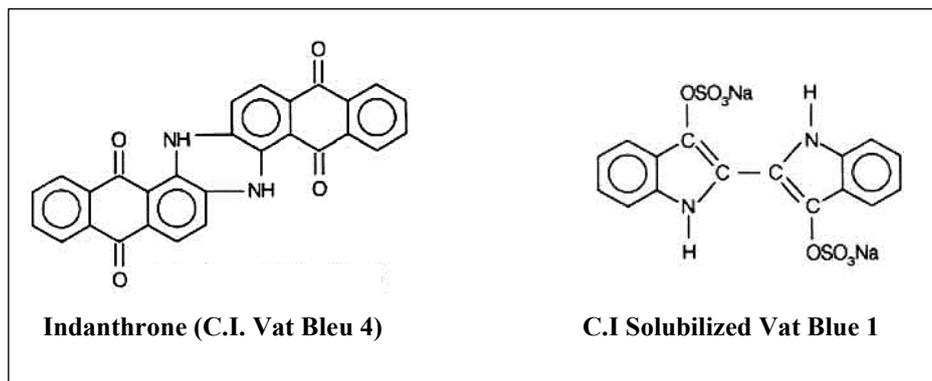


Figure 2.4 : Exemples de colorants de type cuve.

c) Pigments

Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau et ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles, ils ne peuvent donc être appliqués qu'en les fixant à la surface des fibres à l'aide d'un liant.

Ils sont d'origines très diverses : certains sont simplement des produits minéraux (noir de fumée, blanc de zinc), d'autres sont des produits organiques sélectionnés pour la stabilité de leur coloration, comme les dérivés de la phtalocyanine, la figure 2.5 présente l'une des dérivés du phtalocyanine.

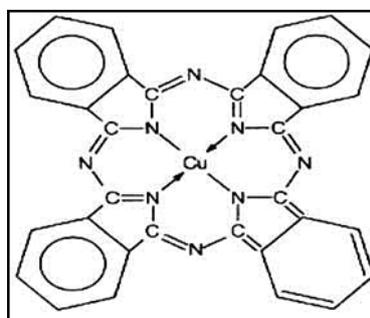


Figure 2.5 : C.I Pigment Blue 15.

2.3.2 Les colorants insolubles synthétisés directement sur la fibre

a) Colorants azoïques insolubles

Ces colorants insolubles se forment sur la fibre ; les matériaux textiles sont traités à l'aide de produits intermédiaires pouvant facilement pénétrer dans les fibres et susceptibles de former in situ un colorant azoïque insoluble, emprisonné mécaniquement sur la fibre.

Ces colorants permettent d'obtenir, sur fibres cellulosiques, des nuances vives dont certaines atteignent la solidité des colorants de cuve (Donzé, 2014).

b) Colorants plastosolubles (dispersés)

Tous les colorants cités précédemment concernent surtout la teinture des fibres naturelles. L'apparition de l'acétate de cellulose, puis des fibres synthétiques a rendu nécessaire la fabrication d'un nouveau type de colorants. Ces nouveaux colorants sont insolubles et la teinture s'effectue non plus en les solubilisant mais en les mettant en suspension dans l'eau sous forme d'une fine dispersion, d'où le nom de **colorants dispersés** qui leur fut donné initialement.

Ces colorants sont généralement de nature azoïque ou anthraquinonique et se fixent dans les fibres synthétiques sous la forme d'une solution solide, d'où leur dénomination de plastosolubles (Donzé, 2014). Deux exemples de cette famille de colorant sont montrés dans la figure 2.6 :

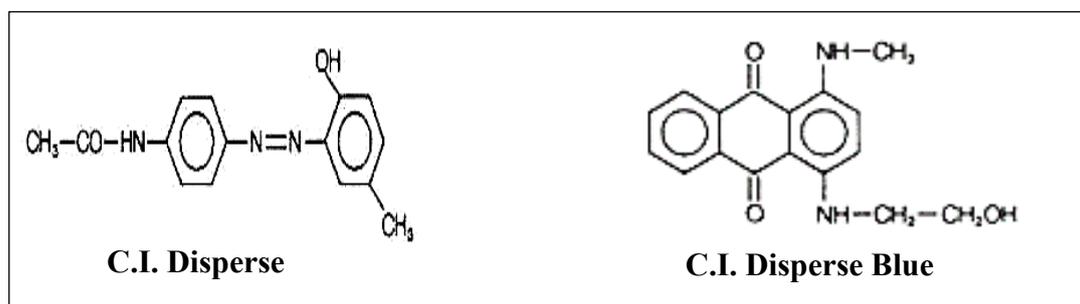


Figure 2.6 : Exemples de colorants dispersés.

c) Colorants réactifs

C'est la plus récente classe de colorants. Ces colorants ont la particularité de posséder des groupements chimiques spécifiques capables de former des liaisons covalentes avec le support textile.

L'énergie nécessaire pour casser cette liaison est similaire à celle nécessaire pour dégrader le support lui-même, ce qui explique la forte solidité au mouillé de ces colorants. C'est le fait de réagir avec la matière constitutive de la fibre qui les a fait nommer colorants réactifs.

On peut représenter la structure des colorants réactifs par la formule suivante : Col-B-R, où :

- Col : est le chromophore,
- B : est le groupe de liaison entre le chromophore et le groupe réactif,

• R : représente le groupement réactif (Reguardati & Barthe, 2012),
 Nous citerons à titre d'exemple les colorants « Reactive Yellow 13 » et « Reactive Blue 4 » représenté sur la figure 2.7 :

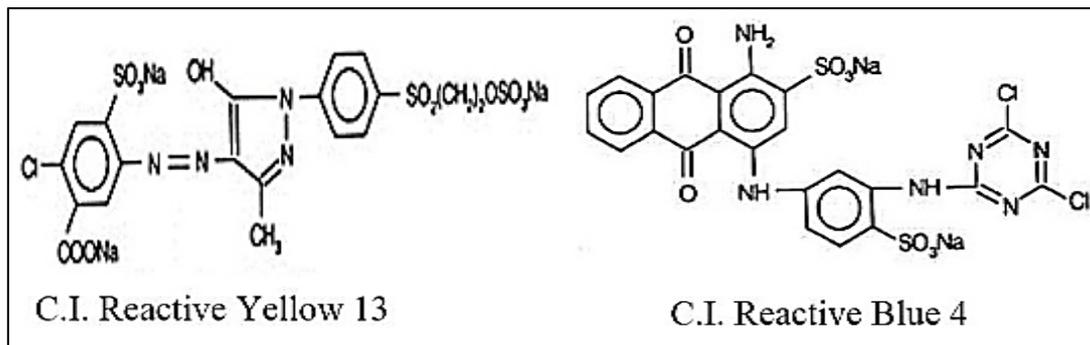


Figure 2.7 : Exemples de colorant réactifs.

2.3.3 Les Colorants solubles dans l'eau

a) Colorants à mordant

Ce terme générique a des origines très anciennes : en effet, un grand nombre de colorants naturels ne pouvait se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé mordantage, consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co, Cr) avec lesquels les colorants pouvaient ensuite former une laque insoluble solidement fixée à la matière textile.

Le chrome est en fait le métal le plus utilisé, si bien que les colorants à mordant sont souvent appelés colorants au chrome ou colorants chromatables. Ce sont des colorants solubles dont la particularité est de pouvoir former des complexes avec les ions métalliques, par exemple par l'intermédiaire de deux groupes hydroxy proches l'un de l'autre (Donzé, 2014).

Un exemple de colorant à mordant est présenté dans la figure 2.8 :

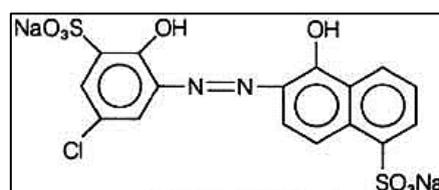


Figure 2.8 : C.I Mordant Blue 9.

b) Colorants acides

Un colorant acide possède un, à quatre groupes sulfonates. Ces colorants se présentent le plus souvent sous forme de sels de sodium ou de calcium.

Leur nature acide explique leur affinité pour les fonctions basiques des fibres de polyamide. L'interaction avec la fibre est en partie basée sur des liaisons ioniques entre les anions sulfonates et les groupes ammonium de la fibre (Reguardati & Barthe, 2012). Un exemple de colorant acide est sur la figure 2.9 :

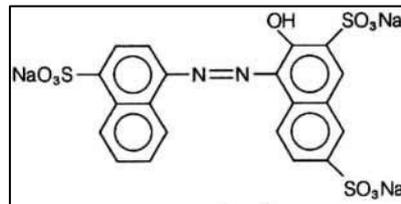


Figure 2.9 : C.I Acid Red 27.

c) Colorants métallifères

Par rapport aux colorants acides, les colorants à mordant présentent de meilleurs niveaux de solidité, du fait de la formation de complexes avec un ion métallique. Pour faciliter le travail du teinturier en lui évitant l'opération de mordantage, l'idée est venue d'incorporer le métal au colorant lui-même en formant le complexe métallifère au préalable au lieu de le précipiter dans la fibre de façon subséquente.

Ainsi, les colorants métallifères sont des colorants contenant un atome métallique (Cr, Ni, Co). L'atome métallique peut être associé :

- À une molécule de colorant (complexe métallifère 1/1) (figure 2.10) :

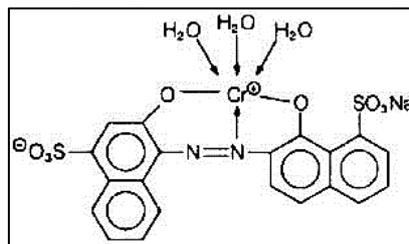


Figure 2.10 : C I Acid Blue 158.

- À une molécule de colorant (complexe métallifère 1/1) (figure 2.11) :

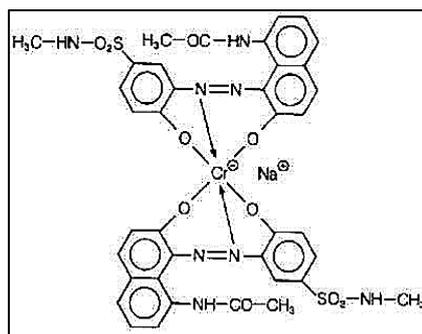


Figure 2.11 : C I Acid Blak 60.

Ces colorants permettent de teindre la laine, la soie, le polyamide en nuances très solides (Donzé, 2014).

d) Colorants directs

Les colorants directs (également appelés **substantifs**) sont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupes sulfonates). Ils se distinguent des colorants acides par leur affinité pour les fibres cellulosiques ; affinité en partie due à leur forme linéaire et à la structure coplanaire des noyaux aromatiques entrant dans leur constitution. Les avantages principaux de ces colorants sont la grande variété des coloris, leur facilité d'application et leur prix modique. Par contre, leur inconvénient principal réside dans leur faible solidité au mouillé, un exemple de colorant direct est présenté dans la figure 2.12 (Donzé, 2014).

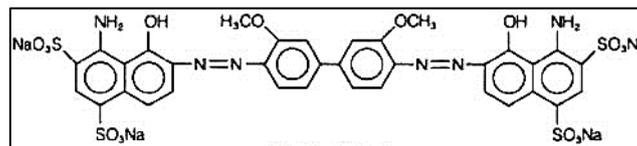
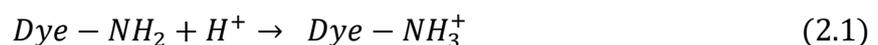


Figure 2.12 : C.I Direct Blue 1.

e) Colorants cationiques

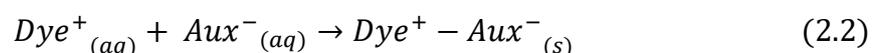
Alors que les colorants acides, à mordant et directs, sont des anions colorés, les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés (cette classe de colorants fera l'objet de notre étude expérimentale).

La plupart des premiers colorants synthétiques, tels que la Mauvéine, possédaient des groupes amine basiques libres pouvant réagir avec des acides (réaction ci-dessous). Ils ont été donc à l'origine nommés colorants basiques. Les molécules de ces colorants sont invariablement des cations organiques et ils sont de préférence appelés colorants cationiques (Broadbent, 2001).



La vivacité des teintures obtenues avec ces colorants est remarquable mais, en contrepartie, ces produits résistent mal à l'action de la lumière, de ce fait, ils ne sont plus utilisés pour la teinture des fibres naturelles. Cependant, l'apparition des fibres acryliques a donné un regain d'intérêt à cette classe de colorants, car sur ce type de fibres, on obtient des coloris très solides. (Donzé, 2014), quelques-uns sont encore utilisés pour teindre du papier et du cuir et pour fabriquer des encres.

Les colorants cationiques colorent les fibres dont les sites sont anioniques, par un procédé d'échange d'ions. Il s'agit généralement d'un simple procédé de teinture directe. Les produits auxiliaires anioniques doivent être évités car ils peuvent faire précipiter des colorants cationiques sous la forme d'un sel organique suivant la réaction ci-dessous :



Aujourd'hui, l'utilisation majeure de colorants cationiques consiste à teindre des fibres anioniques acryliques et moda-cryliques et, dans une moindre mesure, des nylons modifiés et des polyesters. L'adsorption de colorant par des fibres acryliques implique une interaction entre

les groupes terminaux du polymère sulfate anionique et le sulfate et les molécules de colorants cationiques selon la réaction de substitution suivante :



Dans certaines fibres acryliques, des groupes carboxylate anioniques sont également inclus. Les teintures de fibres naturelles avec des colorants cationiques ont invariablement une faible solidité à la lumière. Contrairement à cela, les fibres acryliques teintées avec des colorants cationiques présentent une légèreté assez bonne et une bonne résistance au lavage. La résistance améliorée à la décoloration est due à l'accès limité de l'eau et de l'oxygène aux fibres acryliques plus hydrophobes. L'accès de l'eau et de l'oxygène augmente le taux d'évanouissement de la couleur lors de l'exposition à la lumière.

Une bonne résistance au lavage des matières acryliques teintées avec des colorants cationiques est usuelle, du moment que la plupart des procédés de lavage sont à des températures bien inférieures à la température de transition vitreuse du polymère fibreux et le colorant est donc moins susceptible de se diffuser hors de la fibre (Broadbent, 2001).

• Structure chimique des colorants cationiques

Les colorants cationiques appartiennent à différentes classes de produits chimiques. Beaucoup d'anciens colorants de base étaient le di- et le triphénylméthane, l'azine hétérocyclique, l'oxazine ou la polyméthine, ou des composés aminoazoïques.

Dans la plupart des cas, la charge cationique est largement délocalisée sur toute la molécule du colorant. Les ions anioniques contournant le cation, comprennent les ions chlorure (Cl^-), oxalate ($C_2O_4^{2-}$) et tétrachlorozincate ($ZnCl_4^{2-}$). Depuis l'introduction de fibres acryliques dans les années 1940, de nouveaux colorants cationiques ont été développés spécifiquement pour teindre ces fibres. Beaucoup d'entre eux ont des groupes ammonium quaternaire avec une charge cationique localisée qui ne fait pas partie du chromophore (figure 2.13) (Broadbent, 2001).

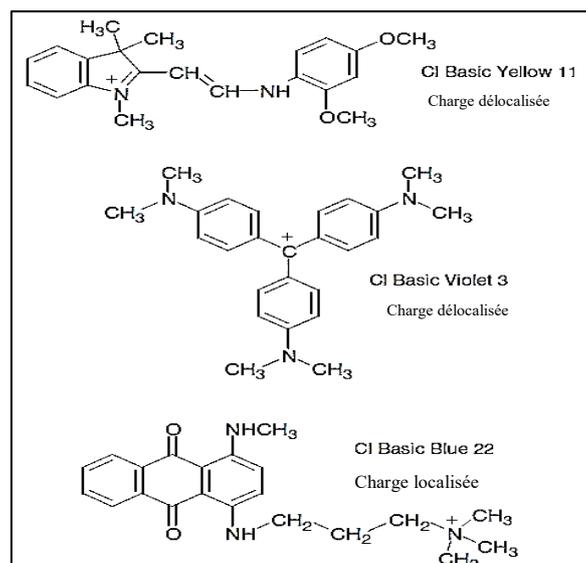


Figure 2.13 : Structure chimique de quelques colorants cationiques exemplaires.

Chapitre 3

Généralités sur les argiles

Chapitre 3 : Généralités sur les argiles

Plusieurs recherches et travaux scientifiques sont orientés vers le développement de procédés de traitement de faible coût en termes de protection des milieux naturels et d'amélioration de la qualité des eaux par l'utilisation des matériaux naturels tels que les argiles qui sont largement disponibles dans la nature.

Les domaines d'applications des argiles sont multiples : A l'état brut, sa plus importante application, après cuisson au-dessus de 1000 °C, est la production de céramiques. A l'état modifié, l'argile est utilisée dans l'industrie du papier, des produits cosmétiques, dans l'industrie pharmaceutique (fabrication des médicaments, tels la Smecta et le Bedelix) et dans la dégradation de composés polluants. A un degré moindre, l'argile est utilisée dans de nombreux autres processus industriels tels que la fabrication des peintures, l'aménagement des routes en travaux publics et la fabrication des alvéoles (pour stockage de déchets radioactifs).

3.1 Les argiles

Les Argiles sont des aluminosilicates dont la structure est formée d'un empilement de feuillets, la famille des minéraux argileux regroupe tous les silicates hydratés appartenant au groupe des phyllosilicates. Sur le plan chimique, ce sont des alumino-silicates hydreux ajoutés à d'autres ions métalliques (Holtz & Gibbs, 1991).

Leurs formules chimiques sont de la forme suivante (Hafsi, 1993) :



3.2 Origine et formation des argiles

La majeure partie des argiles est d'origine sédimentaire. Ces roches résultant de la décomposition de roches silicatées (gneiss, granites, schistes, laves), constituent les neuf dixièmes de l'écorce terrestre. Soumises aux intempéries et notamment à l'action de l'eau et du gaz carbonique, ces roches silicatées s'altèrent et se désintègrent. Les différents éléments sont ensuite pris en charge (sous forme de vases et de limons) et transportés par les cours d'eau jusqu'aux zones de sédimentation (lits de rivières, lacs, mers, grands fonds océaniques). La transformation effective des vases en argiles se fait par compaction, déperdition de l'eau de constitution et augmentation de la densité : c'est la diagenèse. Avec l'augmentation de la pression et de la température, les argiles peuvent être transformées en schistes argileux (Encarta).

3.3 Structure et classification des minéraux argileux

3.3.1 Structure des minéraux argileux

Les particules d'argile sont formées d'un empilement de feuillets qui sont constitués par l'association de deux unités structurales de base, ces feuillets sont formés par la juxtaposition de couches structurales tétraédriques (silice) et octaédriques (aluminium) comme le montre la figure 3.1.

Les couches tétraédriques sont agencées en mailles hexagonales et sont constituées de tétraèdres d'oxygène entourant un atome de silicium.

Les couches octaédriques sont composées d'octaèdres formés par deux plans d'oxygènes-hydroxyles encadrant des atomes plus larges tels que : Al, Fe, Mg, Li, etc.

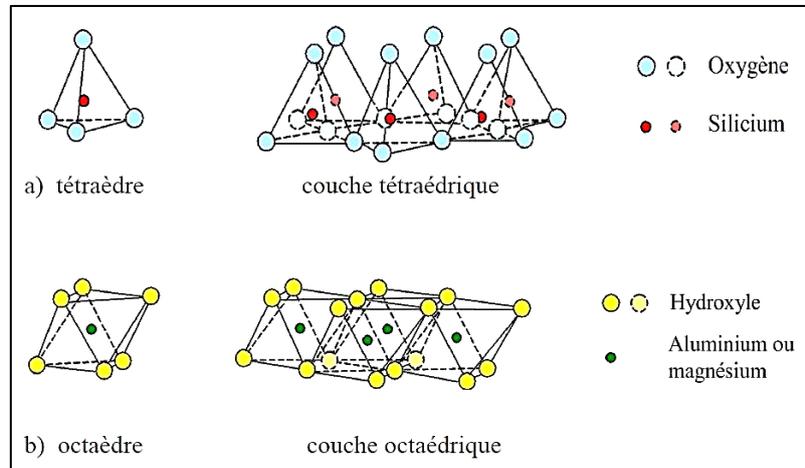


Figure 3.1 : Représentation des entités composant les minéraux argileux.

La cellule de base des minéraux argileux est appelée cristallite. La cristallite (ou unité structurale) est composée d'un feuillet et d'un interfeuillet (figure 3.2) : chaque feuillet est lui-même formé par la superposition de deux ou trois couches cristallisées (c'est-à-dire dans lesquelles les atomes, solides à température ordinaire, sont régulièrement distribués).

L'interstice, ou espace interfoliaire entre feuillets, peut contenir de l'eau ainsi que des cations tels que K^+ , Na^+ , Ca^{2+} . Il en résulte des variations de la distance entre feuillets, et donc des variations dimensionnelles macroscopiques de l'argile quand elle s'hydrate (dilatation) ou quand elle s'assèche (contraction).

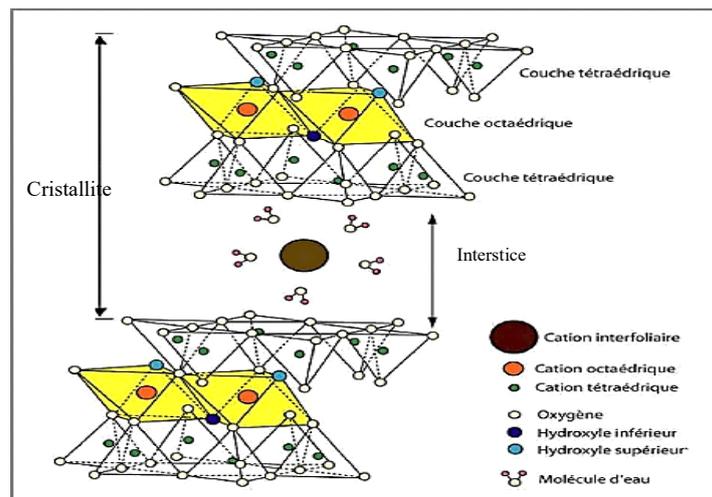


Figure 3.2 : Espace interfoliaire et feuillets.

Une particule d'argile résulte donc de l'empilement face-à-face de quelques cristallites élémentaires. Des différentes possibilités d'empilement des couches dans les feuillets, de

substitutions isomorphiques, de liaisons interfeuillets et enfin d'arrangement spatial des cristallites, résulte une grande diversité de structures et de propriétés des argiles.

L'électronégativité des feuillets est une des caractéristiques fondamentales des argiles. Des substitutions peuvent intervenir entre les différents atomes constituants de la couche tétraédrique ou octaédrique. Ces substitutions induisent un déficit de charge permanent, faisant de beaucoup d'argiles des espèces stables chargées négativement. Ces charges sont compensées par l'incorporation de cations au sein de l'interfoliaire de l'argile.

L'électroneutralité est obtenue par adsorption de cations compensateurs (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} ...) à la surface des feuillets.

Les cations constituants du feuillet octaédrique induisent, selon leur valence, une modification du taux de remplissage de la couche. De ce fait, certaines argiles présentent la capacité d'augmenter leurs espaces interfoliaires. Cette propriété provient de l'incorporation de cations hydratés (Na^+ , Ca^+ , etc...). C'est l'eau incorporée via les cations hydratés qui permet le gonflement de l'édifice cristallin. Le gonflement est d'autant plus important que l'humidité est élevée.

Enfin, les groupements hydroxyles présents en bordure des argiles induisent également une capacité d'échange et d'adsorption d'espèces chargées. Ces groupements hydroxyles sont cependant dépendants du pH. Cette propriété joue un rôle dans la capacité d'échange de l'argile (Joliff & Claude, 2015).

