

وزارة التعليم العالي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

lex

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

Décoloration D'une Eau Contenant
le Bleu de Méthylène, le Bleu Marine
Maxilon FRL le Rouge Astrazon
GTLN à l'aide D'une Terre Décolorante

Proposé par :

M^{me}F. MEZIANI

Etudié par :

M^{lle}L. YACEF

Dirigé par :

M^{me}F. MEZIANI

PROMOTION : Juin 1990

PROJET DE FIN D'ETUDE

Soutenu le 25 juin 1990

Devant

les membres du jury

Président : - M^{me} F. MOHELLEBI : chargé de cours à l'E.N.P

Examineurs : - M^r A. BENJAMA : chargé de cours à l'E.N.P

- M^{me} F. YAGOURB : maître assistante à l'E.N.P

Promoteur : - M^{me} F. MEZIANI : maître assistante à l'E.N.P

Inité : - M^r S. OULD ALI : chef de département
traitement à l'E.N.O.F

Ministère de l'enseignement supérieur

Ecole nationale polytechnique المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات

Département : GENIE CHIMIQUE

مصحة

Promoteur : M^{me} MEZIANI

موجه

Elève ingénieur : YACEF LEILA

تلميذ مهندس

الموضوع: تنقية الماء المشتملة على أزرق الميثيلان، أزرق مكسيلون FRL أو أحمر أسترازون GTLN بواسطة إحدى أنواع الأتربة الممتصة للألوان.
الملخص: نظراً لأهمية الخصائص الفيزيوكيميائية وقدررة الامتصاص للنترونيت فنحن عليكم من خلال هذا البحث طريقة لتنقية الماء من المواد الملونة المستعملت خصوها في صناعة الأنسجة في المؤسسة الوطنية بباب الزور بواسطة إحدى أنواع النترونيت الجزائرية في حالتها الطبيعية، منشطة حرارياً أو منشطة كيميائياً بواسطة الحوامض.
لنظراً من هذه الدراسة نستنتج أحسن طريقة للتنشيط وكذلك العوامل المثالية التي تسمح لنا بالحصول على التنقية المثالية للحما الملون

Sujet : Décoloration d'une eau contenant le bleu de méthylène, le bleu maxilon F.R.L. et le rouge astrazon GTLN à l'aide d'une terre décolorante.

RESUMÉ : Vu l'importance des propriétés physico-chimique et la capacité d'adsorption des bentonites, nous nous proposons d'étudier la décoloration d'une eau contenant des colorants utilisés dans l'industrie textile à la sonitex de Bab-Ezzouar, à l'aide d'une des bentonites algériennes, à l'état naturel, activée par chauffage et par acide.

À partir de cette étude, nous déterminons le meilleur mode d'activation ainsi que les paramètres optimaux qui permettent une décoloration optimale.

SUBJECT : DECOLORATION OF A WATER CONTAINING, METHYLENE BLEUE, MAXILON F.R.L. MAYY- BLEUE AND GTLN ASTRAZON RED WITH THE HELP OF DISCOLOURING EARTH.

ABSTRACT : BECAUSE OF THE IMPORTANT CHEMICAL, PHYSICAL PROPERTIES AND THE ADSORPTION CAPACITY OF BENTONIES, WE ARE GOING TO STUDY DISCOLOURATION OF A WATER CONTAINING COLOURING USED IN TEXTILE INDUSTRIE SONITEX OF BAB EZZOUAR, WITH THE HELP OF ONE OF THE ALGERIAN BENTONIES IN NATUREL STATE, ACTIVATED BY HEATING AND BY ACID.

FROM THIS STUDY, WE DETERMINE THE BEST WAY OF ACTIVATION AND SO THE OPTIMUM PARAMETERS WHICH ALLOW OPTIMAL DISCOLOURATION.

A la mémoire de mon père

A ma mère

A mon frère et mes sœurs

A ma belle - sœur

A Ikram.