3.3.2 Classification des argiles

La classification des argiles est basée sur des notions structurales : le nombre de couches octaédriques et tétraédriques. Il existe différentes classifications des argiles, la plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet, on distingue ainsi 3 groupes.

a) Les argiles phylliteuses ou phyllosilicates

- ✓ **Minéraux de type 1:1 (ou T-O) :** Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1 Å. Ce type correspond au groupe de la kaolinite. $((Si_4 O_{10}) Al_4 (OH)_8)$. La kaolinite est le minéral qui constitue la majeure partie des kaolins, argiles traditionnellement utilisées pour la poterie et les porcelaines.
- ✓ **Minéraux du type 2:1 (ou T-O-T) :** Le feuillet est constitué d'une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques. La seconde couche tétraédrique est renversée par rapport à la première. L'équidistance caractéristique est d'environ 10 Å. Ce type correspond aux groupes des smectites, des vermiculites et des micas. Le groupe des smectites est le groupe le plus diversifié des minéraux 2:1, le seul à être présent dans la fraction fine des roches.
- ✓ **Minéraux du type 2:1:1 (ou T-O-T-O) :** Le feuillet est constitué par l'alternance de feuillets T-O-T et de couche octaédriques interfoliaire. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å, à ce type correspond le groupe des chlorites.

b) Les minéraux interstratifiés

L'épaisseur du feuillet est variable, ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argile. Trois types d'inter stratification peuvent exister :

- ✓ **Structure ordonnée ou régulière** : deux types d'argiles A et B se suivent selon une loi simple : AB. AB. AB... par exemple la Réctorite (Pyrophyte) et la Coronite (Chlorite, Chlorite gonflante).
- ✓ **Structure irrégulière** : ne suit aucun ordre régulier, complètement désordonnée comme la Bravaisite (Illite, Montmorillonite) et l'Hyrobiote (Biolite).
- ✓ **Structure à couche ségréguée** : la structure de ces minéraux est très complexe, plusieurs paquets de phyllosilicates alternants.

c) Les minéraux fibreux

Les argiles fibreuses regroupent les Sépiolites et les Pallagorskites dont la structure est en ruban ou mono dimensionnelle différent des phyllosilicates dont le réseau est bidimensionnel.

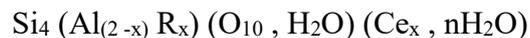
3.4 Les argiles montmorillonitiques : Bentonites

L'utilisation des argiles dans divers domaines de l'industrie a fait l'objet de nombreuses études où l'intérêt est orienté vers la détermination et l'amélioration des performances qu'elles peuvent offrir. Parmi ces argiles, la bentonite a constitué le substrat de base de plusieurs recherches. Cette dernière a été découverte vers la fin du 19^{ème} siècle près de Fort-Benton dans le Wyoming (Etats Unis). Elle fait partie des sorbants qui connaissent actuellement un grand essor dans différents domaines d'application telles que l'épuration des eaux, la décoloration des huiles et des graisses, comme charge dans l'industrie du papier, savons et détergents et dans l'industrie pétrolière (Deribere & Esme, 1941).

En Algérie, les plus grands gisements de bentonite se trouvent au nord-ouest du pays. On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) et de celle de Mostaganem (M'zila).

3.4.1 Définition de la bentonite

Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des montmorillonites de formule brute :



Avec :

- R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni,
- Ce (cations échangeables) = Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} .

La bentonite est une roche argileuse, friable, tendre et onctueuse au toucher. Sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés qui lui sont étroitement associés. Elle peut être blanche, grise ou légèrement jaune. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement.

Les bentonites sont par définition des matériaux argileux essentiellement composés de montmorillonite. Dans la composition de la bentonite, on retrouve au moins 80 % de

montmorillonite et selon la nature du gisement, la bentonite peut contenir une variété de minéraux autres que la montmorillonite. Il s'agit de minéraux argileux comme l'attapulgite, le kaolin, le mica et l'illite ou de minéraux non argileux comme le quartz, le feldspath, la calcite et le gypse.

La bentonite est une roche tendre, friable, très onctueuse au toucher, Sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés qui lui sont étroitement associés.

Ces minéraux cristallisés et très finement divisés se définissent, chimiquement comme étant des phyllosilicates hydratés d'aluminium, ils sont constitués par la superposition de feuillets élémentaires et contiennent le plus souvent des cations échangeables, principalement Ca^{2+} ou Na^+ . En fonction de la nature du cation échangeable présent, il existe à l'état naturel deux types de bentonites :

- Bentonites sodiques naturelles : le sodium est le cation échangeable majoritaire elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption.
- Bentonites calciques naturelles : le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques.

Ces deux types de bentonites, éventuellement après un séchage à 80-90°C sont simplement broyées avant leur commercialisation.

Il existe un troisième type de bentonites commercialisées, ce sont les bentonites sodiques artificielles obtenues par échange des ions Ca^{2+} des bentonites calciques naturelles par des ions Na^+ grâce à un ajout de Na_2CO_3 .

3.4.2 Structure et composition de la bentonite

La montmorillonite (Figure 3.3) est le constituant principal de la bentonite. C'est un phyllosilicate 2:1 (famille de smectites) dans lequel la charge négative de la couche est électriquement équilibrée par une charge égale des cations échangeables (Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ et Na^+) situés principalement entre ces couches de silicates ; ces cations ne font pas partie de la structure et gardent une certaine mobilité (Caillère, Hénin, & Rautureau, 1963).

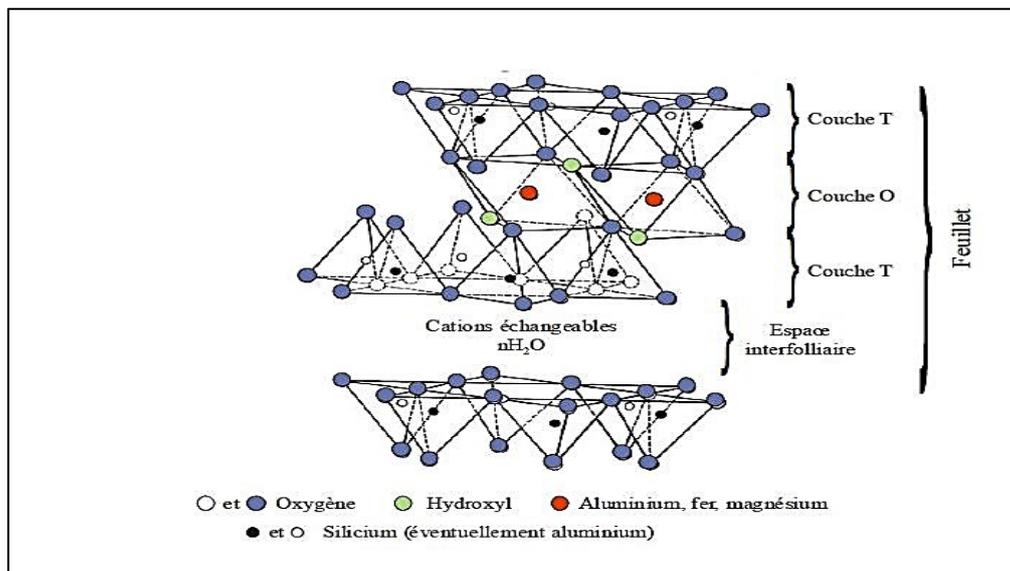


Figure 3.3 : Structure de la montmorillonite.

3.4.3 Structure multi échelle de la montmorillonite

Les particules constituant le premier niveau d'organisation sont caractérisées par un empilement de feuillets identiques parallèlement à leur plan de base (figure 3.4). Les forces de cohésion entre feuillets sont plus faibles que celles existants au sein du feuillet. Si on considère les principales espèces minéralogiques, la structure de la particule observée dans un plan perpendiculaire au plan des feuillets peut se présenter suivant trois grands types d'empilements: Empilement ordonné, empilement semi-ordonné (ou désordre translationnel) et empilement désordonné (ou désordre turbo-statique) (Benchaban, 2008).

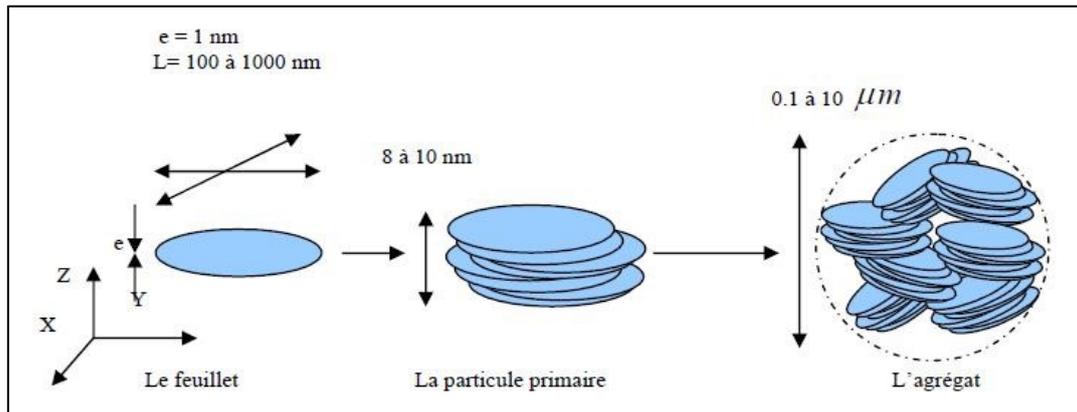


Figure 3.4 : Structure multi-échelle de la montmorillonite.

3.4.4 Propriétés de bentonite

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues essentiellement à leur petite taille, à la structure en feuillet et à la charge négative des particules, donc pour définir ces minéraux argileux de façon très précise, nous présentons ci-dessous les propriétés les plus importants des argiles :

a) Gonflement

Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer, dans leur structure, des molécules d'eau. Cette eau modifie la dimension de la couche en provoquant son gonflement. Les smectites, vermiculites et minéraux interstratifiés offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses. L'incorporation d'eau est réversible à la pression atmosphérique et dépend de la température et de la pression de vapeur. Plus l'air est humide, plus l'argile pourra incorporer de l'eau. La capacité de gonflement de l'argile peut atteindre 10 à 15 fois son propre volume.

b) Surface spécifique

Les argiles sont largement utilisées comme adsorbants à cause de leur grande surface spécifique (Ozcan, 2007), qui comprend la somme de deux surfaces (tableau 3.1), l'une externe comprise entre les particules et l'autre interne correspondant à l'espace interfoliaire (Demirbas, 2009).

La surface spécifique est exprimée en m^2 par gramme d'argile, son augmentation lui donne un potentiel d'adsorption plus élevé.

La surface spécifique semble être un paramètre très important dans la caractérisation précise de l'argile. En effet, plus les particules sont fines plus la surface spécifique est élevée.

Tableau 3.1 : Surface spécifique de quelques minéraux argileux (Ma, 2010).

<i>Mineral</i>	<i>Surface interne ($m^2.g^{-1}$)</i>	<i>Surface externe ($m^2.g^{-1}$)</i>	<i>Surface totale ($m^2.g^{-1}$)</i>
<i>Kaolinite</i>	0	10-30	10-30
<i>Illite</i>	20-55	80-120	100-175
<i>Smectites</i>	600-700	80	700-800
<i>Vermiculite</i>	700	40-70	760
<i>Chlorite</i>	-	100-175	100-175

c) 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 les cations Na^+ , Ca^{2+} . Le nombre et la nature du cation échangeable caractérisent l'argile, soit elle est sodique, soit elle est calcique.

Dans le cas de la montmorillonite, le motif cristallin présente une charge négative au sein du feuillet par suite de la substitution d'ions Al^{3+} par des ions Mg^{2+} , en couche octaédrique, et des ions Si^{4+} par des ions Al^{3+} en couche tétraédrique. Cette charge négative est évidemment compensée par un nombre équivalent de cations.

Par ailleurs, certains auteurs citent une capacité d'échange supplémentaire liée aux phénomènes de bordure. En effet, aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'introduisent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH (Caillère, Hénin, & Rautureau, 1963).

Pour un pH bas, les ions H^+ majoritaires, se lient à l'argile plus que les OH^- . Il en résulte une charge globalement positive et l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique. Pour un pH élevé, les ions OH^- dominants conduisent au phénomène inverse et l'argile développe une capacité d'échange cationique (CEC). A l'équilibre, au point isoélectrique, la capacité d'échange de l'argile devient nulle (Adriano, 1986).

La CEC est donc fonction du pH, elle est généralement donnée pour un pH neutre.

L'ensemble de ces charges mobiles peut être estimé et son calcul donne ce qu'on appelle la capacité d'échange cationique ou CEC. La mesure de la CEC se fait par remplacement de ces cations internes par des cations venus de l'extérieur. Elle est exprimée en milliéquivalents grammes/100 g d'argile. Pour évaluer la CEC de la bentonite, il existe plusieurs méthodes

d'analyse : la méthode au bleu de méthylène, la méthode au cobalt et la méthode conductimétrique (Kahr & Madsen, 1955).

A titre indicatif, les CEC de quelques argiles sont résumées par le tableau 3.2 suivant :

Tableau 3.2 : Valeurs de la CEC de quelques argiles.

<i>Type d'argile</i>	<i>CEC en mg/100g</i>
kaolinites	3-15
illites	10-40
chlorites	30-60
smectites	80-120

d) Colloïdalité

Le terme colloïdal désigne des substances assez divisées de sorte que les particules ne soient visibles qu'au microscope électronique. La colloïdalité est donc liée à l'extrême finesse des particules. On sait qu'à ce stade de division, les particules forment des suspensions stables et donnent lieu à des phénomènes de prise, grâce à leur grande surface d'interaction.

La colloïdalité vient du fait que des charges négatives sont présentes à la surface des particules. Pour respecter l'électro-neutralité des grains d'argiles, celles-ci vont s'entourer d'un certain nombre d'ions de charge opposée se répartissant selon une double couche. L'une fixe de faible épaisseur liée au solide et l'autre diffuse et mobile qui forme une sorte de nuage (Jouenne, 1964).

3.4.5 Activation de la bentonite

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des bentonites, il convient de leur faire subir des traitements qui peuvent être chimiques, physiques et /ou thermique (traitement acide et/ou thermique échange ionique, intercalation d'ions ou d'atomes).

a) Activation thermique

C'est la méthode d'activation la plus simple. L'activation thermique, selon certaines études (Ovcharenko, 1961) (Srasra, 1989) (Rodrigues, 2003), permet d'augmenter le pouvoir sorptionnel de l'argile grâce à la libération de sites actifs occupés par l'eau. Ainsi le chauffage d'une bentonite à une température de 105°C entraîne l'élimination de l'eau de mouillage. Une augmentation de cette température jusqu'à 500°C provoque le départ de l'eau de constitution et l'élimination du carbonate de calcium qui se décompose en chaux et gaz carbonique, ce qui provoque la transformation des pores et par conséquent un changement dans sa capacité sorptionnelle.

b) Activation par échange de cations (NaCl)

L'activation de la bentonite par échange de cations (chlorure de sodium) consiste à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium. Cet échange conduit à l'amélioration du gonflement de l'argile car les ions Na⁺ sont hydratés et

donc à l'élargissement de l'espace interfoliaire. L'eau va donc s'insérer en couches intercalaires entre les feuillets de silicates. Cet échange a aussi un impact sur la capacité d'échange cationique car les cations Na^+ sont facilement échangeables ce qui entraîne une augmentation de la capacité sorptionnelle de l'argile.

c) Activation acide

Ce mécanisme d'activation a fait l'objet de nombreuses études, et plusieurs hypothèses ont été faites pour pouvoir expliquer ce mécanisme à savoir :

- L'élimination de certaines impuretés telles que le calcaire, feldspath ...etc.
- Le remplacement des cations échangeables (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , K^+ ...etc.) par les cations H^+ de l'acide (exemple : le passage de la bentonite-Na à la bentonite -H).

Cette activation se fait généralement par l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique.

d) Autres modes d'activation

Il existe d'autres modes d'activation tels que l'activation hydrothermale, l'activation par ultra-sons...

3.4.6 Applications de la bentonite

Compte tenu des nombreuses propriétés de la bentonite (montmorillonite) liées notamment à l'importance du pouvoir de gonflement et à la capacité d'échange cationique, celle-ci trouve des applications dans beaucoup de domaines dont les principaux sont les suivants et sont communs aux applications des argiles en général :

Les argiles sont par exemple la matière première des céramiques formant avec l'eau une pâte plastique aisément façonnable qui après cuisson devient résistante.

Fondues avec du calcaire, elles forment des ciments, avec du sable, elles servent de revêtement réfractaire.

A l'état brut ou transformé, les propriétés des argiles sont largement utilisées dans les industries pharmaceutiques, parapharmaceutiques et médicales (Carretero, 2002) (excipients...), elles constituent la base des pansements stomacaux et intestinaux. Elles permettent également la fabrication de médicaments à effets retardés. Les smectites en particulier interviennent dans la fabrication de nombreux cosmétiques tels que les savons et shampoings, pommades, crèmes, dentifrice où elles remplacent les matières grasses.

Dans le domaine de la dépollution, la bentonite connaît un vaste champ d'application visant soit la dégradation des composés organiques polluants soit leur transformation en des produits moins nocifs. Les montmorillonites sont utilisées dans la rétention de métaux lourds.

Les argiles jouent également un rôle très important dans l'agriculture (adsorption et échange d'ions minéraux : rétention des polluants tels que les pesticides par exemple) et l'industrie (décoloration, dégraissage, clarification des eaux).

Les argiles sont utilisées également comme barrière géochimiques dans le stockage des déchets.

Dans le domaine pétrolier, La bentonite est utilisée dans les puits de forage de pétrole et dans la recherche géothermique (Decarreau, 1990).

De nombreux travaux (Narayanan, 2000); (Canizares, 2000) ont montré que les argiles possèdent aussi des propriétés catalytiques. On retiendra :

- les catalyseurs argileux dans le cracking des produits pétroliers,
- les propriétés catalytiques de la montmorillonite dans la formation des aminoacides et dans leur polymérisation en peptides,
- les essais de polymérisation du benzène en polyparaphénylène dans une montmorillonite.

Chapitre 4

Généralités sur l'adsorption

Chapitre 4 : Généralités sur l'adsorption

Dès l'antiquité les propriétés adsorbantes des argiles et du charbon étaient déjà connues pour la purification d'huiles ou la désalinisation d'eau, mais ce n'est qu'en 1881, pour la première fois, que le terme adsorption a été proposé par Kayser pour différencier une condensation de gaz sur une surface d'une absorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse.

4.1 Définition de l'adsorption

Les molécules, ions ou atomes formant la surface d'un solide sont soumis à des forces dissymétriques qui se traduisent par un champ de force attractif. Ce champ a une portée limitée de l'ordre de 1 Å, mais il est suffisant pour attirer les molécules de gaz ou de liquide situé au voisinage immédiat de l'interface, ce sont ces forces qui provoquent la fixation des molécules à la surface, ce phénomène est appelé adsorption.

Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression, se nomme la désorption.

4.2 Les différents types d'adsorption

Selon la nature des forces mises en jeu dans les processus d'adsorption, on peut distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique impliquant seulement des forces intermoléculaires relativement faibles et l'adsorption chimique qui implique essentiellement la formation d'une liaison chimique entre la molécule de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

4.2.1 Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption est le type d'adsorption le plus courant. La plupart des procédés d'adsorption séparatives étant basés sur la physisorption. L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les substances adsorbées ; ces forces attractives sont de nature physique comprenant les forces dites de Van Der Waals correspondant à des énergies faibles qui sont de l'ordre de 2 à 20 kcal/mol (Cenens & Schoonheydt, 1988). Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide, par conséquent il est favorisé par un abaissement de la température (Chitour C. , 1992).

4.2.2 Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption est irréversible, lente et très spécifique, 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 par une liaison chimique forte de type covalente qui s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation (Mohd, 2010).

L'énergie d'adsorption est plus forte que dans le cas de l'adsorption physique comprise entre 40 et 200 kJ/mol (Uddin, Islam, & Mahmud, 2009). Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes (Cenens & Schoonheydt, 1988).

Les caractéristiques générales qui distinguent l'adsorption chimique de l'adsorption physique sont les suivantes (tableau 4.1) (Ruthven & Douglas, 1984):

Tableau 4.1 : Caractéristiques générales distinguant la chimisorption de la physisorption.

<i>Caractéristiques</i>	<i>Physisorption</i>	<i>Chimisorption</i>
Chaleur d'adsorption	Faible (2 ou 3 fois inférieure à la chaleur latente de vaporisation)	Forte (2 ou 3 fois supérieure à la chaleur latente de vaporisation)
Spécificité	Non spécifique	Très spécifique
Nombre de couches	Monocouche ou multicouche	Monocouche seulement
Dissociation de l'espèce adsorbée	Pas de dissociation	Possibilité d'avoir une dissociation
Température	Significative à de basses températures	Possibilité de dépasser un certain rang de température
Vitesse, activation et réversibilité	Rapide, non-activé, réversible	Activé, peut-être lente et irréversible
Transfert d'électrons	Pas de transfert d'électrons même s'il y a polarisation de l'adsorbat	Transfert d'électrons formant une liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant

4.3 Description du mécanisme d'adsorption

À ces deux types d'adsorption, il faut également ajouter les phénomènes de diffusion dus à la forme et à la structure de la particule solide. La fixation d'un polluant sur un adsorbant comprend non seulement une étape d'adsorption mais aussi trois étapes de transfert de matières ou étapes de diffusion : la diffusion au cœur de la solution, la diffusion externe et la diffusion interne. La diffusion interne correspond à la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur des pores de la particule (figure 4.1). Ces phénomènes de diffusion permettent d'obtenir des informations sur le type de mécanisme et ce sont, en général, ces étapes qui limitent les cinétiques d'adsorption (Badot & Crini, 2011), (Tien, 1994).

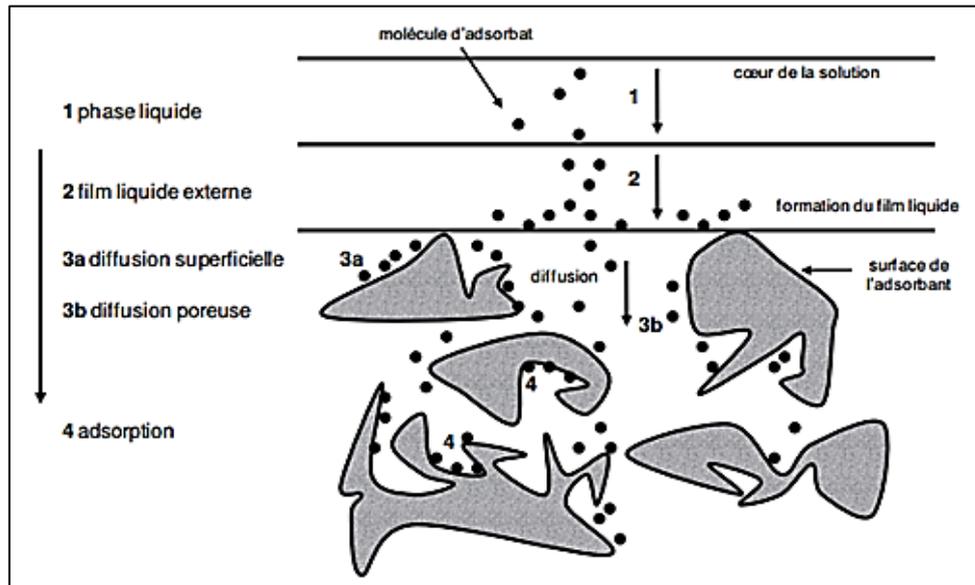


Figure 4.1 : Différentes étapes de transfert d'un adsorbat lors de son adsorption sur un adsorbant.

4.4 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie comme étant l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact entre l'adsorbant et adsorbat. La quantité de soluté adsorbée est donnée par l'équation suivante :

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (4.1)$$

Avec :

Q_t : Quantité de soluté adsorbée à l'instant t (mg.g^{-1}),

C_0 : Concentration initiale de soluté (mg.L^{-1}),

C_t : Concentration de soluté à l'instant t (mg.L^{-1}),

V : Volume de solution (L),

m : Masse de l'adsorbant (g).

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et au mode de transfert des solutés de la phase liquide (adsorbat) à la phase solide (adsorbant). A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant. Trois cas de figure peuvent se présenter :

1. Le matériau solide adsorbant est non poreux, l'adsorption sera rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles.

2. Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles, la vitesse d'adsorption dépendra de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux.
3. Le matériau poreux est complexe avec présence de pores de tailles différentes (micro-méso-macropores) ; la vitesse d'adsorption sera fonction de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection-dispersion dans les méso et macropores.

4.4.1 Modèle de la cinétique du pseudo-premier ordre

Ce modèle a été proposé par Lagergren en 1898, il est basé sur une relation linéaire donnant la variation de la quantité de soluté (adsorbat) fixée à la surface du matériau (adsorbant) en fonction du temps.

De nombreux auteurs ont utilisé ce modèle cinétique de pseudo premier-ordre pour décrire l'adsorption de solutés organiques et inorganiques sur des surfaces solides hétérogènes. Dans la plupart des études sur les cinétiques d'élimination, ce modèle n'est pas adapté à toute la gamme de temps de contact, mais il est généralement applicable au début de l'adsorption, soit pour les premières minutes. Au-delà, les capacités expérimentales ne sont plus correctement extrapolées.

Le modèle pseudo-premier-ordre (PPO) est donné par l'expression suivante:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (4.2)$$

Où :

k_1 : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1}),

Q_e : Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}),

Q_t : Quantité de soluté adsorbée à l'instant t (mg.g^{-1}),

t : Temps de contact (min).

4.4.2 Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo-second-ordre permet de décrire correctement la fixation des molécules de soluté sur la surface solide du matériau. (Ho & McKay, 1999) recensent soixante-dix systèmes impliquant l'adsorption de divers solutés (composés organiques, colorants ...) sur de nombreux adsorbants de faibles coûts. L'analyse des données cinétiques révèle qu'un modèle irréversible de second ordre fournit des résultats de meilleure qualité que les modèles d'ordre inférieur. Cette meilleure description des cinétiques s'explique par l'hétérogénéité réelle des sites de fixation, ces vitesses de transfert se caractérisent globalement par deux phases :

- Une première phase correspondant à la fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs.
- Une seconde phase plus lente qui implique la fixation sur les sites de faible énergie.

Ce modèle est donné par l'expression suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (4.3)$$

Où :

Q_e : Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}),

Q_t : Quantité de soluté adsorbée à l'instant t (mg.g^{-1}),

t : Temps de contact (min),

k_2 : Constante de vitesse de pseudo-second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

4.5 L'isotherme d'adsorption

La capacité des adsorbants à adsorber différents constituants d'un mélange constitue le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption.

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorptions obtenues à une température donnée.

Bien qu'à l'échelle industrielle, l'adsorption mono soluté reste un cas exceptionnel, il demeure important de traiter ce cas de figure afin de mieux comprendre et de mieux maîtriser le comportement du processus d'adsorption d'autant plus que les modèles mathématiques décrivant l'équilibre d'adsorption pour des solutés multiples sont basés sur la connaissance de l'isotherme d'adsorption d'un seul soluté en solution.

Pour un système mono-soluté, la relation d'équilibre peut être décrite sous sa forme générale suivante :

$$Q_e = f(C_e, T) \quad (4.4)$$

Avec :

C_e : Concentration du soluté à l'équilibre (mg.L^{-1}),

Q_e : Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}),

T : Température.

Il est pratique de maintenir la température constante et d'exprimer la relation d'équilibre sous la forme d'un isotherme d'adsorption :

$$Q_e = f(C_e) , T = \text{constante.} \quad (4.5)$$

4.5.1 Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales d'isothermes d'adsorption nommées: S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (Partition Constante). La figure 4.2 illustre la forme de chaque type d'isotherme (Chitour S. E., 2004).

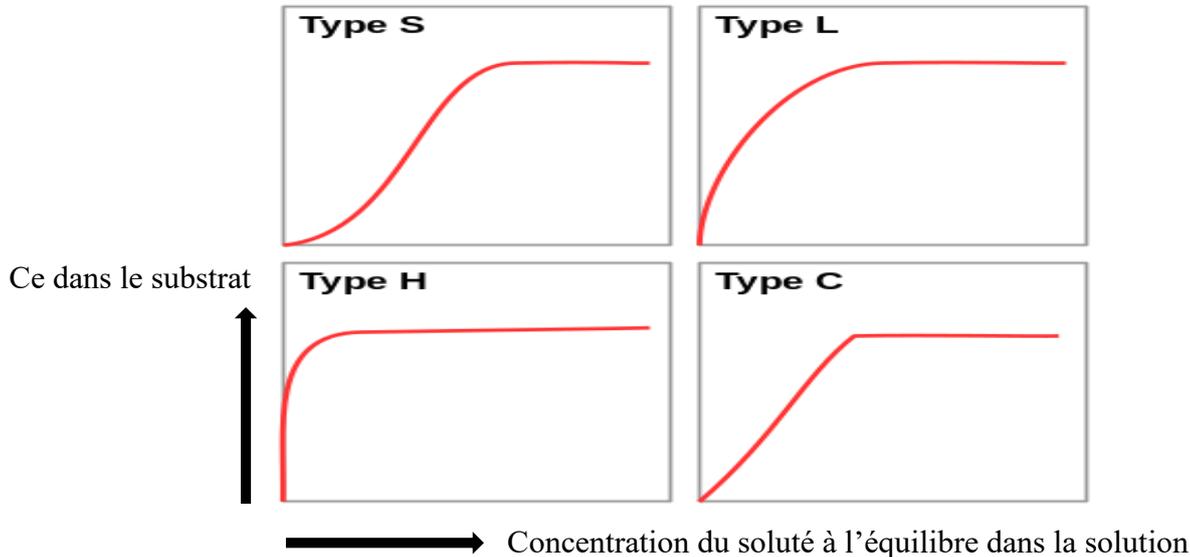


Figure 4.2 : Classification des isothermes d'adsorption.

- **Isothermes de classe S**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van der Waals et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

- **Isothermes de classe L**

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Il est souvent observé quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Il peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

- **Isothermes de classe H**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.

L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté.

- **Isothermes de classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

4.6 Modélisation des isothermes d'adsorption

Un grand nombre de modèles présentant la relation à l'équilibre entre la quantité adsorbée à la surface du solide (Q_e) et la concentration du soluté en solution (C_e) a été développé par différents chercheurs, la plupart de ces isothermes ont été d'abord proposées en phase gaz puis adaptées aux phénomènes en phase liquide. Nous présentons les principaux modèles couramment utilisés dans la littérature.

4.6.1 Les modèles à deux paramètres

a) Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir a été proposé en 1918. Langmuir fut le premier à proposer une relation entre la quantité d'un gaz adsorbé et sa pression d'équilibre. C'est un modèle simple, largement utilisé et qui est basé sur les hypothèses suivantes :

- Le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (Q_m),
- Les sites actifs ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche),
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées,
- Les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes.

Le modèle de Langmuir est utilisé en physisorption et est représenté par la relation suivante:

$$Q_e = \frac{Q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (4.6)$$

C_e : Concentration du soluté à l'équilibre (mg.L^{-1}),

Q_m : Quantité maximale adsorbée en (mg.g^{-1}),

k_L : Constante de Langmuir, dépend de la température et du couple adsorbant/adsorbat étudié.

b) Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est le plus ancien des isothermes non linéaires. Le modèle de Freundlich est appliqué à de nombreux cas notamment dans l'adsorption multicouche avec possibilité d'interactions entre les molécules adsorbées. L'équation de Freundlich est bien

adaptée pour décrire les systèmes hétérogènes, caractérisés par le facteur d'hétérogénéité $1/n$. Le modèle empirique de Freundlich est donné par l'équation (4.7).

$$Q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4.7)$$

Avec :

Q_e : Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}),

C_e : Concentration du soluté à l'équilibre (mg.L^{-1}),

k_F et n sont les constantes caractéristiques du couple adsorbant-adsorbé.

4.6.2 Les modèles à trois paramètres

a) Modèle de Redlich-Peterson

C'est un modèle empirique combinant les paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich. Ce modèle est le plus utilisé dans la littérature et peut s'appliquer sur une large gamme de concentration. Dans la publication initiale de Redlich et Peterson en 1959, le modèle est appliqué à l'adsorption en phase gazeuse. Par analogie, son expression en phase liquide est de la forme (Worch, 2012) :

$$Q_e = \frac{Q_m k_L C_e}{1 + (k_L C_e)^{nf}} \quad (4.8)$$

Avec :

Q_m : quantité maximale adsorbée en (mg.g^{-1}),

k_L : constante de Langmuir, dépend de la température et du système adsorbant-adsorbé étudié,

nf : Coefficient (de type « n » de Freundlich) compris entre 0 et 1,

Cet isotherme peut être écrit sous la forme :

$$Q_e = \frac{B_1 C_e}{1 + B_2 C_e^{nf}} \quad (4.9)$$

Avec :

$$B_1 = Q_m \times k_L$$

$$B_2 = k_L^{nf}$$

4.7 Paramètres influençant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support. Il s'agit des paramètres suivants :

4.7.1 Paramètres liés à l'adsorbat

- Nature de l'adsorbat

Pour qu'il y ait une bonne adsorption, il faut qu'il y ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. Ainsi les adsorbants apolaires ont plus d'affinité pour les substances non polaires (exemple du charbon, du graphite, talc, etc.) tandis que les adsorbants polaires, adsorbent préférentiellement les corps polaires.

- Taille des molécules adsorbées

Si les diamètres des molécules de l'un des composants de la solution sont supérieurs aux dimensions des pores, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.

- La polarité

Elle fixe la grandeur du moment dipolaire et la polarisabilité des molécules adsorbées qui détermine l'aptitude de la structure électronique des molécules à être modifiée dans un champ électrique et à donner un moment dipolaire induit.

- Solubilité

L'adsorption décroît lorsque la solubilité augmente car souvent quand la solubilité diminue, l'hydrophobicité augmente.

4.7.2 Paramètres liés à l'adsorbant

- Nature de l'adsorbant

Les adsorbants sont choisis en fonction de leur pouvoir de séparation vis-à-vis des mélanges de substances et de leur inertie vis-à-vis des solutés à retenir. Les adsorbants doivent être poreux et sous forme de particules de faible diamètre et ce, afin d'avoir une bonne surface spécifique. En règle générale, les solides de nature polaire, tels que l'alumine et le silicagel, adsorbent préférentiellement des corps polaires. Les solides de nature non polaire, tels que le charbon actif, adsorbent de préférence des substances non polaires.

- La surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique. Cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant.

- La distribution de la taille des pores

La connaissance de la distribution de la taille des pores est plus importante dans le cas de l'adsorption des corps dissous, que dans le cas de l'adsorption des gaz, du fait que les dimensions des particules des corps dissous peuvent varier dans des limites plus vastes que les dimensions des particules de gaz.

Partie 2

Partie expérimentale

Chapitre 5

Préparation, activation et caractérisation de la bentonite

Chapitre 5 : Préparation, activation et caractérisation de la bentonite

Dans le but de faire une identification physico-chimique de la bentonite de Maghnia, une série d'essais d'analyses ont été effectués. Il s'agit de la détermination de la porosité, du taux d'humidité, de la colloïdalité, de la masse volumique, du pH, de l'indice d'absorption, de la composition chimique, etc...

5.1 Préparation de la bentonite

La bentonite utilisée dans ce travail provient d'un gisement de Hammam-Bougrara à Maghnia (ouest de l'Algérie) dont les réserves sont estimées à deux millions de tonnes. Elle nous a été fournie par l'entreprise ENOF (une société spécialisée dans la fabrication des produits non ferriques et des substances utiles).

Après broyage dans un broyeur à boulets et tamisage de la bentonite au niveau du laboratoire de génie civil MADACI – SATOUR de Sétif, les particules de bentonite inférieures à 80 μm ont été retenues puis séchées à une température de 105°C jusqu'à poids constant.

5.2 Activation de la bentonite

1. Principe

Les argiles smectites (bentonite, montmorillonite) ne possèdent pas d'activité suffisante pour être commercialement intéressantes, elles doivent donc subir un processus d'activation.

Le but de l'activation est toujours d'améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en jouant sur sa structure.

Le principe de l'activation des argiles par NaCl est d'homo-ioniser l'argile et de remplacer tous les cations par les cations Na^+ qui sont facilement échangeables par rapport aux autres.

2. Mode opératoire

L'activation a été faite par une solution de chlorure de sodium 1M, selon les étapes suivantes:

Dans un erlen de 3000 ml, on disperse 100 g de Bentonite naturelle (*granulométrie* < 80 μm) dans 1000 ml de la solution de chlorure de Sodium (NaCl) 1M.

Nous maintenons le mélange sous agitation continue à température ambiante pendant 24 h. La boue est ensuite soumise à une filtration sous vide.

La boue récupérée est de nouveau mélangée à une solution de chlorure de sodium (1000 ml, 1M), l'agitation est reprise de nouveau pendant 24 h.

Cette opération est répétée cinq fois pour s'assurer d'un échange complet des cations de la bentonite.

La bentonite récupérée est ensuite lavée avec de l'eau distillée puis filtrée sous vide. Le lavage est répété jusqu'à disparition des traces de Cl⁻.

La présence d'ion chlorure est vérifiée par l'apparition de trouble blanchâtre lors de l'ajout d'une solution saturée de nitrate d'argent.

La bentonite traitée est alors séchée pendant 24 h dans une étuve à 105 °C. Elle sera ensuite broyée et tamisée.

5.3 Caractérisation physique des deux types de bentonites

5.3.1 Détermination de la masse volumique

1. Principe

La masse volumique ρ vraie de la bentonite est définie comme étant le rapport entre la masse de bentonite m_B et le volume de la matière V_B sans tenir compte du volume des pores.

$$\rho = \frac{m_B}{V_B} \quad (5.1)$$

2. Mode opératoire

Dans un pycnomètre de volume $V_p = 2 \text{ ml}$, on introduit une certaine quantité de bentonite de masse m_B . Puis nous ajoutons une solution de méthanol à l'aide d'une burette, celui-ci va occuper tout le vide existant entre les particules d'argile.

Soit V_M le volume de méthanol ajouté.

La masse volumique sera calculée selon l'expression :

$$\rho = \frac{m_B}{V_p - V_M} = \frac{m_B}{V_p - \frac{m_M}{\rho_M}} \quad (5.2)$$

m_B : Masse de bentonite en g,

m_M : Masse de méthanol en g,

ρ_M : Masse volumique de méthanol à la température de l'expérience en g.cm⁻³

Les résultats obtenus sont consignés sur le tableau 5.1 ci-dessous :

Tableau 5.1 : Masses volumiques de la bentonite naturelle et activée.

<i>Masse volumique (g.cm⁻³)</i>	
Bentonite naturelle	Bentonite activée par NaCl (1M)
2,29	2,05

Nous constatons que la masse volumique de la bentonite naturelle est supérieure à celle de la bentonite activée, ceci est due à l'échange des cations Mg^{2+} et Ca^{2+} par les cations Na^+ qui ont une masse volumique plus faible (tableau 5.2).

Tableau 5.2 : Propriété des cations échangés.

<i>Cations</i>	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
<i>Masse molaire (g.mol⁻¹)</i>	22,98	24,36	40,08
<i>Volume atomique (cm³.mol⁻¹)</i>	23,70	13,97	29,90
<i>Masse volumique (g.cm³)</i>	0,969	1,743	1,340

5.3.2 Détermination de la Porosité

1. Principe

La porosité spécifie la fraction des pores vides dans le volume total de l'échantillon, son expression est donnée par :

$$\varepsilon = \frac{V_{pore}}{V_T} = \frac{V_{pore}}{V_M + V_{pore}} \quad (5.3)$$

Tel que :

V_{pore} : Le volume des pores vides,

V_M : Le volume de la matière solide,

V_T : Le volume total de l'échantillon.

2. Mode Opératoire

Pour se faire, nous avons suivi les étapes suivantes :

Dans une éprouvette de 10 ml, nous avons introduit une quantité de bentonite de volume V_1 ,

À l'aide d'une burette on verse le méthanol jusqu'à recouvrement total de la masse de bentonite. Soit V_2 le volume de méthanol ajouté.

La porosité sera donc :

$$\varepsilon = \frac{V_2}{V_1} \quad (5.4)$$

Les résultats obtenus sont consignés sur le tableau 5.3 ci-dessous :

Tableau 5.3 : Porosités de la Bentonite naturelle et activée.

<i>Porosité %</i>	
Bentonite Naturelle	Bentonite activée par NaCl (1M)
56,6	60,71

Les résultats montrent que pour la bentonite activée par NaCl, la porosité est plus importante. Ceci peut s'expliquer par le fait que la masse volumique a relativement diminué (tableau 5.1).

5.3.3 Détermination du taux d'humidité

1. Principe

Le taux d'humidité représente la capacité de la bentonite à adsorber les molécules d'eau de l'air ambiant.

Il est défini comme étant le rapport entre la masse d'eau contenue dans la matière m_{eau} et la masse totale m_T .

$$\text{Taux d'humidité} = \frac{m_{eau}}{m_T} \quad (5.5)$$

2. Mode Opératoire

Dans un creuset résistant à la chaleur nous pesons une masse de bentonite m_H que nous introduisons dans une étuve à 105 °C.

Après 24h de séchage, la bentonite est retirée et mise à refroidir dans un dessiccateur à l'abri de l'humidité. Nous pesons de nouveau la bentonite, soit m_S la masse séchée.

Le taux d'humidité est donné par la relation suivante :

$$\text{Taux d'humidité} = \frac{m_H - m_S}{m_H} \quad (5.6)$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 5.4 ci-dessous :

Tableau 5.4 : Taux d'humidité des bentonites naturelle et activée.

<i>Taux d'humidité (%)</i>	
Bentonite naturelle	Bentonite activée par NaCl (1M)
3,1	7,6

L'argile sodique présente le taux d'humidité le plus élevé qui serait dû au caractère hydrophile de la bentonite sodique.

5.3.4 Détermination du pH

1. Principe

Le principe consiste à mesurer le pH de l'eau avec laquelle la bentonite a été mise en contact. La valeur du pH nous renseigne sur l'acidité ou l'alcalinité de la bentonite.

2. Mode Opératoire

- Nous mettons en contact 5g de bentonite avec 50 ml d'eau distillée,
- Le mélange a été agité pendant 30 minutes à température ambiante,
- La boue est ensuite centrifugée pendant 15min à 2000tr/min,
- Le pH de l'eau surnageante est mesuré à l'aide d'un pH-mètre de marque Hanna Instruments (pH 210) muni d'une électrode combinée verre et (Ag, AgCl).

Les résultats sont consignés dans le tableau 5.5 ci-dessous :

Tableau 5.5 : pH de la bentonite naturelle et activée.

<i>pH</i>	
Bentonite naturelle	Bentonite activée par NaCl (1M)
9,92	7,82

Le pH de 9,92 révèle la basicité de la bentonite naturelle qui serait due aux sels solubles basiques comme les silicates, qui rentrent généralement dans la composition des bentonites.

La basicité de la bentonite activée par NaCl peut s'expliquer de la même manière que pour la bentonite brute à la différence près que cette bentonite a un seul cation échangeable qui est le Na⁺.

5.3.5 Détermination de la colloïdalité

1. Principe

Le terme colloïdal désigne des substances assez divisées pour que les particules ne soient visibles qu'au microscope électronique. Donc la colloïdalité est liée à l'extrême finesse des particules. Nous savons qu'à ce stade de division, les particules forment des suspensions stables et donnent lieu à des phénomènes de prise, grâce à leur grande surface d'interaction.

La colloïdalité vient du fait que des charges négatives sont présentes à la surface des particules.

2. Mode opératoire

- Dans un erlen de 250 ml, nous mettons en contact 4 g de bentonite avec 100 ml d'eau distillée puis nous ajoutons 200 mg d'oxyde de magnésium MgO,
- Le mélange est agité pendant 10 min et est laissé décanter pendant 24 h,
- Le volume du surnageant est pipeté. Soit V son volume.

La colloïdalité est donnée par la relation :

$$C = 100 - V \quad (5.7)$$

Avec :

C : Colloïdalité (%),

V : Volume de l'eau surnageant (ml).

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 5.6 ci-dessous :

Tableau 5.6 : Colloïdalités de la bentonite naturelle et activée.

<i>Colloïdalité (%)</i>	
Bentonite naturelle	Bentonite activée par NaCl (1M)
48	63

La bentonite activée par NaCl présente la colloïdalité la plus élevée car les composés colloïdaux sont ceux qui présentent un taux d'humidité élevé. En effet, certaines argiles humides se présentent sous forme d'agrégats de grains très petits que l'on appelle micelles.

5.4 Caractérisations chimiques et structurales de la bentonite brute

(Haddoum, 2016)

5.4.1 Composition chimique de la bentonite

La composition chimique de la bentonite brute a été déterminée par Spectromètre d'émission optique à plasma induit (ICP-AES) JY 124 au Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg. Les résultats obtenus sont donnés par le tableau suivant :

Tableau 5.7 : Concentration en % poids des différents éléments dans la roche séchée à 110 °C.

<i>% Poids</i>	Perte 110	Somme	Perte 1000	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
<i>b.b</i>	8,73	93,01	4,82	62,6	16,1	3,09	0,42	2,08	0,035	0,205	1,63	1,95	0,118

Les résultats de cette analyse chimique montrent que les constituants prédominants de la bentonite sont la silice et l'alumine avec une teneur importante en magnésium et en fer. Le rapport moléculaire des oxydes de silicium et d'aluminium SiO₂/Al₂O₃ représente un indice caractéristique des montmorillonites, il est compris généralement entre 2 et 4.

En effet, la structure de la montmorillonite correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse (argiles dites 2:1).

Dans le cas de la bentonite étudiée, ce rapport est de 3.88, confirmant ainsi la prédominance en montmorillonite, qui peut être expliqué par sa grande teneur en SiO₂ (silice libre).

5.4.2 Analyse minéralogique

L'examen préliminaire du diffractogramme de la bentonite brute révèle la présence de minéraux tels que la montmorillonite (M), l'illite(III), du quartz(Q) et la kaolinite(k) comme le montrent le diffractogramme sur la figure 5.1 :

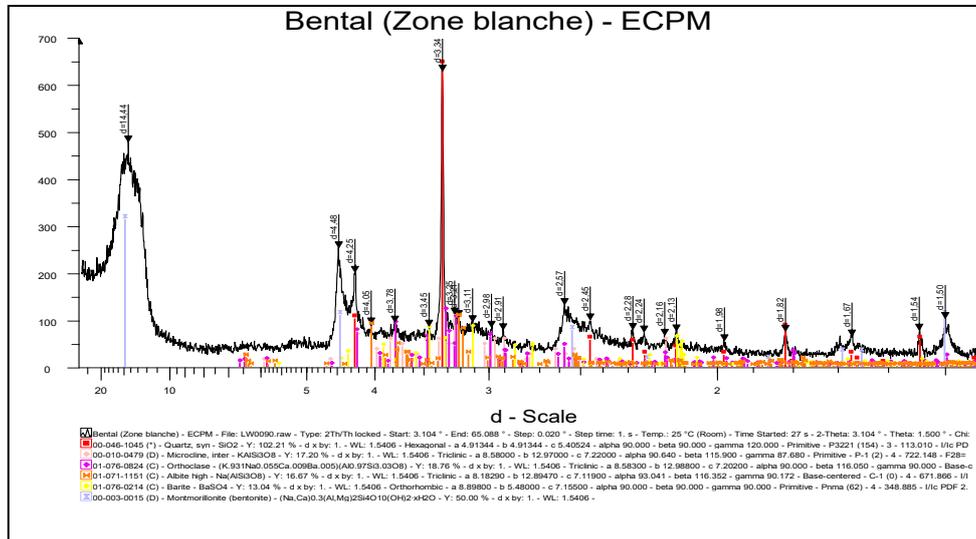


Figure 5.1 : Diffractogramme de l'échantillon de bentonite (Zone blanche).

Analyse minéralogique de l'échantillon de bentonite a donné les résultats suivants :

Tableau 5.8 : Analyse minéralogique de l'échantillon de bentonite.

Echantillon	Composés cristallins identifiés
Bentonite	<ul style="list-style-type: none"> - Smectite, - Quartz, - Feldspaths potassiques (microcline, orthoclase) et sodique (albite), - Barytine

5.4.3 La Spectroscopie Infrarouge

Toujours dans le cadre de l'évaluation des propriétés chimiques des matériaux nous avons utilisé la spectroscopie Infra-Rouge. Les mesures d'absorption infrarouge ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre de marque Perkin Elmer à transformée de Fourier équipé d'une séparatrice en KBr.

Le spectre infrarouge de l'échantillon de bentonite est donné par la figure 5.2 suivante :

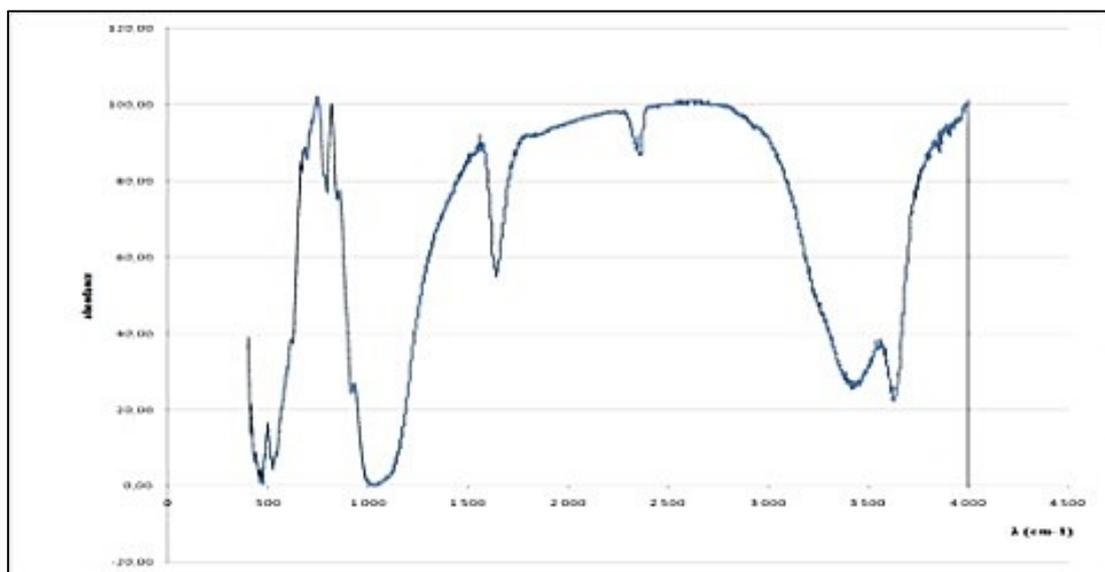


Figure 5.2 : Spectre Infra Rouge de la Bentonite brute.