REMERCIEMENTS

Je tiens, à exprimer mes très vifs et sincères remerciements à Madame F. MEZIANI, maître assistante à l'école nationale polytechnique (E.N.P) pour avoir proposé et suivi ce travail et pour les précieux conseils qu'elle m'a apportés tout au long de cette étude.

Mes remerciements vont en outre, à l'adresse du président et des membres du jury, lesquels ont bien voulu m'honorer de leur présence de vue de juger ce modeste projet de fin d'étude.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance respectueuse à Monsieur A. MELLAH, responsable du laboratoire d'analyse au Haut Commissariat à la Recherche (H.C.R) pour son aide et pour les précieux conseils.

Que Monsieur S. OULD ALI, chef de département traitement à l'entreprise nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles (E.N.O.F), soit remercié pour son aide et pour l'honneur qu'il nous fait d'avoir accepté notre invitation.

Sans omettre de remercier M^{elle} L. MEDDOUR pour son aide et pour son soutien moral.

Enfin que tous ceux qui m'ont aidé et encouragé trouvent ici un témoignage de ma reconnaissance.

I. <u>INTRODUCTION</u> - - - - -	1
II. <u>PARTIE THEORIQUE</u>	
II. 1. <u>Traitement des eaux résiduaires de l'industrie</u> - - - - -	4
II. 2. <u>Les colorants</u> - - - - -	7
II. 2. 1. <u>Introduction</u> - - - - -	7
II. 2. 2. <u>Matières colorantes synthétiques</u> - - - - -	8
II. 2. 3. <u>Toxicité</u> - - - - -	14
II. 3. <u>Généralités sur l'adsorption et l'échange d'ion</u> - - - - -	15
II. 3. 1. <u>Adsorption</u> - - - - -	15
II. 3. 1. 1. <u>Définition</u> - - - - -	15
II. 3. 1. 2. <u>Différents types d'adsorption</u> - - - - -	16
II. 3. 2. <u>Echange d'ion</u> - - - - -	19
II. 3. 2. 1. <u>Définition</u> - - - - -	19
II. 3. 2. 2. <u>Echangeurs d'ions</u> - - - - -	19
II. 4. <u>Les argiles</u> - - - - -	21
II. 4. 1. <u>Introduction</u> - - - - -	21
II. 4. 2. <u>Classification et nomenclature des minéraux argileux</u> - - - - -	22

II - 4 - 3 - Les argiles montmorillonites : la bentonite	26
II - 4 - 3 - 1 - Historique	26
II - 4 - 3 - 2 - Définition	28
II - 4 - 3 - 3 - Formation	28
II - 4 - 3 - 4 - Structure	30
II - 4 - 3 - 5 - Propriétés physiques	33
II - 4 - 3 - 6 - Composition et propriétés chimiques	34
II - 4 - 3 - 7 - Propriétés thermiques	38
-A - Analyse thermique différentielle (A.T.D)	38
-B - Etude thermopondérale	39
II - 4 - 3 - 8 - Liaison entre les feuillets	42
II - 4 - 3 - 9 - Utilisation	43
II - 4 - 4 - Sorption des colorants sur les minéraux argileux	44
II - 4 - 5 - Aperçu général sur le mode de fixation de quelques particules organiques sur la bentonite	49

III - PARTIE EXPERIMENTALE

III - 1 - Nature et origine des colorants utilisés	54
III - 2 - Mode opératoire	55
III - 2 - 1 - Préparation de la bentonite	55
III - 2 - 2 - Activation thermique	55
III - 2 - 3 - Activation acide	55