Nous remarquons la présence des bandes d'absorption de la phase argileuse et des impuretés cristallines.

L'examen du spectre infrarouge de la bentonite étudiée fait apparaître les bandes d'absorption aux liaisons Si-O (entre $900-1200\text{ cm}^{-1}$ centrée vers 1040 cm^{-1}), Si-O-M (528 et 478 cm^{-1}), M-OH (avec M= Al, Fe et Mg) existantes entre les anions et les cations situés en sites octaédriques ou tétraédriques ainsi qu'un grand nombre de groupements OH (entre $3200-3800$ et $1600-1700\text{ cm}^{-1}$).

La bande qui se trouve dans l'intervalle $3200-3800\text{ cm}^{-1}$ avec des pics aux environs de 3600 et 3400 cm^{-1} , est caractéristique des montmorillonites.

Le pic à 3600 cm^{-1} correspond, d'après la littérature, aux vibrations d'allongement de la liaison des groupements OH de la couche octaédrique coordonnées soit à un atome d'aluminium et un atome de magnésium soit à deux atomes d'aluminium.

Le pic aux environs de 3400 cm^{-1} correspond aux vibrations des molécules d'eau.

Chapitre 6

Etude de l'élimination des colorants

Chapitre 6 : Etude de l'élimination des colorants

L'objet de cette étude consiste à étudier l'influence de différents paramètres physico-chimiques sur l'adsorption des colorants textiles sur la bentonite.

6.1 Méthode d'analyse

La méthode d'analyse utilisée pour la détermination des concentrations résiduelles après adsorption des colorants est la colorimétrie.

L'analyse est réalisée sur un colorimètre photoélectrique de type FISHER SCIENTIFIC Model 45.

Il permet de mesurer l'absorbance et peut être utilisé dans la plage de longueurs d'ondes de 400 à 700 nm, l'instrument contenant des filtres fonctionnant à des longueurs d'ondes bien définies : 440, 470, 490, 520, 550, 580, 590 et 680 nm.

Principe :

Le principe de cette technique repose sur la capacité des molécules à absorber des radiations lumineuses d'une longueur d'onde donnée.

L'instrument produit une lumière blanche stable qui est dirigée à travers les solutions témoins et d'essai, puis vers un détecteur après avoir été filtrée pour prendre une couleur unique (figure 6.1). Cette couleur est habituellement choisie de manière à être complémentaire (celle qui est la plus absorbée) à la solution d'essai.

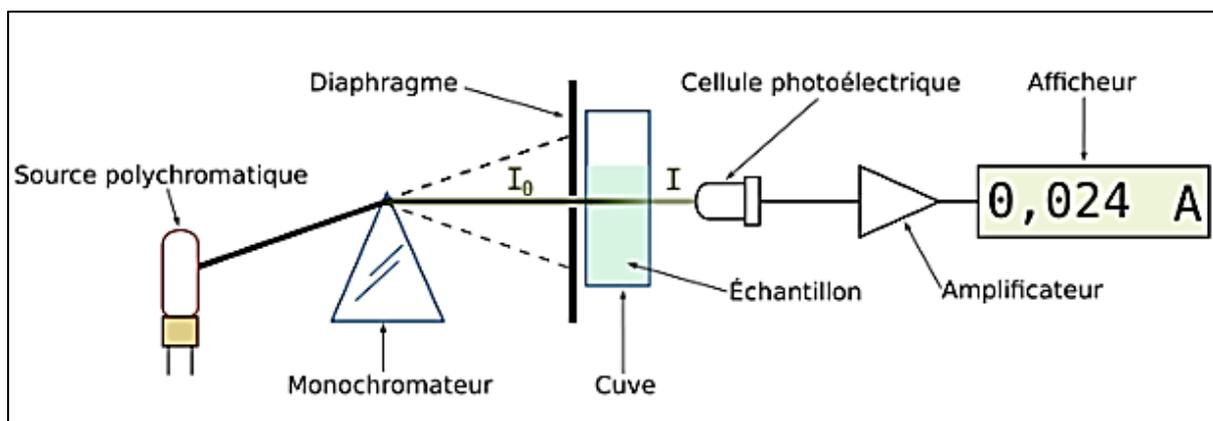


Figure 6.1 : Schéma descriptif d'un colorimètre.

Les capteurs comparent la quantité de lumière ayant traversé la solution à la quantité incidente, ce qui nous donne la quantité qui a été absorbée.

L'analyse est basée sur la loi de Beer-Lambert (équation 6.1) qui exprime la proportionnalité entre l'absorbance A (adimensionnel) de la lumière à la longueur d'onde maximale λ_{\max} et la concentration C (mol.L^{-1}) de la solution.

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon l C \quad (6.1)$$

Avec :

ε : Coefficient spécifique d'absorbance molaire (ex-coefficient d'extinction moléculaire) en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$,

I_0 : Intensité du rayonnement incident (avant traversée de la cellule),

I : Intensité du rayonnement transmit (après traversée de la cellule),

l : Trajet optique de la cellule en cm.

6.2 Les colorants étudiés

Dans notre étude, nous avons travaillé avec trois colorants textiles synthétiques utilisés par la société FITAL SPA qui sont le Bleu Bezacryl, Rouge Bezacryl, Jaune Bezacryl et un colorant très répandu qui est le Bleu de Méthylène.

Les échantillons nous ont été donnés par FITAL SPA, dont le fournisseur est l'Association Générale BEZEMA.

Les trois premiers colorants appartiennent à la gamme BEZACRYL, ce sont des colorants cationiques utilisés pour la teinture de fibres polyacrylonitriles et monoacryliques. Les tableaux 6.1, 6.2 et 6.3 suivants résument les principales caractéristiques de ces colorants :

Tableau 6.1: Principales caractéristiques physico-chimiques du Bleu Bezacryl
(Référence, BB).

Bleu Bezacryl		
Nomenclatures	Dénomination	Bleu GRL 300
	Colour Index	Basic Blue 41
	Colour Number	C.I. 11105,11154
	CAS Number	12270-13-2
Famille	Colorant Basique/ Cationique	
Structure Moléculaire	Classe azoïdale simple	
Formule Brute	$C_{20}H_{26}N_4O_6S_2$	
Formule Développée		
Masse Molaire (g.mol⁻¹)	482.57	
λ_{max} (nm)	617	
Solubilité dans l'eau (g.L⁻¹)	à 90 °C	40
	à 25 °C	30

Tableau 6.2 : Principales caractéristiques physico-chimiques du Rouge Bezacryl

(Référence, RB).

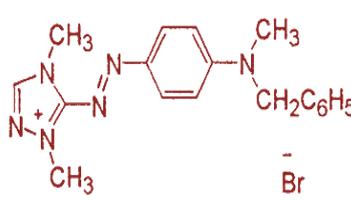
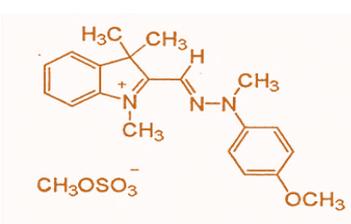
Rouge Bezacryl		
<i>Nomenclatures</i>	<i>Dénomination</i>	Rouge GRL 180
	<i>Colour Index</i>	Basic Red 46
	<i>Colour Number</i>	C.I.110825
	<i>CAS Number</i>	12221-69-1
<i>Famille</i>	Colorant Basique/ Cationique	
<i>Structure Moléculaire</i>	Classe Azo simple	
<i>Formule Brute</i>	$C_{18}H_{21}Br N_6$	
<i>Formule Développée</i>		
<i>Masse Molaire (g.mol⁻¹)</i>	401.3	
<i>λ_{max} (nm)</i>	530	
<i>Solubilité dans l'eau (g.L⁻¹)</i>	à 90 °C	80
	à 25 °C	60

Tableau 6.3 : Principales caractéristiques physico-chimiques du Jaune Bezacryl

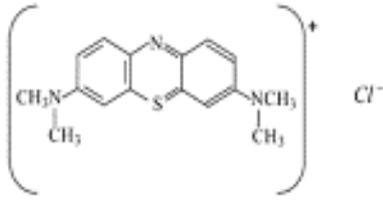
(Référence, JB).

Jaune Bezacryl		
<i>Nomenclatures</i>	<i>Dénomination</i>	Jaune Or GL 200
	<i>Colour Index</i>	Basic Yellow 28
	<i>Colour Number</i>	C.I.48054
	<i>CAS Number</i>	54060-92-3
<i>Famille</i>	Colorant Basique/ Cationique	
<i>Structure Moléculaire</i>	Classe d'Azométhine	
<i>Formule Brute</i>	$C_{21}H_{27}N_3O_5S$	
<i>Formule Développée</i>		
<i>Masse Molaire (g.mol⁻¹)</i>	433.52	
<i>λ_{max} (nm)</i>	438	
<i>Solubilité dans l'eau (g.L⁻¹)</i>	à 90 °C	100
	à 25 °C	80

Quant au bleu de méthylène, c'est un colorant cationique qui est le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et du papier (Cenens & Schoonheydt, 1988), il existe sous plusieurs formes hydratées: monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté (T. Rager, 2012), le plus courant est la forme trihydratée (R. Beer, 2006).

Le tableau 6.4 résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant (Wilson., 1907) (K. Dutta, 2001) (Boualla N., 2012).

Tableau 6.4 : Principales caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène.

Bleu de Méthylène		
<i>Nomenclatures</i>	<i>Dénomination</i>	Bleu de méthylène GR 100
	<i>Colour Index</i>	Bleu Basic 9
	<i>Colour Number</i>	C.I.52015
<i>Famille</i>	Colorant Basique/ Cationique	
<i>Formule Brute</i>	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	
<i>Formule Développée</i>		
<i>Masse Molaire (g.mol⁻¹)</i>	319,86	
<i>λ_{max} (nm)</i>	664	
<i>Solubilité dans l'eau (g.L⁻¹)</i>	à 20 °C	40
<i>Point de fusion (°C)</i>	180	
<i>pH</i>	5.9	

6.3 Etablissement des spectres d'absorption

Avant d'établir la courbe d'étalonnage pour chacun des quatre colorants utilisés lors de cette étude, il est nécessaire d'effectuer un balayage spectral pour déterminer la longueur d'onde donnant une absorbance maximale (λ_{max}) comme le montre les figures 6.2 à 6.5.

Les solutions aqueuses des colorants étudiés ont été préparées en tenant compte de leurs solubilités par dissolution respective de leur poudre dans l'eau distillée.

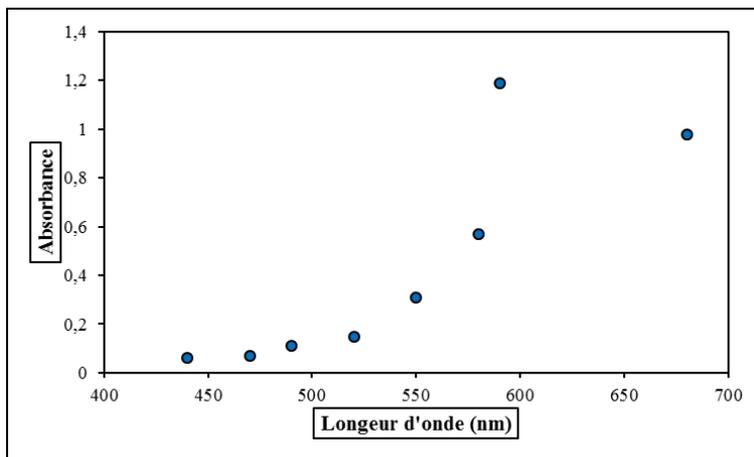


Figure 6.2 : Spectre d'absorption du Bleu de Méthylène.

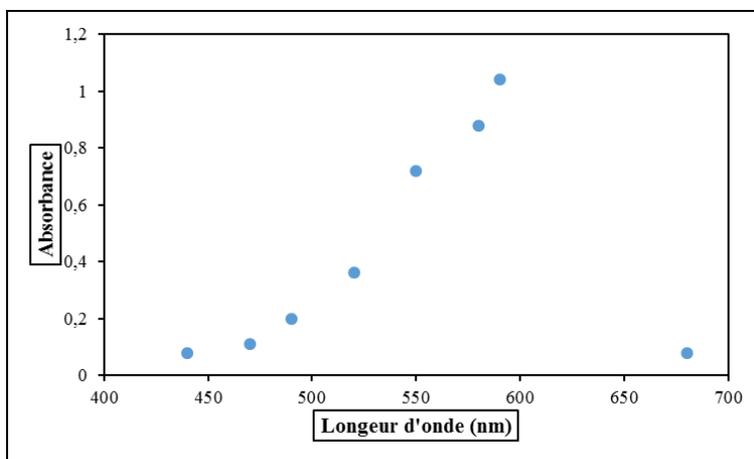


Figure 6.3 : Spectre d'absorption du Bleu Bezacryl.

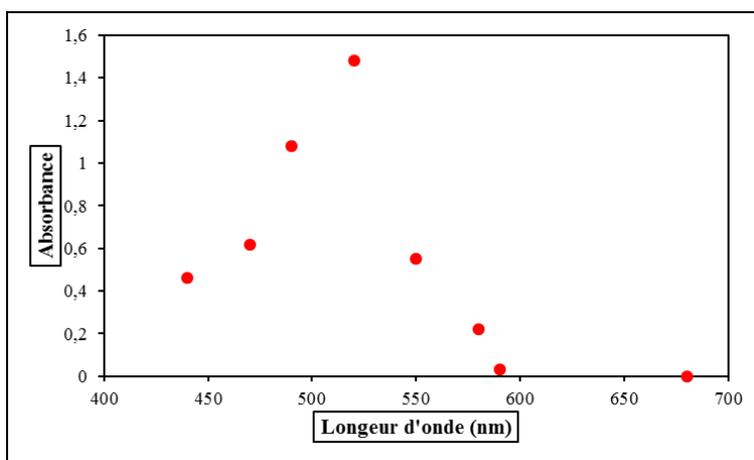


Figure 6.4 : Spectre d'absorption du Rouge Bezacryl.

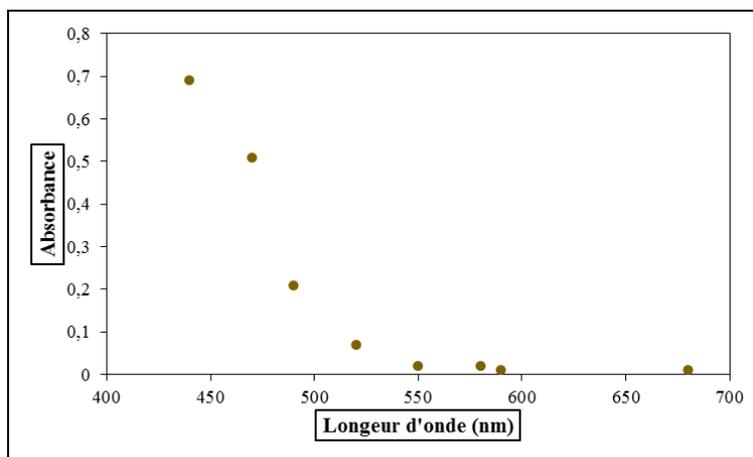


Figure 6.5 : Spectre d'absorption du Jaune Bezacryl.

La longueur d'onde maximale de travail pour chaque colorant est choisie comme étant la longueur la plus proche de la longueur d'onde maximale réelle du colorant vu que le colorimètre ne fonctionne qu'à des longueurs d'ondes bien définies.

Le filtre retenu est celui qui donne l'absorbance la plus élevée ; il correspond à la longueur d'onde maximale.

Les valeurs des longueurs d'onde maximales des trois colorants sont regroupées dans le tableau 6.5 :

Tableau 6.5 : Longueur d'onde maximale des colorants étudiés.

<i>Longueur d'onde maximale « λ_{max} » (nm)</i>			
<i>BM</i>	<i>BB</i>	<i>RB</i>	<i>JB</i>
590	590	520	440

6.4 Etablissement des courbes d'étalonnage

Pour obtenir les courbes d'étalonnage $A = f(C)$, nous avons utilisé la même méthode pour les quatre colorants, qui consiste à préparer tout d'abord une solution mère de concentration 100 mg.L^{-1} , à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées (2; 4; 6; 8; 10; 12; 14; 16; 18 et 20 mg.L^{-1}). Ces dernières seront, par la suite, analysées par colorimétrie. L'eau distillée étant utilisée comme référence (étalon).

Nous établissons ainsi les droites d'étalonnage représentant l'absorbance (ou densité optique) relative au maximum d'absorption en fonction de la concentration des solutions aqueuses des colorants (figures 6.6 à 6.9) obéissant ainsi à la loi de Beer- Lambert.

Ces droites serviront à déterminer les concentrations des solutions après chaque expérience d'adsorption.

Chaque mesure a été répétée trois fois et la courbe a été tracée sur la base des moyennes arithmétiques des 3 mesures.

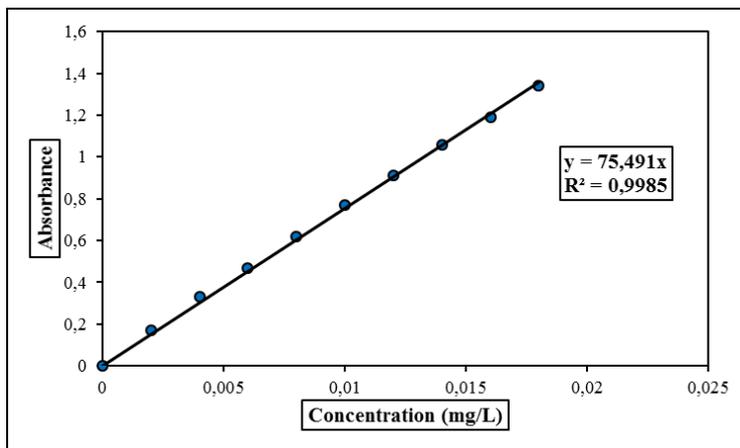


Figure 6.6 : Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène (λ max =590 nm).

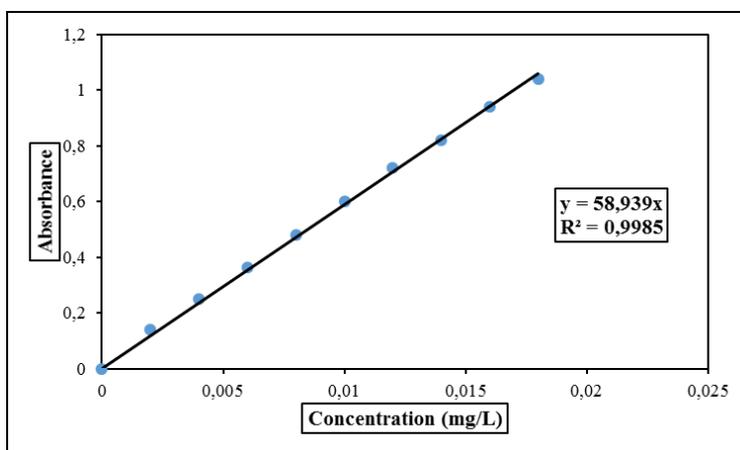


Figure 6.7 : Courbe d'étalonnage du Bleu Bezacryl (λ max =590 nm).

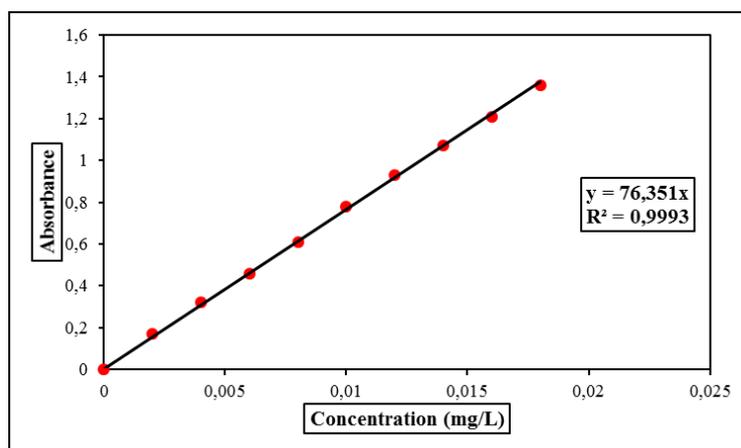


Figure 6.8 : Courbe d'étalonnage du Rouge Bezacryl (λ max =520 nm)

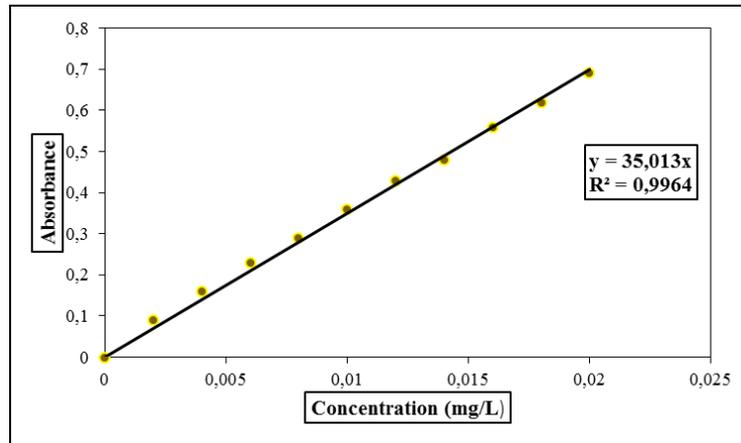


Figure 6.9 : Courbe d'étalonnage du Jaune Bezacryl (λ max =440 nm).

6.5 Description des essais d'adsorption

Les essais d'adsorption ont été réalisés en batch selon les étapes suivantes :

- **Préparation des échantillons** : Les expériences d'adsorption des colorants sont réalisées par la mise en contact d'une masse de bentonite avec 100 mL de solution colorée dans des erlenmeyers de 200 mL.
- **Agitation magnétique** : Le mélange est soumis à une agitation d'environ 500 tr/min à température ambiante. L'agitation a pour but d'homogénéiser le mélange, d'augmenter la surface de contact entre les phases liquide et solide et ainsi augmenter le potentiel des forces motrices et diminuer le gradient de concentration.
- **Centrifugation** : Afin d'analyser les concentrations résiduelles en colorant, le solide doit être séparé de la solution. Pour ce faire, le mélange est centrifugé pendant 15min à une vitesse de 2000 tr/min dans une centrifugeuse de type ZENTRIFUGEN Universal 32.
- **Analyse par colorimétrie** : Après l'étape de centrifugation, nous procédons à la mesure de l'absorbance du surnageant par colorimétrie.
Lors des différentes manipulations, et afin de limiter la dégradation de la solution colorée par la lumière, nous avons pris soin de recouvrir nos flacons (Erlens et fioles) de papier aluminium.

6.6 Etude de l'influence des paramètres physico-chimiques sur l'adsorption

Notre étude consistera à étudier l'influence de différents paramètres physico-chimiques sur l'adsorption des colorants. Les paramètres étudiés sont : la masse de l'adsorbant, le temps de contact, la concentration initiale de l'adsorbat, la température et le pH. Cela nous permettra de :

- ✓ Avoir une vision pour une optimisation du temps de contact, de la masse ainsi le type de bentonite,
- ✓ Déterminer les isothermes et les modèles cinétiques d'adsorption.

6.6.1 Influence de la masse d'adsorbant

Avant d'entamer l'étude cinétique des quatre colorants, nous avons étudié l'effet de la masse de l'adsorbant sur le taux d'élimination des colorants.

Pour cela, des expériences ont été réalisées en mettant en contact un volume de 100 mL d'une solution colorée de concentration égale à 100 mg. L⁻¹ avec une masse de bentonite.

Nous avons exprimé les résultats obtenus par la variation de taux d'élimination des colorants en fonction de la masse de bentonite.

Le taux d'élimination est exprimé par la relation suivante :

$$E(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (6.2)$$

Avec :

C_0 : Concentration initiale de soluté (mg. L⁻¹),

C_e : Concentration de soluté à l'équilibre (mg. L⁻¹).

Nous avons travaillé dans les conditions opératoires suivantes :

- Volume de la solution coloré : V = 100 mL,
- Adsorbants : bentonite naturelle, bentonite activée,
- Granulométrie de l'adsorbant : $d_p < 80 \mu\text{m}$,
- Masse de l'adsorbant : m= 0,01 à 0.2 g,
- Concentration initiale de l'adsorbat : $C_0 = 100 \text{ mg. L}^{-1}$,
- Température : T = 20 ±1 °C,
- Vitesse d'agitation : w = 500 tr.min⁻¹,
- Temps de contact : t = 30 min.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures 6.10 à 6.13 suivantes :

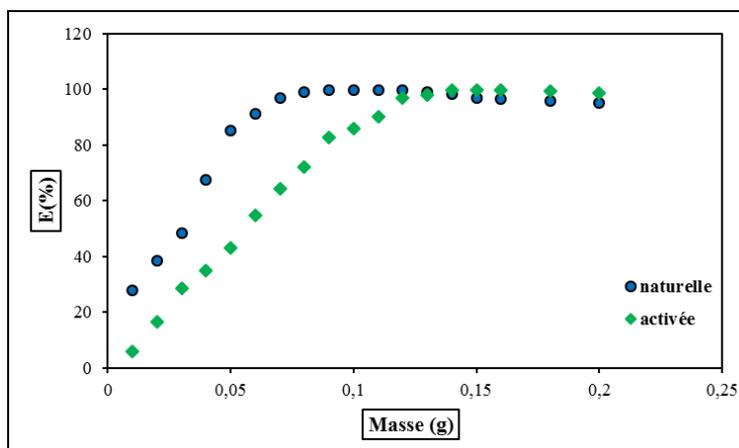


Figure 6.10 : Influence de la masse de bentonite naturelle et bentonite activée sur le taux d'élimination du Bleu de Méthylène ($C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$; T= 20°C ; w=500 tr.min⁻¹ ; V=0,1L)

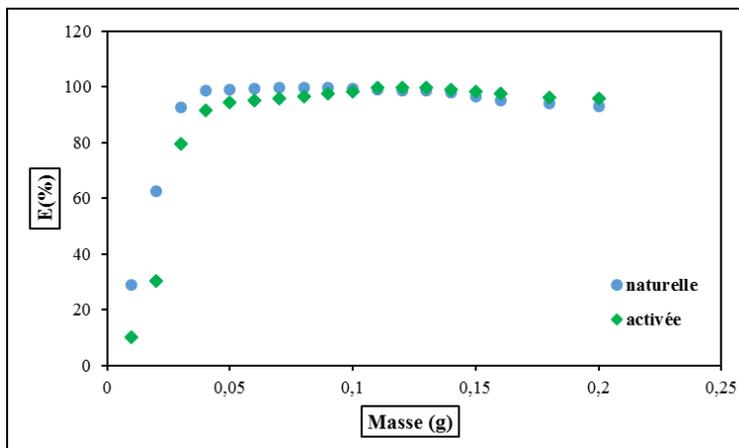


Figure 6.11 : Influence de la masse de bentonite naturelle et bentonite activée sur le taux d'élimination du Bleu Bezacryl ($C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $T = 20^\circ\text{C}$; $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V = 0,1\text{L}$).

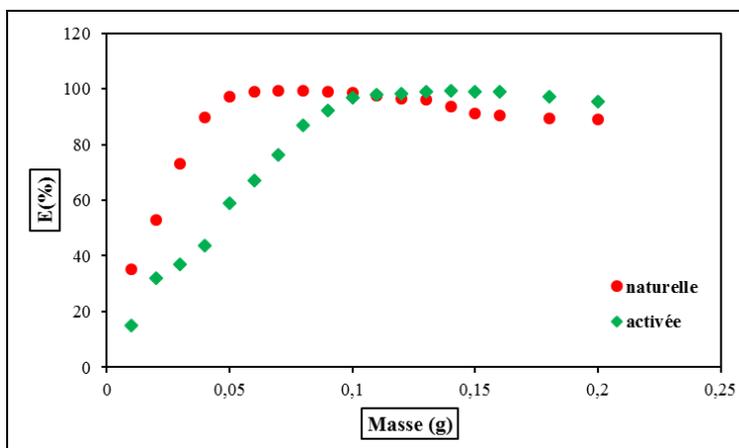


Figure 6.12 : Influence de la masse de bentonite naturelle et bentonite activée sur le taux d'élimination du Rouge Bezacryl ($C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $T = 20^\circ\text{C}$; $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V = 0,1\text{L}$).

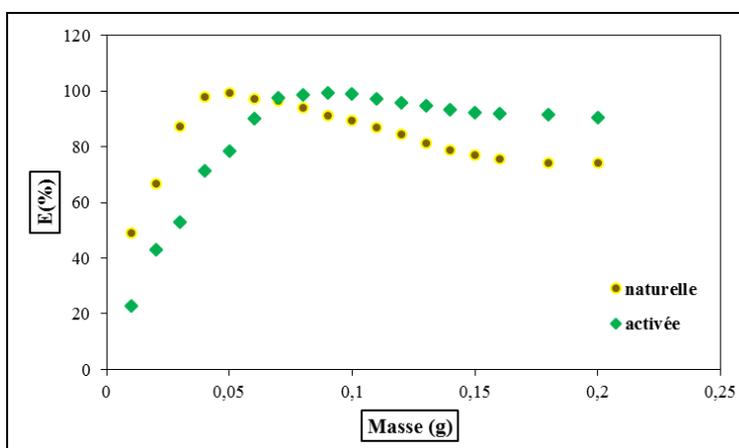


Figure 6.13 : Influence de la masse de bentonite naturelle et bentonite activée sur le taux d'élimination du Jaune Bezacryl ($C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $T = 20^\circ\text{C}$; $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V = 0,1\text{L}$).

Les courbes obtenues montrent que pour les quatre colorants, quel que soit le type de bentonite utilisée (naturelle ou activée), le taux d'élimination augmente au fur et à mesure que la masse de la bentonite augmente jusqu'à atteindre un maximum qui correspond à la masse optimale pour laquelle nous observons alors une décoloration quasi-totale de la solution.

Au-delà de ce maximum, le taux d'élimination diminue pour l'ensemble des colorants.

Selon certains auteurs (Sakr, Sennaoui, Elouardi, Tamimi, & Assabbane, 2014) L'augmentation de la quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules empêchant ainsi le colorant d'accéder aux sites d'adsorption.

On peut supposer également qu'au-delà d'une certaine masse, le taux de rétention diminue légèrement indiquant probablement la présence d'un autre type d'interaction entre colorant et bentonite. Il pourrait s'agir d'une compétition entre les sites retenant les molécules de colorant.

Il est donc recommandé de travailler avec des quantités optimales d'adsorbant.

Les résultats obtenus sont récapitulés sur le tableau 6.6 :

Tableau 6.6 : Masses optimales de bentonite naturelle et activée.

<i>Les colorants</i>	<i>BM</i>	<i>BB</i>	<i>RB</i>	<i>JB</i>
<i>Masse optimale de bentonite naturelle (g)</i>	0,1	0,08	0,07	0,05
<i>Masse optimale de bentonite activée (g)</i>	0,15	0,11	0,14	0,09

Au vu de ces résultats, nous constatons que quelque soit le colorant utilisé, la masse optimale obtenue dans le cas de la bentonite naturelle est toujours inférieure à celle de la bentonite activée au NaCl.

C'est pourquoi, lors de l'étude de l'influence de la concentration initiale nous prenons pour masse la masse optimale obtenue pour la bentonite naturelle.

6.6.2 Influence de la concentration initiale du soluté

L'efficacité d'élimination des colorants a été étudiée en fonction de la concentration initiale du colorant. Nous avons travaillé dans les conditions opératoires suivantes :

- Volume de la solution coloré : $V = 100 \text{ mL}$,
- Adsorbants : bentonite naturelle, bentonite activée,
- Granulométrie de l'adsorbant : $d_p < 80 \text{ }\mu\text{m}$,
- Masse de l'adsorbant : $m = 0,1 ; 0,08 ; 0,07$ et $0,05\text{g}$ pour le BM, BB, RB et le JB respectivement,
- Concentration initiale de l'adsorbat : $C_0 = 100 ; 120 ; 140 ; 160 ; 180 ; 200 ; 250$ et 300 mg.L^{-1} ,
- Température : $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$,
- Vitesse d'agitation : $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$,

- Temps de contact : $t = 30$ min.

Les résultats obtenus sont représentés par les figures 6.14 à 6.17 :

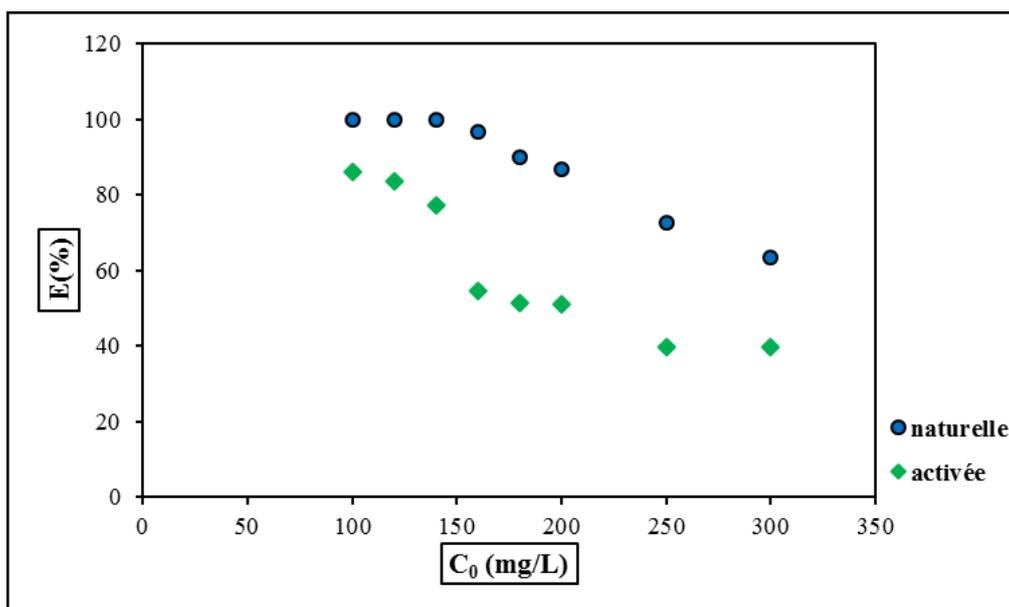


Figure 6.14 : Efficacité d'élimination en fonction de la concentration initiale de la solution de Bleu de Méthylène ($m=0,1$ g ; $t = 30$ min ; $w=500$ tr.min⁻¹ ; $V=0,1$ L ; $T=20^\circ\text{C}$).

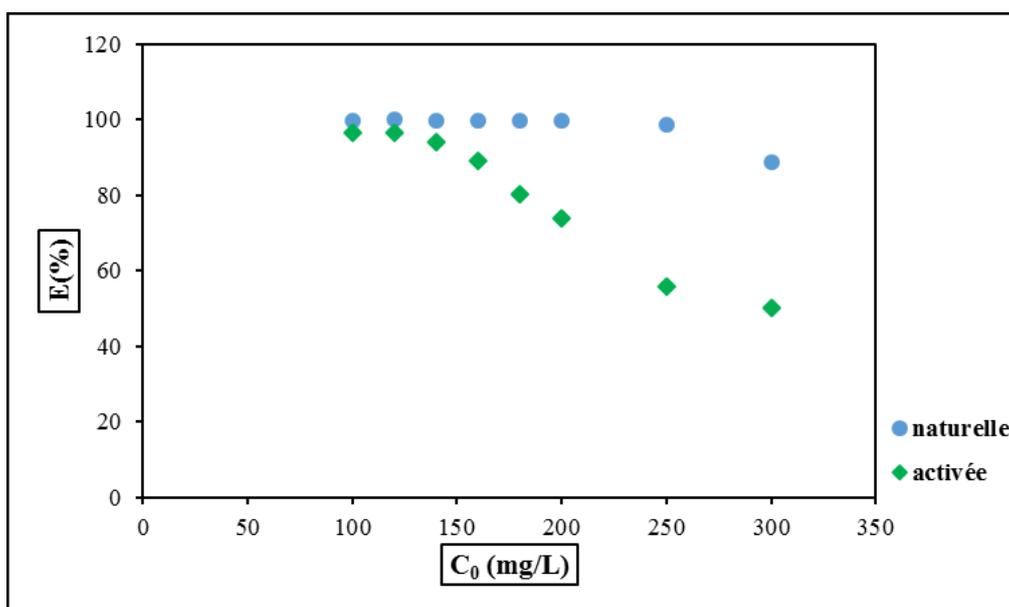


Figure 6.15 : Efficacité d'élimination en fonction de la concentration initiale de la solution de Bleu Bezacryl ($m=0,08$ g ; $t = 30$ min ; $w=500$ tr.min⁻¹ ; $V=0,1$ L ; $T=20^\circ\text{C}$).

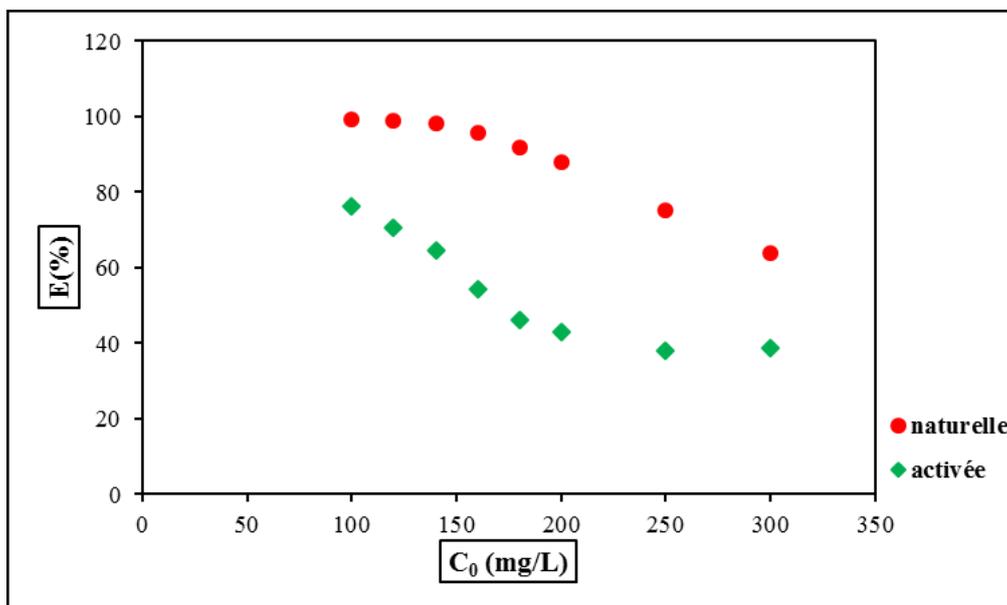


Figure 6.16 : Efficacité d'élimination en fonction de la concentration initiale de la solution de Rouge Bezacryl ($m=0,07\text{ g}$; $t= 30\text{ min}$; $w=500\text{ tr.min}^{-1}$; $V= 0,1\text{ L}$; $T=20^\circ\text{C}$).

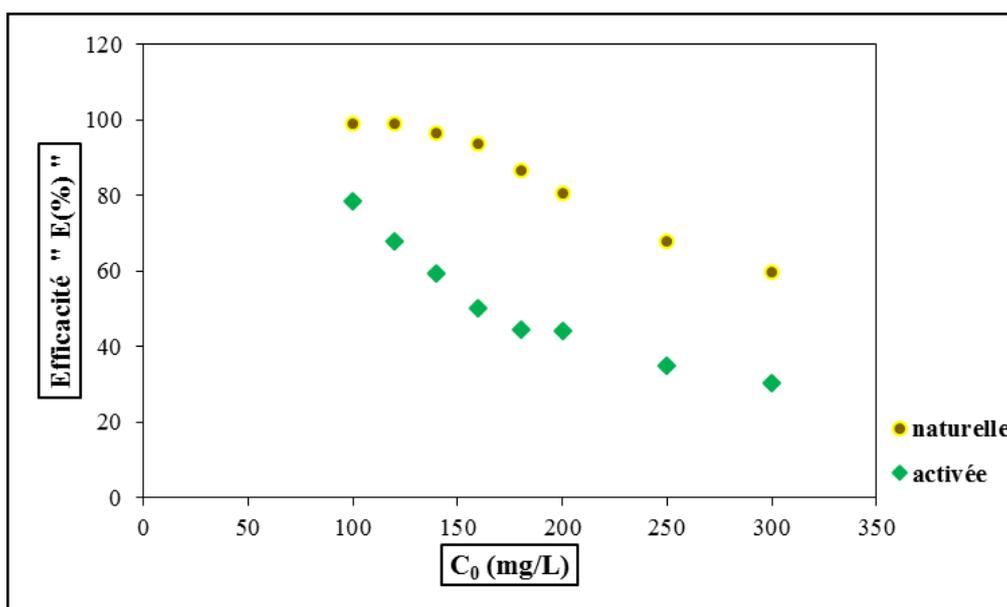


Figure 6.17 : Efficacité d'élimination en fonction de la concentration initiale de la solution de Jaune Bezacryl ($m=0,05\text{ g}$; $t= 30\text{ min}$; $w=500\text{ tr.min}^{-1}$; $V= 0,1\text{ L}$; $T=20^\circ\text{C}$).

Au vu de ces résultats, nous constatons que quelque soit le colorant utilisé et quelque soit la concentration du colorant, le taux d'élimination dans le cas de la bentonite naturelle est toujours supérieur à celui obtenu dans le cas de la bentonite activée au NaCl.

Ce phénomène s'explique par le fait que lors de l'activation l'espace interfoliaire est réduit à cause du remplacement des cations échangeables Ca^{2+} et Mg^{2+} par les cations Na^+ de volume plus faible, en effet la distance interfoliaire dans le cas de la bentonite naturelle est plus élevée.

Pour la suite du travail et afin de déterminer les capacités d'adsorption, nous avons choisi de travailler avec la bentonite naturelle qui donne de meilleurs résultats que la bentonite activée.

6.6.3 Influence du temps de contact

La cinétique d'adsorption représente la variation de la quantité de soluté adsorbé par gramme d'adsorbant en fonction du temps de contact soluté/adsorbant. Elle permet de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Pour cela des expériences ont été réalisées selon les conditions opératoires suivantes :

- Volume de la solution colorée : $V = 100 \text{ mL}$,
- Concentration initiale de l'adsorbat : $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$,
- Adsorbant : bentonite naturelle,
- Granulométrie de l'adsorbant : $d_p < 80 \mu\text{m}$,
- Masse de l'adsorbant : $m = 0,1 ; 0,08 ; 0,07$ et $0,05\text{g}$ pour le BM, BB, RB et le JB respectivement,
- Température : $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$,
- Vitesse d'agitation : $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$,
- Temps de contact : $t = 1$ à 80 min .

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures 6.18 à 6.21.

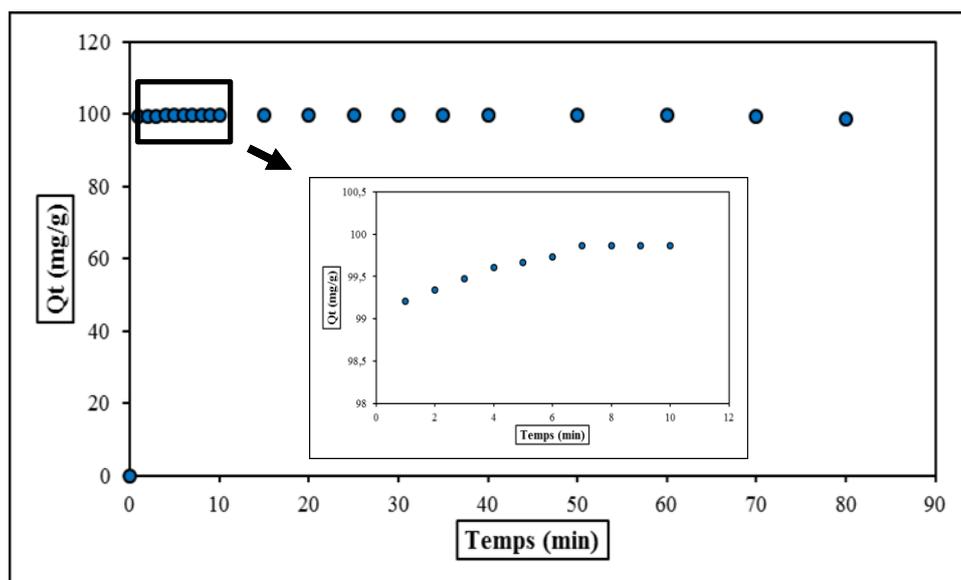


Figure 6.18 : Cinétique d'adsorption du Bleu de Méthylène sur la bentonite naturelle ($C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$; $m=0,1 \text{ g}$; $w=500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V= 0,1 \text{ L}$; $T=20^\circ\text{C}$).

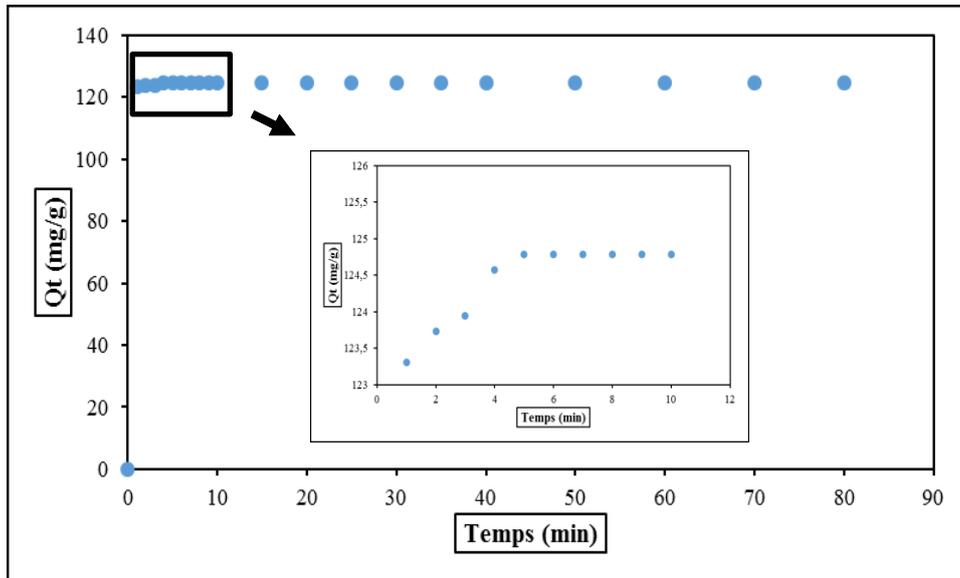


Figure 6.19 : Cinétique d'adsorption du Bleu Bezacryl sur la bentonite naturelle ($C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$; $m=0,08 \text{ g}$; $w=500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V= 0,1 \text{ L}$; $T=20^\circ\text{C}$).

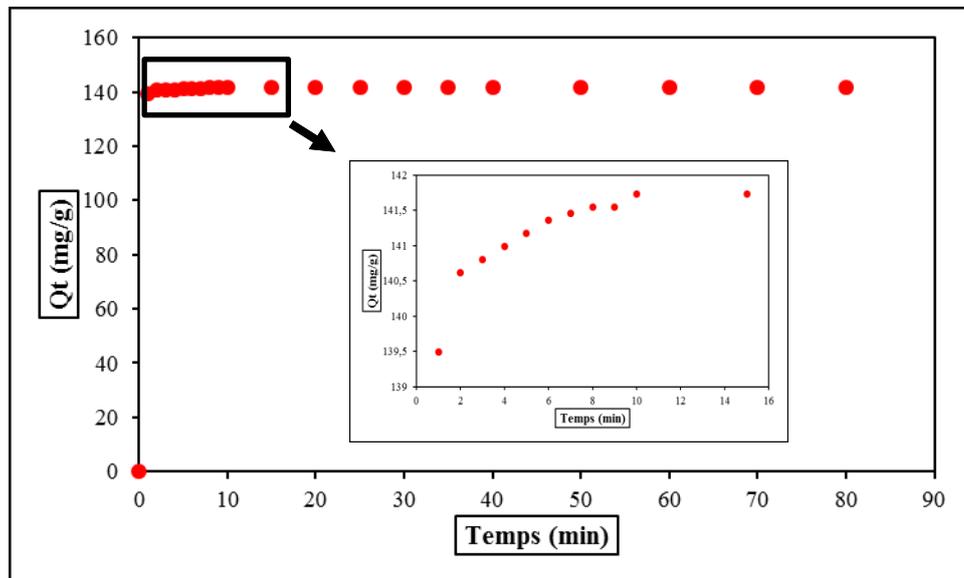


Figure 6.20 : Cinétique d'adsorption du Rouge Bezacryl sur la bentonite naturelle ($C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$; $m=0,07\text{g}$; $w=500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V= 0,1 \text{ L}$; $T=20^\circ\text{C}$).