III - 2 - 4 - Décoloration	58
III - 2 - 5 - Méthode d'analyse	59
III - 2 - 6 - Détermination des paramètres optimaux	59
III - 3 - Analyse de l'échantillon - - - - -	60
- Quelques caractéristiques physiques	
- Microscope électronique	
- Diffraction . X .	
III - 4 - Décoloration - - - - -	63
III - 4 - 1 - Bleu de méthylène - - - - -	63
III - 4 - 1 - 1 - Décoloration d'une eau contenant le bleu de méthylène à l'aide d'une bentonite activée par chauffage - - - - -	63
III - 4 - 1 - 2 - Décoloration d'une eau contenant le bleu de méthylène à l'aide d'une bentonite activée par l'acide sulfurique - - - - -	76
III - 4 - 1 - 3 - Décoloration d'une eau contenant le bleu de méthylène à l'aide d'une bentonite activée par l'acide chlorhydrique - - - - -	77
III - 4 - 1 - 4 - Conclusion - - - - -	78
III - 4 - 2 - Bleu marine maxilon F.R.L - - - - -	81
III - 4 - 2 - 1 - Décoloration d'une eau contenant le bleu marine maxilon F.R.L à l'aide d'une bentonite activée par chauffage - - - - -	81

III - 4 - 2 - 2 - Décoloration d'une eau contenant le bleu marine maxilon FRL à l'aide d'une bentonite activée par l'acide sulfurique	883
III - 4 - 2 - 3 - Décoloration d'une eau contenant le bleu marine maxilon FRL à l'aide d'une bentonite activée par l'acide chlorhydrique	97
III - 4 - 2 - 4 - Conclusion	101
III - 4 - 3 - Rouge astrazon GTLN	106
III - 4 - 3 - 1 - Décoloration d'une eau contenant le rouge astrazon GTLN à l'aide d'une bentonite activée par chauffage	106
III - 4 - 3 - 2 - Décoloration d'une eau contenant le rouge astrazon GTLN à l'aide d'une bentonite activée par l'acide sulfurique	113
III - 4 - 3 - 3 - Décoloration d'une eau contenant le rouge astrazon GTLN à l'aide d'une bentonite activée par l'acide chlorhydrique	115
III - 4 - 3 - 4 - Conclusion	122
IV - <u>CONCLUSION</u>	124
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	126

. I . INTRODUCTION

I. INTRODUCTION

La pollution humaine influence son environnement pour des milliers d'années. En effet depuis le début du siècle, et avec l'avancement de la civilisation industrielle, la croissance de la pollution ne cesse de modifier l'environnement et d'altérer la vie de l'homme.

A cause du développement industriel agité, la production des déchets a tendance à croître. En effet, l'accroissement de la production de déchets devient en rapport exponentiel avec l'augmentation industrielle. Ainsi, l'environnement est directement mis en danger par l'activité de l'homme et chaque progrès de l'homme est accompagné par la production de déchets qui peuvent être solides, liquides, et gazeux et qui mettent en péril la pureté de l'eau souterraine et de surface (lac ou rivière), ainsi que l'atmosphère. La pollution industrielle représente en masse 60% de la pollution globale rejetée dans les eaux souterraines et de surface.

Cependant, le problème de pollution des eaux est devenu un des aspects les plus inquiétants de la dégradation du milieu naturel et pourrait constituer à long terme un réel danger pour l'avenir

de l'humanité ; c'est ainsi que plusieurs procédés furent mis en place pour la purification des eaux tels que la distillation et l'adsorption. Cette dernière, vu son importance et son efficacité sur des substances solides est mise industriellement à contribution dans le traitement des eaux de l'industrie des colorants.

Vu son prix peu élevé, l'importance de ces propriétés physico-chimiques et sa capacité d'adsorption, l'utilisation des bentonites naturelles et activées pour le traitement des eaux usées est l'un des moyens qui peut résoudre ce problème.

Le but de notre travail est de déterminer les paramètres optimums nécessaires pour la décoloration d'une eau contenant des colorants, tels que le bleu maxilon FRL et le rouge astrazon GTLN utilisés dans l'industrie textile à la SONITEX de BAB-EZZOUAR à l'aide d'une des bentonites Algériennes.

Cependant, nous étudions la sorption du bleu de méthylène et des deux colorants cités, pris un par un sur cette bentonite afin d'étudier la capacité que peut avoir cette bentonite pour décolorer les colorants précités.

Nous utilisons la bentonite à l'état naturel, activée par chauffage (traitement physique), et enfin activée par l'acide sulfurique et par l'acide chlorhydrique (traitement chimique), afin de déterminer les paramètres optimums qui correspondent à une capacité adsorptionnelle optimale de cette terre, ce qui nous permettra de mettre en évidence le meilleur mode d'activation.