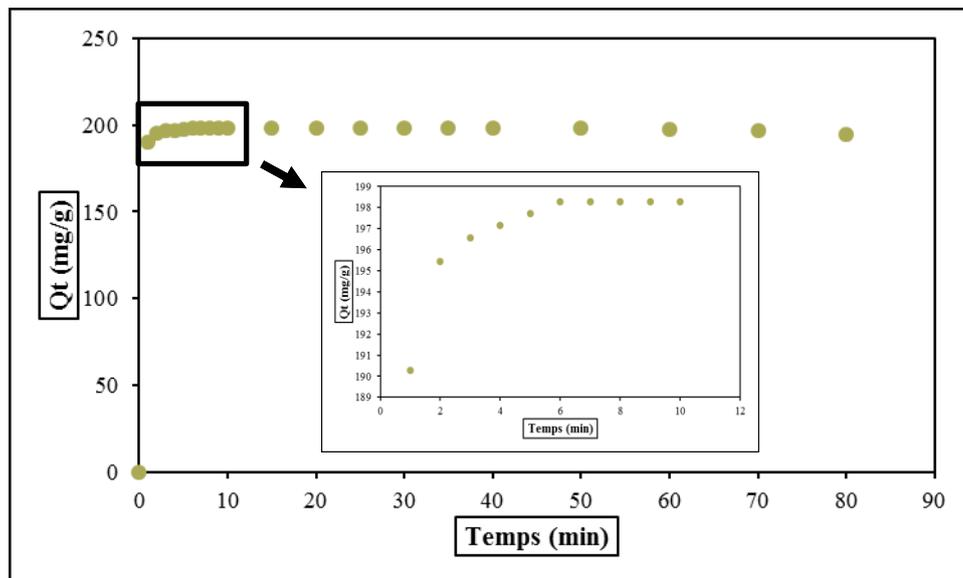


Figure 6.21 : Cinétique d'adsorption du Jaune Bezacryl sur la bentonite naturelle
 ($C_0=100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $m=0,05\text{g}$; $w=500 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$; $V= 0,1 \text{ L}$; $T=20^\circ\text{C}$).

Au vu de l'ensemble des résultats obtenus, nous constatons que :

- Toutes les courbes Q_t en fonction de t présentent la même allure,
- La vitesse d'adsorption est très rapide au départ, ce qui indique une bonne affinité des colorants avec les sites actifs de la bentonite et la disponibilité de sites libres, puis l'équilibre est atteint, ce qui peut s'expliquer par la saturation des sites,
- Les quantités de soluté adsorbé par gramme d'adsorbant sont de 99,88 ; 124,79 ; 141,55 et 198,29 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour BM, BB, RB et JB respectivement.

En résumé nous pouvons ainsi conclure que pour les quatre colorants l'équilibre est atteint en moins de dix minutes.

6.6.4 Modélisation de la cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération fondée sur les phénomènes d'adsorption. Pour décrire les données expérimentales de cette adsorption au cours du temps, la littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques mais une grande majorité se base traditionnellement sur des schémas réactionnels de premier-ordre ou de second-ordre par rapport à la quantité de soluté fixée. Ces modèles sont particulièrement utiles pour leur facilité d'emploi et leur bonne capacité à décrire l'expérience, pour cela nous avons adopté les modèles de cinétique suivants :

- Modèle de Pseudo-premier-ordre,
- Modèle de Pseudo-second-ordre.

a) Modèle cinétique de pseudo-premier ordre

Le modèle pseudo-premier-ordre (PPO) est donné par l'équation suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (6.3)$$

Où :

k_1 : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1}),

Q_e : Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}),

Q_t : Quantité de soluté adsorbée à l'instant t (mg.g^{-1}),

t : Temps de contact (min).

Après intégration et en tenant compte des conditions initiales : à $t = 0$, $Q_t = 0$, on obtient l'équation 6.4 suivante :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (6.4)$$

Ou encore :

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (6.5)$$

La valeur de k_1 est obtenue à partir de la pente du tracé linéaire de $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$

b) Modèle cinétique de pseudo-second ordre

Ce modèle est donné par l'expression suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (6.6)$$

Où :

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}),

Q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg.g^{-1}),

t : Temps de contact (min),

k_2 : Constante de vitesse de pseudo-second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

Après intégration de l'équation (6.6), on obtient :

$$Q_t = \left(1 - \frac{1}{k_2 Q_e t + 1}\right) \quad (6.7)$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2 t} + \frac{1}{Q_e} \quad (6.8)$$

Lorsqu'on porte $\frac{1}{Q_t}$ en fonction de $\left(\frac{1}{t}\right)$, on trouve une droite de pente $\frac{1}{k_2 Q_e^2}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_e}$.

Les représentations de ces deux modèles sont données par les figures 6.22 à 6.25.

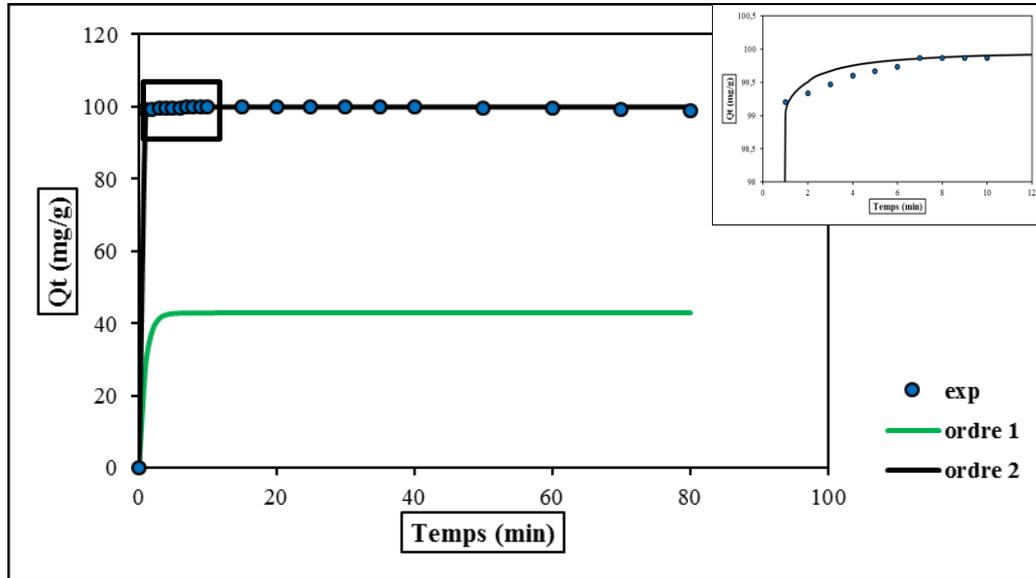


Figure 6.22 : Application des deux modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre pour le Bleu de Méthylène.

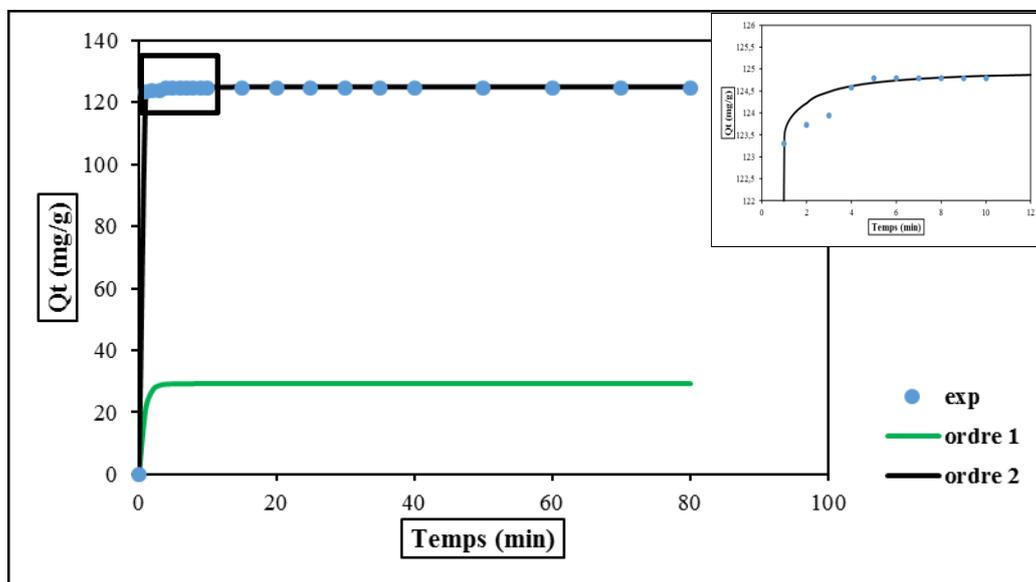


Figure 6.23 : Application des deux modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre pour le Bleu Bezacryl.

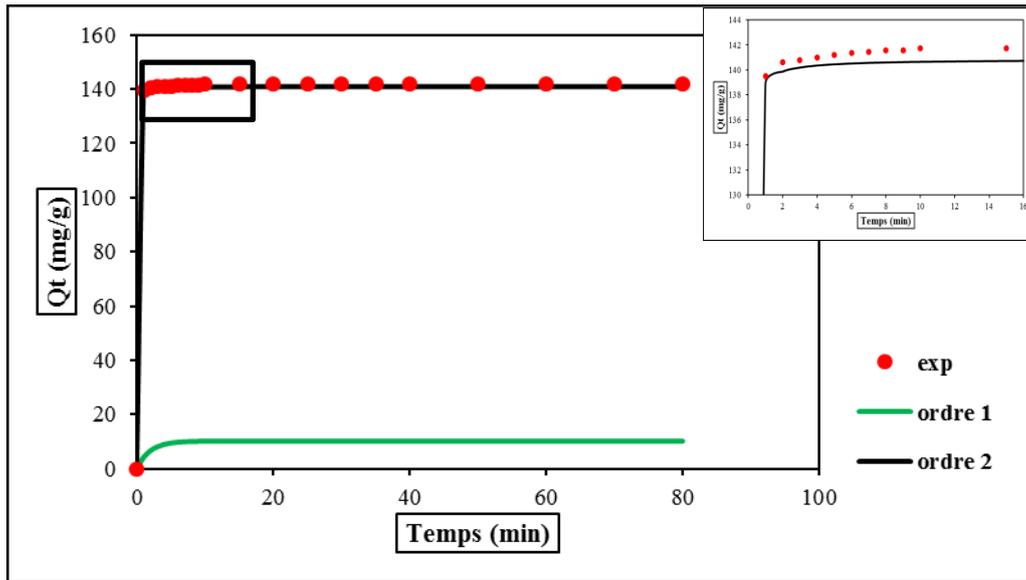


Figure 6.24 : Application des deux modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre pour le Rouge Bezacryl.

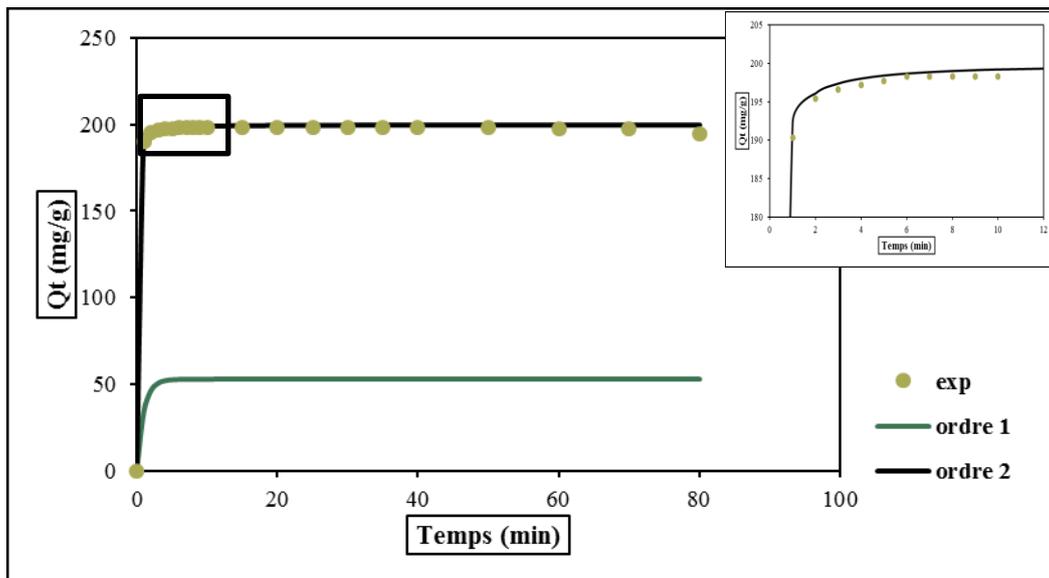


Figure 6.25 : Application des deux modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre pour le Jaune Bezacryl.

Les paramètres cinétiques déterminés à l'aide de la régression non linéaire sont regroupés dans les tableaux 6.7.

Tableau 6.7 : Paramètres cinétiques des deux modèles appliqués (pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre) pour l'adsorption des quatre colorants sur la bentonite naturelle

<i>Pseudo-premier ordre</i>				
<i>Paramètres</i>	<i>BM</i>	<i>BB</i>	<i>RB</i>	<i>JB</i>
<i>Q_e exp (mg.g⁻¹)</i>	99,867	124,788	141,735	198,286
<i>Q_e cal (mg.g⁻¹)</i>	43,022	29,251	10,049	52,683
<i>k₁ (min⁻¹)</i>	1,116	1,332	0,527	1,017
<i>R²</i>	0,8754	0,7593	0,6794	0,8266
<i>Pseudo-second ordre</i>				
<i>Paramètres</i>	<i>BM</i>	<i>BB</i>	<i>RB</i>	<i>JB</i>
<i>Q_e exp (mg.g⁻¹)</i>	99,867	124,788	141,735	198,286
<i>Q_e cal (mg.g⁻¹)</i>	100	125	140,845	200
<i>k₂ (g.mg⁻¹.min⁻¹)</i>	1,000	0,640	0,504	0,125
<i>R²</i>	0,9708	0,9944	0,9757	0,9927

❖ Interprétation des résultats

A partir des résultats obtenus nous constatons que la cinétique d'adsorption des colorants (BM, BB, RB, JB) suit le modèle du pseudo-second ordre. En effet les valeurs de R^2 sont proches de l'unité et les quantités adsorbées à l'équilibre sont proches de celles calculées, ce qui n'est pas le cas pour le modèle du pseudo-premier ordre.

6.6.5 Modélisation des isothermes d'adsorption

a) Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est représenté par la relation suivante:

$$Q_e = \frac{Q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (6.9)$$

Q_m : La quantité d'adsorption maximale en mg.g^{-1} ,

k_L : La constante de Langmuir dépendant de la température et du système adsorbant –adsorbé étudié.

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m k_L} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (6.10)$$

La représentation de $\frac{1}{Q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$ est une droite de pente $\frac{1}{Q_m k_L}$ et d'ordonnée à l'origine est $\frac{1}{Q_m}$.

b) Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire les systèmes hétérogènes. Sa formule empirique est:

$$Q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6.11)$$

Avec :

Q_e : Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg.g⁻¹),

C_e : Concentration du soluté à l'équilibre (mg.L⁻¹),

k_F et n ce sont les constantes caractéristiques du couple adsorbant/adsorbat.

Cette formule a été exploitée sous sa forme linéaire:

$$\ln Q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6.12)$$

La représentation de $\ln Q_e = f(\ln C_e)$ est une droite de pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonnée à l'origine $\ln k_F$

c) Modèle de Redlich-Peterson

Ce modèle est défini par la relation :

$$Q_e = \frac{Q_m k_L C_e}{1 + (k_L C_e)^{n_f}} \quad (6.13)$$

Avec :

Q_m : Capacité d'adsorption maximale de Langmuir en mg.g⁻¹,

k_L : Constante de Langmuir en L.mg⁻¹,

n_f : Coefficient (de type « n » de Freundlich) compris entre 0 et 1.

Cet isotherme peut s'écrire sous la forme :

$$Q_e = \frac{B_1 C_e}{1 + B_2 C_e^{n_f}} \quad (6.14)$$

Avec :

$$B_1 = Q_m k_L$$

$$B_2 = k_L^{n_f}$$

L'équation (6.14) est exploitée sous sa forme linéaire :

$$\ln \left(B_1 \frac{C_e}{Q_e} - 1 \right) = n_f \ln(k_L C_e) \quad (6.15)$$

La représentation de $\ln\left(B_1 \frac{C_e}{Q_e} - 1\right)$ en fonction de $\ln(k_L C_e)$ donne une droite de pente n_f .

❖ Présentations des résultats

Les isothermes d'adsorption ont été établies en opérant dans les conditions opératoires suivantes :

- Volume de la solution colorée: $V = 100 \text{ mL}$,
- Adsorbant : bentonite naturelle,
- Granulométrie de l'adsorbant : $d_p < 80 \mu\text{m}$,
- Masse de l'adsorbant : $m = 0,1 ; 0,08 ; 0,07$ et $0,05 \text{ g}$ pour le BM, BB, RB et le JB respectivement,
- Concentration initiale de l'adsorbant : $C_0 = 100 ; 120 ; 140 ; 160 ; 180 ; 200 ; 250$ et 300 mg.L^{-1} ,
- Température : $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$,
- Vitesse d'agitation : $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$,
- Temps de contact : $t = 30 \text{ min}$.

Après avoir établi les isothermes d'adsorption des quatre colorants, nous avons entrepris d'effectuer une modélisation par trois modèles : Langmuir, Freundlich, et Redlich-Peterson, en tenant compte de l'erreur moyenne qui est estimée à 10% afin de chercher et de confirmer le meilleur modèle qui peut représenter nos points expérimentaux.

Les résultats expérimentaux sont présentés sur les courbes de 6.26 à 6.37 ci-après :

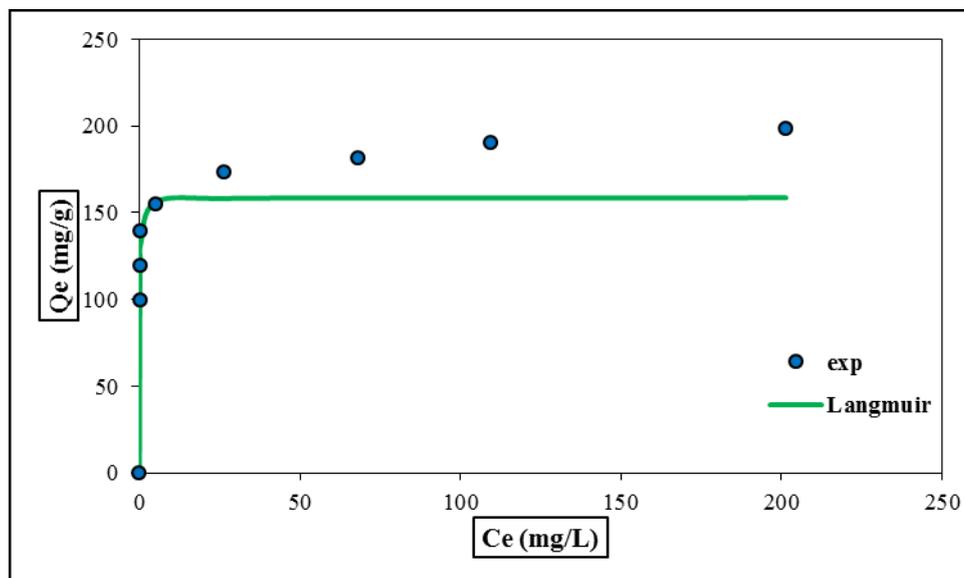


Figure 6.26 : Isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur la bentonite naturelle ($t=30 \text{ min}$; $m=0,1 \text{ g}$; $w=500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V=0,1 \text{ L}$; $T=20^\circ\text{C}$) : application du modèle de Langmuir.

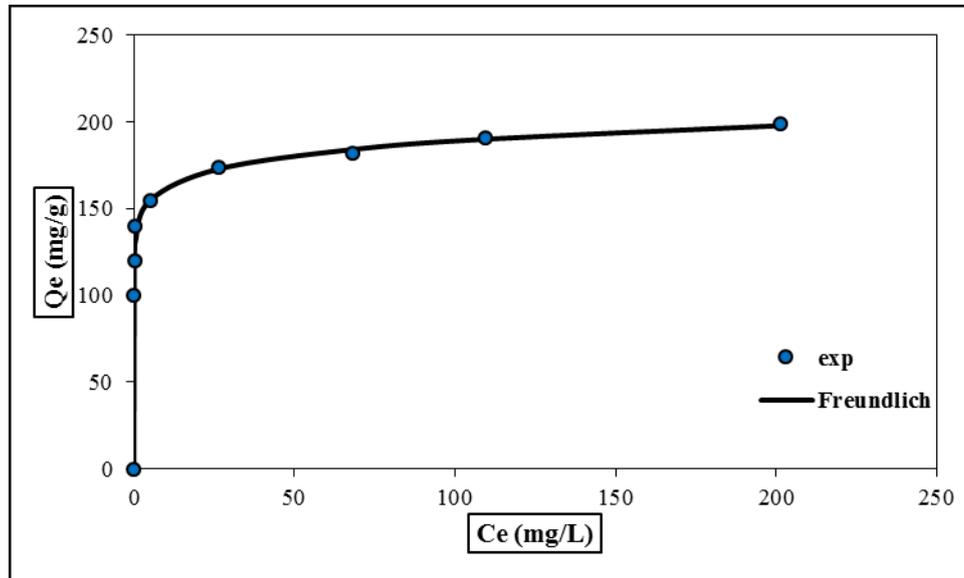


Figure 6.27 : Isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur la bentonite naturelle ($t=30\text{min}$; $m=0,1\text{g}$; $w=500\text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$; $V=0,1\text{ L}$; $T=20^\circ\text{C}$) : application du modèle de Freundlich.

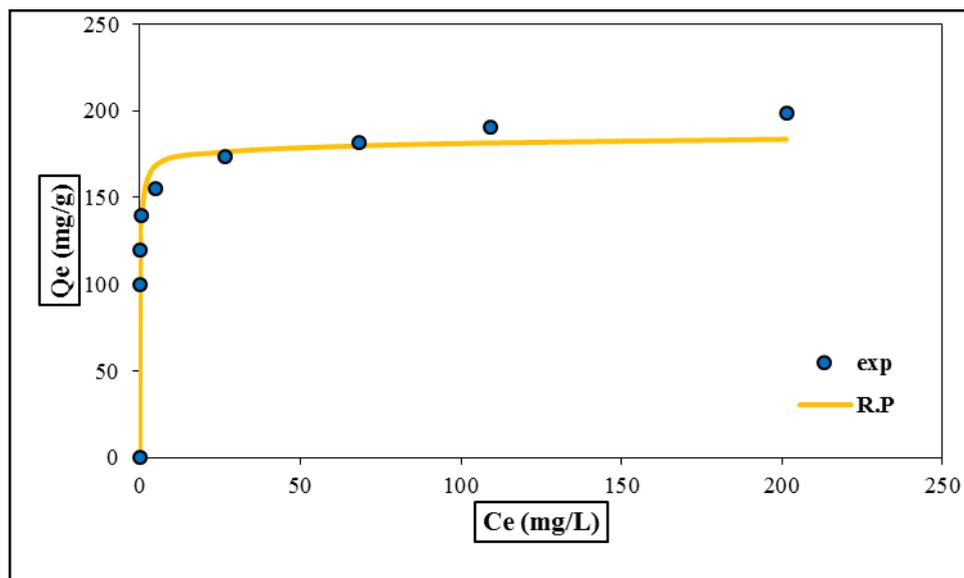


Figure 6.28 : Isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur la bentonite naturelle ($t=30\text{min}$; $m=0,1\text{g}$; $w=500\text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$; $V=0,1\text{ L}$; $T=20^\circ\text{C}$) : application du modèle de Redlich-Peterson.

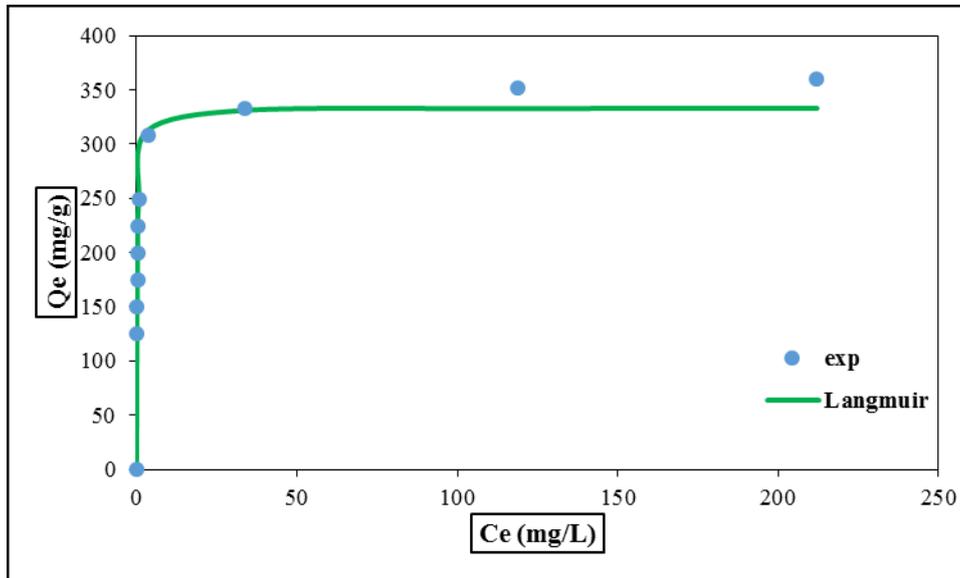


Figure 6.29 : Isotherme d'adsorption de Bleu Bezacryl sur la bentonite naturelle (t=30min ; m=0,08g ; w=500 tr.min⁻¹ ; V= 0,1 L ; T=20°C) : application du modèle de Langmuir.

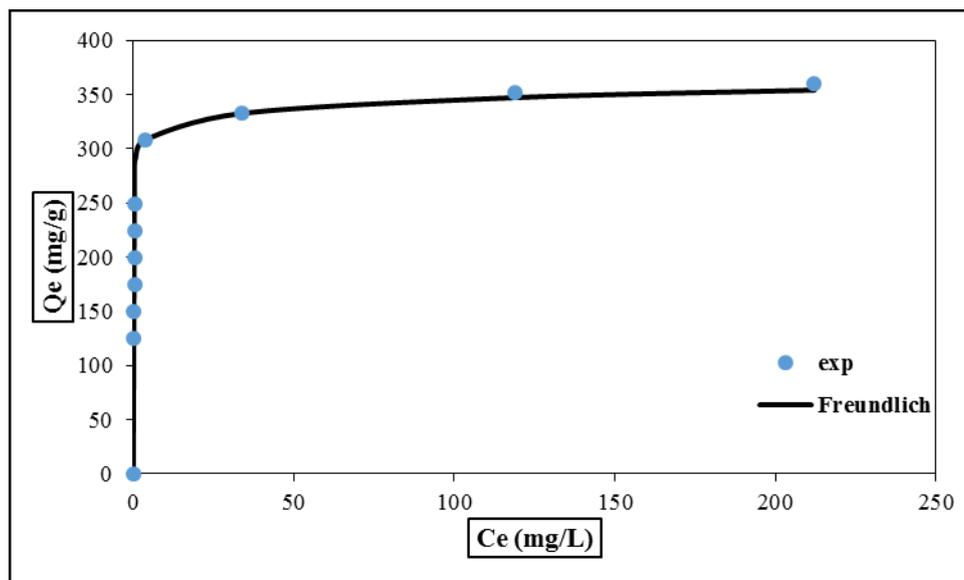


Figure 6.30 : Isotherme d'adsorption de Bleu Bezacryl sur la bentonite naturelle (t=30min ; m=0,08g ; w=500 tr.min⁻¹ ; V= 0,1 L ; T=20°C) : application du modèle de Freundlich.

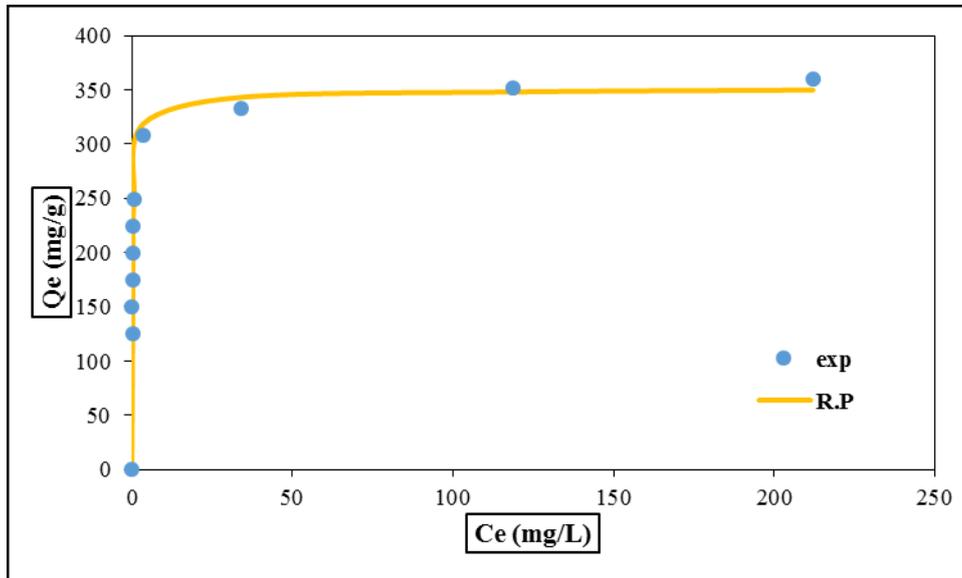


Figure 6.31 : Isotherme d'adsorption de Bleu Bezacryl sur la bentonite naturelle (t=30min ; m=0,08g ; w=500 tr.min⁻¹ ; V= 0,1 L ; T=20°C) : application du modèle de Redlich-Peterson.

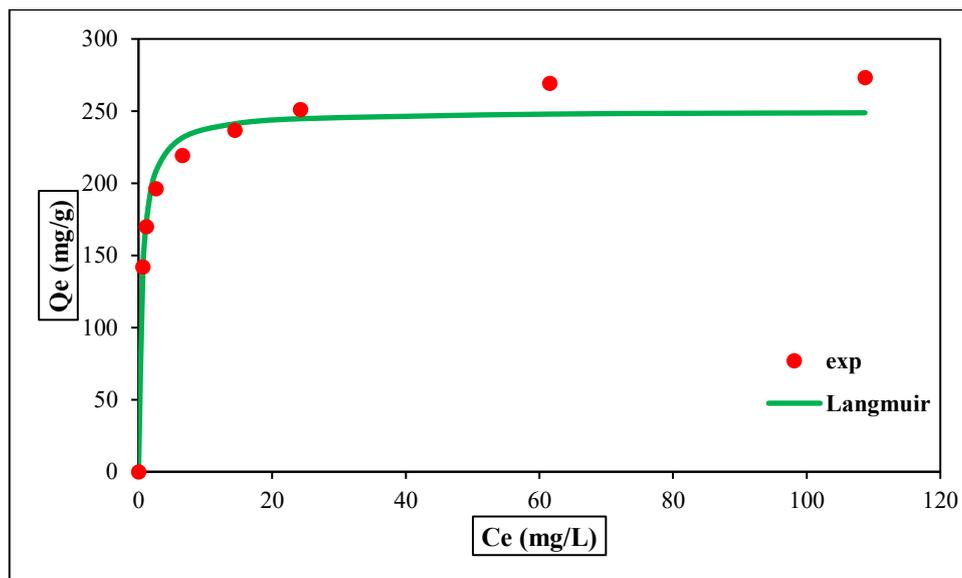


Figure 6.32 : Isotherme d'adsorption de Rouge Bezacryl sur la bentonite naturelle (t=30min ; m=0,07g ; w= 500 tr.min⁻¹ ; V= 0,1 L ; T=20°C) : application du modèle de Langmuir.

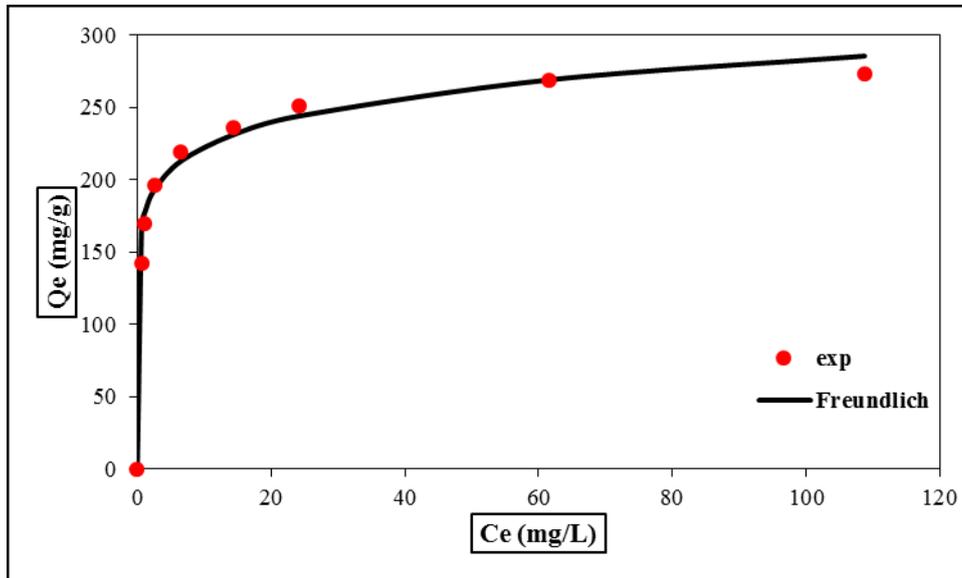


Figure 6.33 : Isotherme d'adsorption de Rouge Bezacryl sur la bentonite naturelle (t=30min ; m=0,07g ; w=500 tr.min⁻¹ ; V= 0,1 L ; T=20°C) : application du modèle de Freundlich.

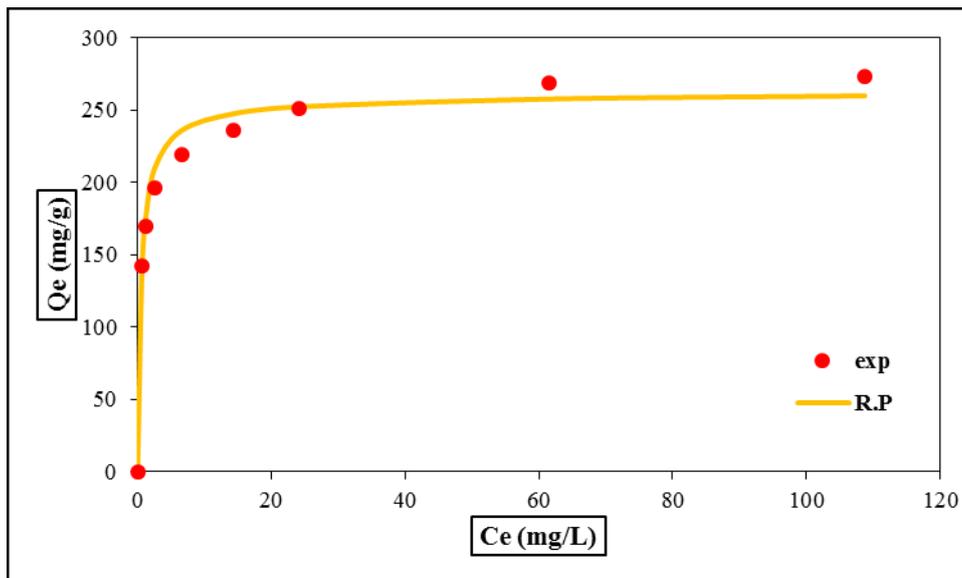


Figure 6.34 : Isotherme d'adsorption de Rouge Bezacryl sur la bentonite naturelle (t=30min ; m=0,07g ; w=500 tr.min⁻¹ ; V= 0,1 L ; T=20°C) : application du modèle de Redlich-Peterson.

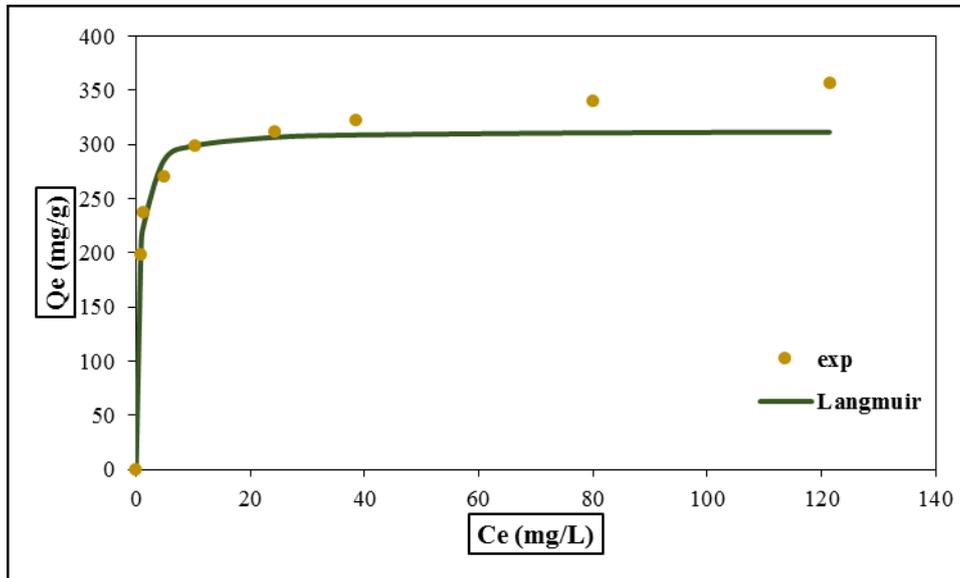


Figure 6.35 : Isotherme d'adsorption de Jaune Bezacryl sur la bentonite naturelle ($t=30\text{min}$; $m=0,05\text{g}$; $w=500\text{ tr.min}^{-1}$; $V= 0,1\text{L}$; $T=20^{\circ}\text{C}$) : application du modèle de Langmuir.

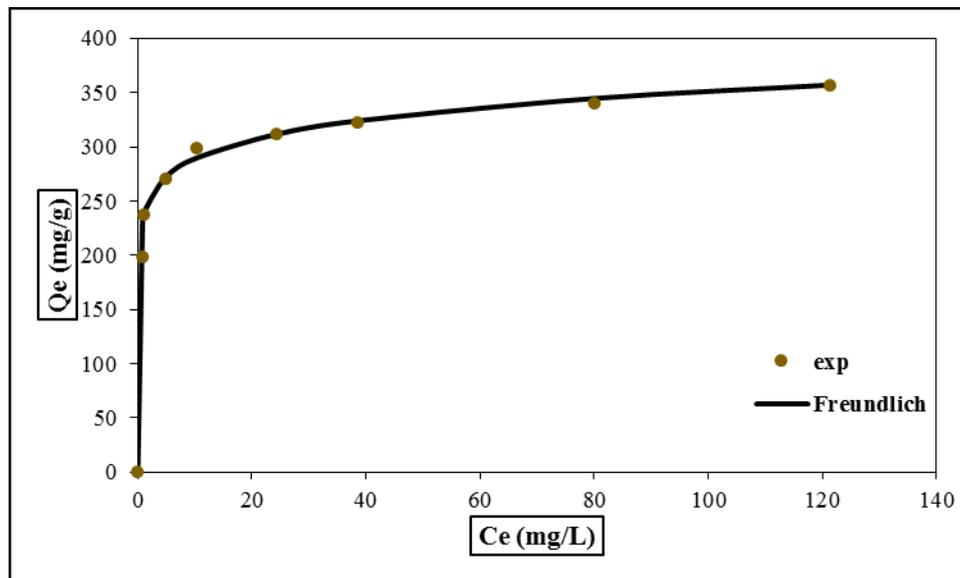


Figure 6.36 : Isotherme d'adsorption de Jaune Bezacryl sur la bentonite naturelle ($t=30\text{min}$; $m=0,05\text{g}$; $w=500\text{ tr.min}^{-1}$; $V= 0,1\text{ L}$; $T=20^{\circ}\text{C}$) : application du modèle de Freundlich.

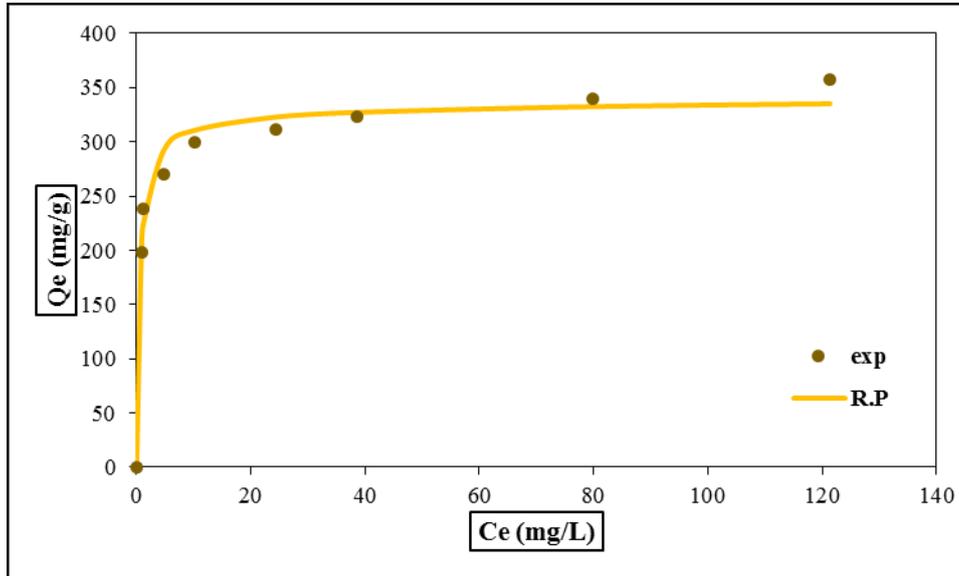


Figure 6.37 : Isotherme d'adsorption de Jaune Bezacryl sur la bentonite naturelle ($t=30\text{min}$; $m=0,05\text{g}$; $w=500\text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$; $V=0,1\text{ L}$; $T=20^\circ\text{C}$) : application du modèle de Redlich-Peterson.

❖ Interprétation des résultats

Nous avons récapitulé l'ensemble des résultats dans les tableaux 6.8, 6.9, 6.10 suivants :

Tableau 6.8 : Paramètres de l'isotherme de Langmuir.

<i>Modèle de Langmuir</i>				
<i>Paramètres</i>	<i>BM</i>	<i>BB</i>	<i>RB</i>	<i>JB</i>
$Q_m\text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1})$	158,730	333,33	250	312,5
k_L	12,600	4,285	1,904	2,133
R^2	0,9809	0,9163	0,9571	0,9450

Tableau 6.9 : Paramètres de l'isotherme de Freundlich.

<i>Modèle de Freundlich</i>				
<i>Paramètres</i>	<i>Bleu de Méthylène</i>	<i>Bleu Bezacryl</i>	<i>Rouge Bezacryl</i>	<i>Jaune Bezacryl</i>
k_F	139,017	295,007	175,090	237,790
$1/n$	0,067	0,034	0,104	0,085
R^2	0,9944	0,9995	0,9640	0,9876

Tableau 6.10 : Paramètres de l'isotherme de Redlich-Peterson.

<i>Modèle de Redlich-Peterson</i>				
<i>Paramètres</i>	<i>BM</i>	<i>BB</i>	<i>RB</i>	<i>JB</i>
B₁	2000,00	1428,58	476,19	666,66
B₂	12,01	4,24	1,89	2,11
n_f	0,9814	0,9927	0,9917	0,9867
R²	0,9995	0,9999	0,9990	0,9989

Quelque soit le colorant utilisé, la valeur du coefficient de corrélation R^2 de linéarisation du modèle de Redlich-Peterson reste toujours la plus élevée et celle du modèle de Langmuir la plus faible.

La courbe représentant l'isotherme de Freundlich est celle qui se rapproche le plus des points expérimentaux.

Bien que l'isotherme de Redlich-Peterson donne le meilleur coefficient de corrélation R^2 , l'allure de cette isotherme présente certaines déviations par rapport à la courbe expérimentale.

Compte tenu des résultats obtenus, le modèle de Freundlich est celui qui représente le mieux les isothermes d'adsorption des colorants étudiés.

L'isotherme de Langmuir n'est pas appropriée pour décrire nos données expérimentales. Cela pourrait être une conséquence du fait que cet isotherme est basé sur des hypothèses qui ne sont pas toujours vérifiées (Ce modèle ne prend en compte ni les empilements moléculaires ni les modifications d'énergie d'interaction avec le taux de recouvrement), en particulier l'hypothèse de formation d'une monocouche à la surface de l'adsorbant et l'homogénéité énergétique des sites d'adsorption ne sont pas toujours vraie (Worch, 2012).

6.6.6 Influence de la température

La température est un paramètre qui joue un rôle important dans le processus d'adsorption.

Elle présente deux effets :

- Elle permet d'augmenter la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores des particules de l'adsorbant en diminuant la viscosité de la solution.
- Elle permet également d'augmenter la solubilité de l'adsorbat.

Pour étudier l'influence de ce paramètre sur le processus d'adsorption, des expériences ont été réalisées à différente température (10, 20 et 25°C). Les conditions opératoires appliquées sont :

- Volume de la solution colorée : $V = 100$ mL,
- Adsorbant : bentonite naturelle,
- Granulométrie de l'adsorbant : $dp < 80$ μm ,
- Masse de l'adsorbant : $m = 0,1$; $0,08$; $0,07$ et $0,05$ g pour le BM, BB, RB et le JB respectivement,

- Concentration initiale de l'adsorbat : $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$,
- Température : $T = 10, 20, 25 \text{ }^\circ\text{C}$,
- Vitesse d'agitation : $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$,
- Temps de contact : $t = 30 \text{ min}$.

Les résultats expérimentaux qui décrivent l'influence de la variation de la température sur le phénomène d'adsorption sont regroupés sur le tableau 6.11 suivant :

Tableau 6.11 : Influence de la température sur la quantité adsorbée et sur l'efficacité de l'adsorption.

<i>Bleu de Méthylène</i>			
<i>T (°C)</i>	10	20	25
<i>Q_e (mg.g⁻¹)</i>	99,92	99,87	99,84
<i>Efficacité(%)</i>	99,92	99,87	99,84
<i>Bleu Bezacryl</i>			
<i>T (°C)</i>	10	20	25
<i>Q_e (mg.g⁻¹)</i>	124,64	124,46	124,28
<i>Efficacité(%)</i>	99,71	99,57	99,43
<i>Rouge Bezacryl</i>			
<i>T (°C)</i>	10	20	25
<i>Q_e (mg.g⁻¹)</i>	142,11	141,73	141,55
<i>Efficacité(%)</i>	99,48	99,21	99,08
<i>Jaune Bezacryl</i>			
<i>T (°C)</i>	10	20	25
<i>Q_e (mg.g⁻¹)</i>	198,86	198,29	197,71
<i>Efficacité(%)</i>	99,42	99,14	98,85

Le tableau 6.11 montre une légère diminution de l'efficacité avec l'augmentation de la température. Ce qui est en accord avec la théorie, en effet une élévation de la température défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption.

Les paramètres thermodynamiques : enthalpie standard (ΔH°), entropie standard (ΔS°) et enthalpie libre (ΔG°) ont été déterminés en utilisant les équations suivantes :

$$k_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (6.16)$$

$$\ln k_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} \quad (6.17)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_d \quad (6.18)$$

Avec :

k_d : Constante de distribution,

Q_e : Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}),

C_e : Concentration du soluté à l'équilibre (mg.L^{-1}),

R : Constante des gaz parfaits ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$),

T : Température absolue (K).

L'évolution de $\ln k_d$ en fonction de $1/T$ (figure 6.38) nous permet de déduire les grandeurs thermodynamiques relatives aux systèmes adsorbant/adsorbat étudiés :

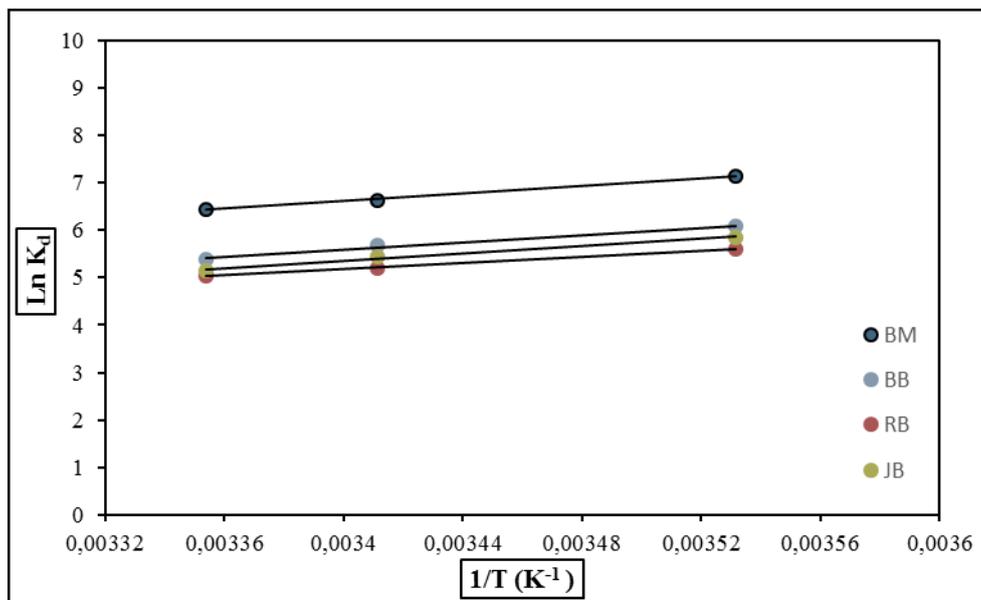


Figure 6.38 : Effet de la température sur l'adsorption des quatre colorants par la bentonite naturelle ($C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $t = 30 \text{ min}$; $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V = 0,1 \text{ L}$).