En parallèle, nous faisons les analyses suivantes:

- densité
- surface spécifique
- diffraction X
- microscopie électronique

Afin de montrer que nous avons à faire à une bentonite

.. II .. PARTIE

THEORIQUE

II.1. TRAITEMENT DES EAUX

RESIDUAIRES DE L'INDUSTRIE

L'inquiétante montée de la pollution de notre environnement oblige les industriels sous la contrainte des pouvoirs publics, à traiter leurs effluents par des procédés de plus en plus performants. Mais il est souhaitable, et parfois possible, d'aller au-delà de la simple dépollution des eaux résiduaires pour récupérer les matières de valeur qu'elles contiennent.

L'épuration des eaux résiduaires est un problème aussi important pour les communautés et l'industrie que l'approvisionnement et le traitement de l'eau fraîche.

Le traitement des eaux résiduaires de l'industrie est beaucoup plus compliqué, car dans l'eau résiduaire de l'industrie et du commerce, il y a de nombreuses impuretés, dont quelques-unes sont même toxiques. On ne peut pas déverser ces eaux dans la rivière sans qu'elles aient été traitées au préalable, et cela dans l'idée que ce sera la rivière qui se chargera de l'épuration. Il est

certain qu'une rivière ou son contenu en plantes ou micro-organismes et en poissons est à même de rendre inoffensives les impuretés d'origine organique par l'intermédiaire de la décomposition bactérienne.

Les méthodes éprouvées du traitement des eaux résiduaires des localités ne donnent souvent pas de résultats.

Les corps en suspension peuvent être éliminés à l'aide de bassins de clarification. Les acides et les alcalis sont neutralisés et les eaux résiduaires ensuite clarifiées, si cela est nécessaire. L'épuration par la voie biologique réussit pour les eaux résiduaires de l'industrie alimentaire, mais elle ne réussit pas en général pour les eaux de l'industrie chimique qui seraient salées par des produits organiques.

Il n'existe pas de règle générale d'après laquelle toutes les eaux résiduaires pourraient être épurées. Il faut donc, dans chaque cas particulier, trouver une méthode d'épuration et éliminer en partie les impuretés, dans l'usine même où cette eau est produite.

Les eaux résiduaires des localités doivent être traitées autrement que l'eau résiduaire indus-

trielle. On tiendra compte en outre, de ce que les eaux des maisons et les eaux provenant des abattoirs, des tanneries, et des fabriques de cuirs peuvent être suspectées d'infection. Les eaux des sucreries et des amidonneries, des brasseries, des laiteries et des usines de cellulose contiennent des restes de plantes et d'albumine, qui peuvent pourrir. Les eaux résiduaires de l'industrie textile peuvent contenir des colorants.

Il faut donc que le procédé d'épuration soit adapté au problème considéré, et, le cas échéant mis au point.

II.2. LES COLORANTS

II.2.1. INTRODUCTION

Les matières colorantes les plus anciennement employées en teinture étaient d'origine végétale (garance, indigo, bois de teinture, bois jaune, nerpun, cachou, etc) ou animale (la cochenille provenant d'un insecte), ou minérale (bleu de prusse, jaune de chrome, etc). La plupart sont aujourd'hui d'origine synthétique, et sont le plus souvent obtenues à partir des substances retirées du goudron de houille.

La découverte des matières colorantes artificielles fut, à l'origine, le résultat du hasard. La fabrication de ces substances peut se faire aujourd'hui de façon raisonnée, en se basant sur les relations qui ont été reconnues entre les propriétés colorantes et les constitutions chimiques des corps.

Le premier colorant de synthèse, la mauvéine (utilisée pour la soie et le coton), a été obtenu par PERKIN en 1856 [1]. Suivant cet exemple, les colorants synthétiques furent tout d'abord baptisés de noms de plantes (amarante, fuchsine, garance, etc...), puis des noms de minerais (vert

malachite, auramine etc,...). Les colorants furent ensuite désignés selon leur constitution chimique (bleu de méthylène, violet de méthylène, vert naphthalène, etc..). Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées pour les différentes classes de colorants en fonction de leur procédé d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code le caractérisant. Ce code est composé de chiffres et de lettres pouvant avoir différentes significations.