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 6.12 suivant :

Tableau 6.12 : Propriétés thermodynamiques de l'adsorption des colorants sur bentonite.

	<i>Bleu de Méthylène</i>			<i>Bleu Bezacryl</i>			<i>Rouge Bezacryl</i>			<i>Jaune Bezacryl</i>		
ΔS^0 (J.mol^{-1})	- 56,95			- 61,92			- 47,57			- 64,26		
ΔH^0 (kJ.mol^{-1})	- 32,91			- 31,87			- 26,65			- 32,00		
T (K)	283	293	298	283	293	298	283	293	298	283	293	298
ΔG^0 (J.mol^{-1})	-16791	-16139	-15962	-14302	-13816	-13335	-13183	-12654	-12485	-13770	-13262	-12768

- La valeur négative de l'énergie libre de Gibbs indique que le processus d'adsorption des colorants est thermodynamiquement possible.
- La valeur négative de ΔH^0 indique que le processus d'adsorption est exothermique donc l'augmentation de la température défavorise l'adsorption.
- Les valeurs négatives de l'entropie, reflètent que le processus d'adsorption des colorants est isentropique.
- Les valeurs des enthalpies obtenues sont toutes inférieures à 40 kJ.mol^{-1} ce qui confirme que l'adsorption des colorants sur la bentonite est de nature physique.

6.6.7 Influence du pH sur l'absorption

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme de l'adsorption. Dans ce qui suit, nous avons étudié l'efficacité de l'adsorption des quatre colorants en faisant varier le pH entre 2 à 12 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (0,1M) ou d'une solution de soude NaOH (0,1M) selon le pH voulu.

Les conditions opératoires appliquées sont :

- Volume de la solution colorée : $V = 100 \text{ mL}$,
- Adsorbant : bentonite naturelle,
- Granulométrie de l'adsorbant : $d_p < 80 \mu\text{m}$,
- Masse de l'adsorbant : $m = 0,1 ; 0,08 ; 0,07$ et $0,05\text{g}$ pour le BM, BB, RB et le JB respectivement,
- Concentration initiale de l'adsorbat : $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$,
- Température : $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$,
- pH : 2 à 12,
- Vitesse d'agitation : $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$,
- Temps de contact : $t = 30 \text{ min}$.

Les pH des solutions mères du BM, BB, RB et JB sont respectivement de 5,62 ; 5,56 ; 5,04 et 5,23.

Les résultats obtenus lors de ces essais, sont présentés sur les tableaux 6.13 à 6.16 et sur les figures 6.39 à 6.42 suivants :

Tableau 6.13 : Effet du pH sur l'adsorption de Bleu de Méthylène par la bentonite naturelle.

pH	1,86	3,04	5,62	6,5	8,6	10,6	12,03
$Q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	99,735	99,867	99,867	99,867	99,867	99,867	99,735

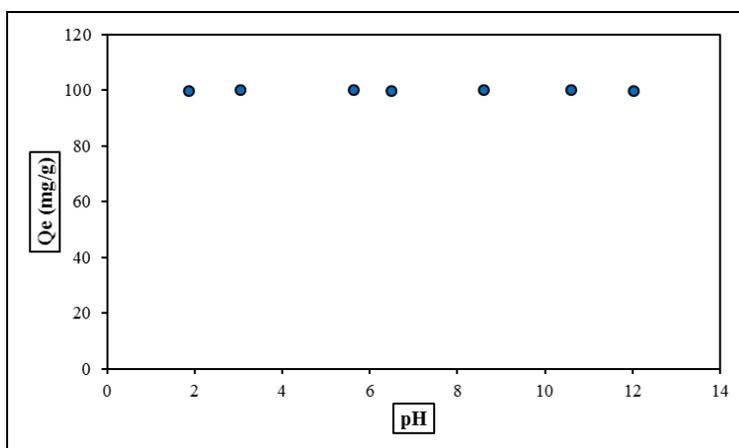


Figure 6.39 : Effet du pH sur l'adsorption de Bleu de Méthylène par la bentonite naturelle ($C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $m = 0,1\text{g}$; $T = 20^\circ\text{C}$; $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V = 0,1\text{L}$).

Tableau 6.14 : Effet du pH sur l'adsorption de Bleu Bezacryl par la bentonite naturelle

pH	2,4	3,64	5,56	6,4	8,67	10,74	11,8
Qe (mg.g ⁻¹)	124,58	124,79	124,79	124,79	124,79	124,58	124,15

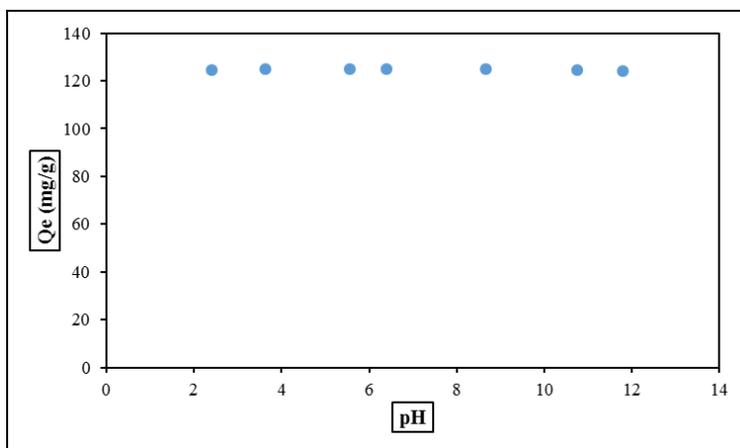


Figure 6.40 : Effet du pH sur l'adsorption de Bleu Bezacryl par la bentonite naturelle (C₀ =100 mg.L⁻¹ ; m=0,08g ; T=20°C ; w=500 tr.min⁻¹ ; V=0,1L).

Tableau 6.15 : Effet du pH sur l'adsorption de Rouge Bezacryl par la bentonite naturelle

pH	2,63	3,43	5,04	6,25	7,5	9,44	10,85
Qe (mg.g ⁻¹)	141,55	141,73	141,73	141,92	142,1	141,92	141,17

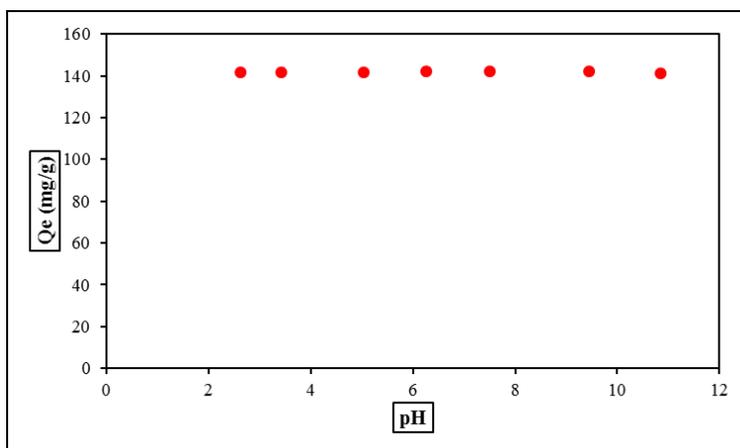


Figure 6.41 : Effet du pH sur l'adsorption de Rouge Bezacryl par la bentonite naturelle (C₀ =100 mg.L⁻¹ ; m=0,07g ; T=20°C ; w=500 tr.min⁻¹ ; V=0,1L).

Tableau 6.16 : Effet du pH sur l'adsorption de Jaune Bezacryl par la bentonite naturelle

pH	2,48	3,43	5,23	6,78	8,22	9,13	11,31
Qe (mg.g⁻¹)	197,72	198,29	198,29	198,85	198,85	198,85	199,43

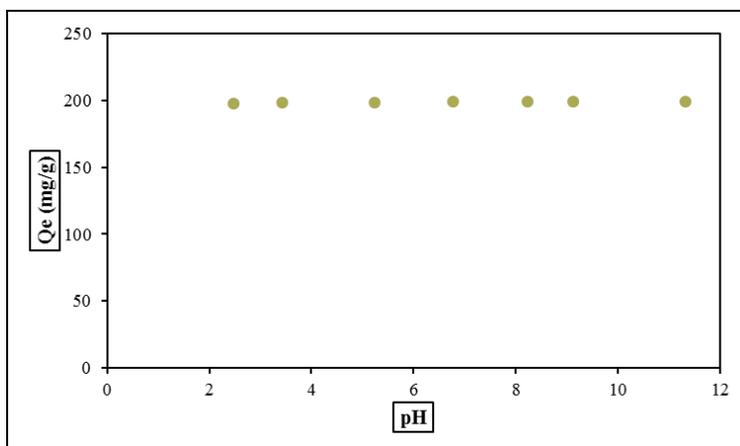


Figure 6.42 : Effet du pH sur l'adsorption de Jaune Bezacryl par la bentonite naturelle
($C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $m = 0,05 \text{ g}$; $T = 20^\circ\text{C}$; $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V = 100 \text{ mL}$)

Les résultats obtenus montrent que la variation des quantités adsorbées des colorants BM, BB, RB et JB est relativement faible. La décoloration est donc peu influencée par la variation du pH.

Conclusion générale

Cette présente étude avait pour objectif principale l'application de l'argile naturelle et activée dans l'adsorption de certains colorants cationiques susceptible d'être présents dans les eaux teinturières.

En premier lieu, une synthèse bibliographique a permis de prendre connaissance de la structure poreuse de la bentonite et de son pouvoir adsorbant dû à sa grande surface spécifique, ainsi que des caractéristiques des différents types de colorants.

La partie expérimentale a commencé par la caractérisation physico-chimique et structurale des deux bentonites utilisées. Les résultats obtenus montrent que :

- La basicité de la bentonite naturelle (pH=9,92) est due certainement à une forte teneur en sels alcalins et alcalino-terreux.
- La modification structurale de la bentonite par NaCl a provoqué une diminution dans les valeurs des propriétés suivantes: la masse volumique et le pH.
- Par contre, les valeurs des autres paramètres tels que la porosité, l'indice d'absorption, le taux d'humidité et la colloïdalité ont augmenté après traitement par NaCl.
- Ces modifications sont dues à l'échange cationique qui a lieu entre les cations Mg^{2+} et Ca^{2+} et le cation Na^+ .
- L'analyse de la composition chimique par spectroscopie d'émission optique et infra-rouge ont montré que le constituant prédominant dans la bentonite de Maghnia est bien la montmorillonite.

Par la suite, les essais d'adsorption effectués sur des solutions de concentration initiale de 100 mg.L^{-1} ont permis d'évaluer l'influence de cinq paramètres sur le pouvoir décolorant de la bentonite, notamment la masse d'adsorbant, la concentration initiale de l'adsorbat, le temps de contact, la température et le pH. Ces essais ont eu pour objectif d'établir les lois d'équilibre par le tracé des isothermes et des cinétiques d'adsorption.

L'étude de l'adsorption des colorants sur la bentonite a mis en relief les points suivants:

- Pour une même masse, le taux d'élimination des quatre colorants sur la bentonite naturelle est de l'ordre de 99%, alors qu'il n'est que de 80 % dans le cas de la bentonite modifiée par NaCl. Ce résultat nous a conduits à faire le choix de travailler uniquement avec la bentonite naturelle dans la suite des travaux.
- La cinétique d'adsorption est de nature rapide, l'équilibre est atteint au bout de 10 min d'agitation et ceci avec une masse de 0,1 ; 0,08 ; 0,07 et 0,05 g en bentonite pour l'adsorption des quatre colorants (BM, BB, RB et JB) respectivement dans 100 mL de colorante.
- Le modèle de pseudo-second ordre est le plus adapté pour décrire les cinétiques d'adsorption et ce, pour les quatre colorants utilisés.
- Les isothermes d'adsorption des quatre colorants sont décrites de manière adéquate par le modèle de Freundlich.
- L'étude de l'effet de la température sur l'adsorption des colorants par la bentonite, montre que le taux d'élimination diminue lorsque la température augmente. Le calcul

des paramètres thermodynamiques montre que l'adsorption est spontanée et exothermique.

- L'interaction entre la bentonite et les colorants est de nature physique, ce résultat est confirmé par les faibles valeurs de la chaleur d'adsorption.
- Le taux d'élimination des colorants est peu influencé par la variation du pH.

Cette étude a donc permis de déterminer les capacités d'adsorption de quelques colorants cationiques utilisés dans l'industrie textile sur deux types de bentonite (naturelle et modifiée par NaCl). Les résultats obtenus à l'échelle laboratoire nous paraissent tout à fait satisfaisants, il serait intéressant de réaliser des essais pour une application à l'échelle pilote.

Références bibliographiques

Bibliographie

-A-

Adriano, D. *Trace elements in the terrestrial environment, edition springer. 796 p New-York . 2001.*

-B-

Badot, P.-M., & Crini, G. *Sorption processes and pollution : Conventional and non conventional sorbents for pollutant removal from wastewaters. edition Presses Universitaires de Franche-Comté, 498p, Besancon 2011.*

Ben Mansour, H., Boughzala, O., Dridi, D., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. *Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. Revue des sciences de l'eau.vol 24, pp 209-238. 2011.*

Benchabane, Adel. *Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles polymères. HAL. [En ligne]. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00304350>. 2008.*

Bensmaili, A ; Yeddou, N. *Kinetec model for the sorption dye from aqueous solution by clay-wood sawdust mixture. desalination, vol 185, issu 1-3, pp. 499-508. 2005.*

Borcard, B. 2006. *L'homme dans la biosphère. Thèse de doctorant, Université de Montréal, Canada : Département des Sciences Biologiques, 2006.*

Boualla N., Saad F. H., Hadj Hassan B., Derrich Z. et Benzian . *Cinétique d'élimination du colorant bleu de méthylène par une boue activée, N ° 120305, ISSN 2111-4706. 2012.*

Broadbent, Arthur D. *Basic Principles of Textile Coloration. Canada : Society of Dyers and Colourists, 578 p. 2001.*

Brossard, I. *Technologie des Textiles.colection : technique et ingénierie Edition Dunod, Paris, 306 p. 1997.*

-C-

Caillère, S., Hénin, S. et Rautureau, M. *Minéralogie des argiles edition Masson et cie. Paris : 210p. 1963.*

Canizares, P. *the role of sodium montmorillonite on bonded zeolite-type catalysts. applied clay science 16. pp. 273-287. 2000.*

Capon, M., Valette, C. et Courilleau, V. *Chimie des couleurs et des odeurs. s.l. : Edition. Cultures et Techniques, Nants, 50p. 1999.*

Carretero, M. *Clay minerals and their beneficial effects on human health. Apllied clay science 21. pp. 155-165. 2002.*

Cenens, J. et Schoonheydt, R. A. *Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite b, and barasym in aqueous suspension.* Clays and Clay Minerals 36. pp 214-224 . 1988.

Chetioui, Souheyla. *Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse magister.* Université Mentouri Constantine. pp. 5-11. 2010.

Chitour, C.E. *Physico-chimie des surfaces, OPU.* Alger : 490 p, 1992.

Chitour, C. E. , *Physico-chimie des Surfaces: l'adsorption gaz-solide et liquide-solide Tome 2, 2ème édition, OPU. 490 p, Alger, 2004.*

Crini, G. et P.M., Badot. *Adsorption Processes and Pollution: Conventional and Non Conventional Adsorbents for Pollutant Removal from Wastewaters.* Presses Universitaires de Franche-Comté. 493 p. Besançon 2010.

-D-

Decarreau, A. *Structures, propriétés et applications.* edition Matériaux argileux, Société Francaise de minéralogie et de cristallographie Paris, 555 p. 1990.

Demirbas, A. *Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions, J Hazard Mater, vol 167.* pp 1-9. 2009.

Derafa, G. *Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques* Magister. Université Ferhat Abbas 197 p, Sétif 2014.

Deribere, M. et Esme, A. *La bentonite/ Les argiles colloïdales et leurs emplois .* [éd.] Ed. Dunod. 1941.

Donzé, J-J. *Colorants textiles.* [éd.] ADSOL (Association pour la détermination de la solidité des teintures et impressions sur textiles. Edition: Techniques de l'Ingénieur, ref K 350 V1, 2014.

-E-

Encarta, Microsoft ®. *Microsoft ® Encarta ® 2009.* © 1993-2008 Microsoft Corporation.

-F-

FLANDRIN-Bletty, M. *Technologie et Chimie des Textiles.* Edition Eyrolles, 263 p, paris 1976.

-G-

Gaujous, D. *La pollution des milieux aquatiques.* aide-mémoire, édition lavoisier Paris, p 224, 1995.

Goethe. *La théorie des lumières.* édition traides paris 1810.

-H-

Haddoum, S. *Elaboration de catalyseurs à base de matières premières locales pour la production d'essences à haut indice d'octane.* Thèse de doctorat. ENP. p220, 2016.

Hafsi, A. *Théorie de la double couche et gonflement des argiles non saturées.* Mechanics of swelling, Rhodos. Greece : Euromech colloquium N°209 . pp 23-27. 1993.

Ho, Y.S. et McKay, G. pseudo -seconde order model for Sorption processes. *Process. Biochem.* vol 34, Issue 5, pp 451-465, 1999.

Holtz, W. G et Gibbs, H.J. *Introduction à la géotechnique, édition Tec et Doc- Lavoisier, Paris .p 808,* 1991.

-J-

Joliff, Jean et Claude, Le. *L'observatoire des cosmétiques, Silicium et beauté 4 : Argiles et colloïdes fonctionnels..* 2015.

<http://www.observatoiredescosmetiques.com/pro/actualite/ingredients/silicium-et-beaute-4%C2%A0-argiles-et-colloides-fonctionnels-3346>.

Jouenne, C.A. *Traité de céramiques et matériaux minéraux. Edition Septima ,657p.* Paris 2001.

-K-

K. Dutta, S.Mukhopadhyaya, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri. Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction, *Jornal of hazardous materials*, 84, pp. 57– 71. 2001

Kahr, G. et Madsen, F.T. *Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption.* *Applied clay Science*, V 9, pp327-336, 1955.

Koller, E. *Traitement des pollutions industrielles.Eau, Air, Déchets, Sols, Boues.* Edition Dunod, pp 576, 2009.

-L-

Lowe, A. *Guide des solutions d'assainissement.gestion intégrée des zones cotière : Programme d'Assainissement du Littoral de l'Atlantique (PALA),* p 347, 2014.

-M-

Ma, Y et al, *Infrared investigation of organo-montmorillonites prepared from different surfactants.* *Spectrochimica acta, partie A: Molecular and biomoléculaire spectrocopy*, pp. 122-129. 2010.

Manahan, S. E. *Environmental Science and Technology,* by CRC Press LLC, 628 p, 1997.

Mohd, Rafatullaha, O.Sulaimana, R. Hashima, A.Ahmad. *Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents:* *Journal of Hazardous Materials.* pp. 177, 70–80 . 2010

-N-

Narayanan, G. *Alumina pillared montmorillonite: characterization and catalysis of toluene benzylation and aniline ethylation.* *Applied catalysis A:General* 193. pp. 17-27. 2000.

-O-

Oliver J, H., Hyunook, K., & Pen-Ch Chiang. Decolorization of waste water. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, pp. 449-505.1999

Organic dyes & pigments. *Matrix of Industrial Process Indicators*. [consulté : 23 05 2017.] http://wiki.zero-emissions.at/index.php?title=Organic_dyes_%26_pigments.2001

Ovcharenko, F.D. *propriétés hydrophiles des argiles et minéraux argileux*. 1961.

Ozcan, A. *Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19*. s.l. : Journal of Hazardous Materials, pp. 173–179. 2007.

-R-

R. Beer, M. Baumann, A. Kielbassa. *Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue*. edition elanarian p230, 2006.

Reguardati, S. De et Barthe, W. *Les colorants organiques utilisés en teinture aspect physico-chimique*. s.l. : Académie Paris, 2012.

Rodrigues, M.G.F. *Physical and Catalytic Characterization of Smectites from Boa-Vista, Paraíba*, . Brazil, Ceramica, 49 . pp. 146-150. 2003.

Rondeleux, Chloé. Algérie : le turc Taypa va construire huit usines de textile. *Jeune Afrique*. [En ligne]. [Consulté : 29 05 2017.] <http://www.jeuneafrique.com/262626/economie/algerie-le-turc-taypa-va-construire-huit-usines-de-textile/>.

Ruthven, D. *Principles of adsorption and adsorption processes*. Edition: John Wiley & Sons. p464, 1984.

-S-

Sakr, A. Sennaoui, M. Elouardi, M. Tamimi, A. Assabbane. *adsorption study of methylene blue on biomaterial using cactus*. Laboratoire de Chimie Physique. s.l. : Université Ibn Zohr. journal of materials and environment science, pp 397-406, 2015.

Srasra, E. *Surface properties of an activated bentonite discoloration of rapeseed oils*, *Applied clay science*. pp. 411-421. 1989.

-T-

T. Rager, A. Geoffroy, R. Hilfikera, John M. D. Storeyb. *The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates*. Phys Chem vol 14. pp. 14, 8074–8082 . 2012.

Taylor, J.S. et Jacobs, E.P. *Water treatment membrane processes*. edition M C Graw Hill, p 1-70 New York, : 1996.

TEXALG. *TEXALG*. [En ligne] <http://texalg-dz.weebly.com/presentation.html>.

Tien, C. *Adsorption Calculations Modeling*. edition Butterworth-heinemann. Boston. p.244.1994.

-U-

Uddin, T., Islam, A. et Mahmud, S. Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *J Hazard Mater.* vol 164, pp 53–60.2009.

-W-

Welham, A. *The theory of dyeing (and the secret of life): Dyers Colour.* pp. 116,140-143.2000.

Willmott, N., Gutherie, J., & Nelson, G. *The biotechnology approach to colour removal, Dyers Colour.* Journal Society.1998.

Wilson., T. M. On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin. 19, 647-670. 1907.

Worch, E. *Adsorption technology in water treatment.* Germany: Library of Congress Cataloging-in-Publication Dat,335 pp, 2012.

Annexe

Référence. BB.

- https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Basic_blue_41#section=Top
- <http://www.worlddyevariety.com/basic-dyes/basic-blue-41.html>
- [https://www.cht.com/cht/medien.nsf/gfx/med_ASAN-9QYLDF_55C8F2/\\$file/Farbkarte_BEZACRYL_fr.pdf](https://www.cht.com/cht/medien.nsf/gfx/med_ASAN-9QYLDF_55C8F2/$file/Farbkarte_BEZACRYL_fr.pdf)

Référence. RB.

- <https://bestchem.hu/bestchem/en/surplus/product/6036>
- <http://www.worlddyevariety.com/basic-dyes/basic-red-46.html>
- [https://www.cht.com/cht/medien.nsf/gfx/med_ASAN-9QYLDF_55C8F2/\\$file/Farbkarte_BEZACRYL_fr.pdf](https://www.cht.com/cht/medien.nsf/gfx/med_ASAN-9QYLDF_55C8F2/$file/Farbkarte_BEZACRYL_fr.pdf)

Référence. JB.

- <https://bestchem.hu/bestchem/en/chemicals/dyes-pigments/item/BY28>
- <http://www.worlddyevariety.com/basic-dyes/basic-yellow-28.html>
- https://www.jmaterenviromsci.com/Document/vol5/vol5_NS2/13-JMES-S2-Jaafar.pdf
- [https://www.cht.com/cht/medien.nsf/gfx/med_ASAN-9QYLDF_55C8F2/\\$file/Farbkarte_BEZACRYL_fr.pdf](https://www.cht.com/cht/medien.nsf/gfx/med_ASAN-9QYLDF_55C8F2/$file/Farbkarte_BEZACRYL_fr.pdf)