On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, ils sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre.

Les colorants synthétiques sont commercialisés sous différentes formes : solides (poudre, granules) ou liquide (solutions, dispersions ou pâtes).

II.2.2 MATIERES COLORANTES SYNTHETIQUES

La constitution chimique des matières colorantes n'apparaît pas dans leurs noms usuels, car les noms chimiques sont le plus souvent beaucoup trop compliqués, et, de plus, ils auraient l'inconvé-

nient de dévoiler la nature de matières que le fabricant désire souvent garder secrètes.

Les matières colorantes de synthèse ont été nommées d'après des considérations très diverses, la nuance, le nom de l'inventeur, le mode d'emploi en teinture, une solidité particulière à la lumière ou au lavage, une solubilité dans un solvant organique, etc. Souvent on ajoute au nom commercial un certain nombre de lettres et de chiffres qui n'ont pas toujours un sens connu, et qui dans certains cas correspondent à la nuance.

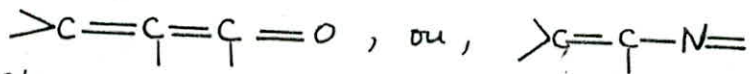
D'autre part, les matières colorantes livrées au commerce sont assez rarement des composés chimiques purs. Elles sont le plus souvent additionnées de matières inertes au point de vue tinctorial (sulfate de sodium anhydre, chlorure de sodium, etc.).

Diverses théories ont été émises sur les relations qui existent entre la constitution chimique des corps et leurs propriétés tinctoriales. GRAEBE et LIBERMANN [2] faisaient remarquer, en 1868, que certains corps colorés possèdent une structure quinonique et qu'ils sont décolorés par les réducteurs en même temps qu'ils perdent cette structure. Les auteurs admis, par analogie, que tous les corps

colorés doivent avoir une structure quinonique. Mais il paraît difficile d'envisager une structure quinonique pour certaines substances colorées comme les azoïques et les hydrocarbures du groupe des carotènes.

WITT, en 1876 [2], imagina la théorie suivante: les hydrocarbures saturés incolores, deviendraient colorés, par l'introduction dans leur molécule de certains groupes d'atomes dit chromophores qui sont des matières organiques colorées qui ne sont pas obligatoirement des colorants. Mais la coloration obtenue ne peut être transmise aux fibres par voie de teinture, on n'a encore qu'une matière colorée, un chromogène. Celui-ci deviendra colorant par l'introduction dans sa molécule, un ou plusieurs radicaux acides ou basiques lui communiquant la propriété d'être salifié; ces groupements sont appelés auxochromes par WITT. Les groupements chromophores paraissent très nombreux. Ce sont presque tous des groupements non saturés dans lesquels on trouve en général une caractéristique commune qui est un système de deux doubles liaisons conjuguées, sous la forme d'une chaîne carbonée, telle que $-CH=CH=CH=CH-$, ou d'une chaîne contenant à la fois du carbone et de

l'oxygène ou du carbone et de l'azote, telles que:



L'influence de ces groupements chromophores se trouve renforcée quand ils sont accumulés, on s'explique ainsi que la présence du noyau benzénique, ou de ses homologues polynucléaires, paraissent indispensables dans la molécule d'une matière colorante, les doubles liaisons de ce noyau benzénique pouvant contribuer à la formation du système de double liaison conjuguée avec une double liaison du chromophore.

Les groupements auxochromes sont des groupements salifiables, comme NH_2 , NHR , NR_2 , qui sont basiques, OH , SO_3H , CO_2H , qui sont acides. Ils permettent, par leur salification, d'obtenir des produits solubles dans l'eau, ce qui est nécessaire pour la confection des bains de teinture.

Le pouvoir auxochrome des groupements NH_2 et OH est plus ou moins atténué quand ces groupements sont alcoylés ou acylés.

Parmi ces groupements auxochromes, les groupements NH_2 , NHR , NR_2 et OH , exercent une action très nette à la fois sur les propriétés tinctoriales et sur la nuance du produit. Les groupes SO_3H et CO_2H ne modifient pas sensiblement la nuance. Le groupe SO_3H ,

en particulier, est souvent introduit pour solubiliser le colorant.

On admet aussi aujourd'hui que la coloration peut être due à l'existence d'ions colorés, des ions carbonium, et que la coloration due à l'atome non saturé est fortement accrue par la présence de groupements auxochromes dans la molécule.

La classification des colorants organiques peut être faite de différentes manières suivant que l'on envisage leur constitution chimique ou bien leur emploi en teinture.

Ils peuvent être classés d'abord par la nature du chromophore complexe, puis par celle des auxochromes.

D'après la classification chimique des chromophores complexes on a : les colorants nitrés qui possèdent des noyaux quinonique (acide picrique), les colorants azoïques (jaune d'aniline), les colorants thiaziniques (bleu de méthylène), les colorants du scanthène, colorants de l'acridine, etc.... D'autre part si les colorants indigoïdes ne peuvent être décrits avec de véritables noyaux quinoniques, le chromophore indigo n'a pas une constitution fondamentalement différente de celle du noyau quinonique.

D'après la classification des ausochromes on a :

acides $-SO_3H$, $-COOH$, OH

ou basiques $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$

Au point de vue pratique, les colorants peuvent être placés comme suit :

- * les colorants basiques (teignent la laine au bain neutre, mais ne se fixent sur le coton que s'il est mordancé au tanin).
- * les colorants acides (teignent la laine au bain acide, mais sans effet sur le coton).
- * les colorants substantif ou directs (teignent toutes les fibres au bain salin. Ce sont presque tous des polyazoïques).
- * les colorants pour mordant (teignent la laine et le coton après mordantage par hydroxyde métallique, la teinte dépend de la nature de l'hydroxyde).
- * les colorants de cuve: en général très insolubles dans l'eau. Ils doivent être réduits en substance incolore ou peu colorées appelées leucodérivés. Les derniers sont solubles dans les alcalis dilués. Le tissu imbibé

de cette solution, est abandonné à l'air, dont le gaz carbonique neutralise l'alcali et dont l'oxygène réoxyde le leucodérivé régénérant le colorant sur la fibre.

- * les colorants au soufre qui redeviennent substantifs après solubilisation par le sulfure de sodium.
- * les colorants réactifs contiennent dans leurs molécules, un ou plusieurs groupes actifs entrer en réaction avec les groupes hydroxyles de la cellulose, ainsi qu'avec les groupes amino et amide de la laine et des fibres de polyamide.

II. 2. 3. TOXICITE

Certains colorants ne sont pas toxiques, quelque soit leur utilisation pour colorer certaines boissons et certains aliments par exemple.

Mais d'autres colorants peuvent être toxiques par leur teneur en groupements cancérogènes: groupements phtallogène, cyanine, sels de baryum et de plomb. Le colorant azoïque considéré pourrait être toxique par suite de la rupture de la liaison azoïque $-N=N-$ entraîne la formation d'amines primaires qui sont des méthémoglobines pouvant empêcher

le transport de l'oxygène dans le sang par l'hémoglobine.

II.3. GENERALITES SUR L'ADSORPTION ET L'ECHANGE D'ION

II.3.1. ADSORPTION

II.3.1.1. définition

Le terme adsorption a été introduit par KAYER en 1881 pour désigner la condensation des gaz sur une surface, par opposition à l'absorption au cours de laquelle les molécules des gaz pénètrent dans la masse de solide.

En 1909, MC BAIN a introduit le terme sorption pour désigner en même temps l'adsorption et l'absorption [3].

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 à des distances de l'ordre de grandeur des

dimensions des atomes (quelques \AA). Ce sont des forces qui provoquent la fixation des molécules à la surface ; ce phénomène est appelé adsorption.

L'adsorption d'un gaz ou d'une substance dissoute à la surface d'un solide (adsorbant) est un processus spontané lorsque l'adsorption entraîne une diminution de l'énergie de GIBBS de la surface.

Les adsorbants peuvent être liquides ou solides, et les adsorbats peuvent être gazeux, liquides en solution ou même en suspension.

Un bon adsorbant est caractérisé par une structure spongieuse ou fortement poreuse.

Le tableau N° 1 résume les différents adsorbants et leurs domaines d'utilisation.

II 3.1.2 différents types d'adsorption

Il existe deux types d'adsorption :

- l'adsorption physique ou physisorption
- l'adsorption chimique ou chimisorption

L'adsorption physique et chimique se ramène à une différence entre les types de forces donc de liaison qui retiennent les molécules de gaz ou de liquide à la surface du solide.

TABLEAU N°1

ADSORBANTS	USAGES PRINCIPAUX
<ul style="list-style-type: none"> - terres décolorantes naturelles - terres décolorantes activées 	décoloration des huiles minérales et végétales, des huiles et graisses animales et des cires
<ul style="list-style-type: none"> - magnésie activée 	traitement des essences; régénération des solvants pour nettoyer à sec
<ul style="list-style-type: none"> - Noir animal (carbonisation d'os) 	raffinage des sucres.
Charbon actif <ul style="list-style-type: none"> - charbon décolorants - charbon adsorbants - charbon médicaux 	décoloration et raffinage des sucres, des huiles, et graisses: purification des produits alimentaires, récupération des métaux précieux. récupération des solvants, dégazolinages, désodorisation, catalyse, purification des gaz et des liquides. élimination des bactéries et des toxiques.

<ul style="list-style-type: none"> - Alumine et bauxite activée 	<p>déshydratation de l'air, catalyse</p>
<ul style="list-style-type: none"> - Gel de silice - Tamis moléculaire 	<p>déshydratation et purification de l'air et des gaz</p>
<ul style="list-style-type: none"> - Echangeurs d'ions 	<p>Traitement des eaux</p>

Dans l'adsorption physique, nous avons des forces faibles de types VANDER WAALS. Les forces ne détruisent pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent elles mettent en jeu de faibles énergies.

L'adsorption chimique est caractérisée par des liaisons chimiques de type covalent avec un caractère ionique plus ou moins marqué. Les énergies mises en jeu sont plus élevées.

II.3.2. ECHANGE D'ION

II.3.2.1. définition

L'échange d'ion est un processus à base d'adsorption lors duquel les ions associés avec l'adsorbant solide sont échangés réversiblement et stoechiométriquement contre des ions présents en solution aqueuse.

II.3.2.2. échangeurs d'ions

Les échangeurs d'ions sont généralement des solides insolubles dont l'origine et la nature peuvent être variables (minéraux, organiques) et qui présentent

la propriété, lorsqu'on les met en contact avec un liquide contenant des ions en solution, d'échanger, valence pour valence, certains de leurs ions constitutifs contre d'autres ions se trouvant dans la solution tout en ne subissant aucune dissolution ou altération de leur structure.

Il existe deux catégories d'échangeurs d'ions :

- Les échangeurs anioniques qui possèdent des groupements de formule générale ROH et qui sont capables d'échanger de manière réversible un anion quelconque Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , $HSiO_3^-$ contre l'anion OH^- lié au groupement actif ou contre tout autre anion préalablement fixé sur ce groupement.
- Les échangeurs cationiques qui possèdent des groupements sulfoniques HSO_3 ou carboxyliques $HCOO$ et qui sont capables d'échanger de manière réversible un cation quelconque Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} ... contre le cation H^+ lié au groupement actif ou contre tout autre cation préalablement fixé sur ce groupement.

Les échangeurs d'ions sont donc formés de groupements fonctionnels greffés capables de se dissocier et former des ions mobiles pouvant être échangés et des ions immobiles fixés sur le réseau.

Si les ions mobiles sont positifs on parle d'échangeurs cationiques, s'ils sont négatifs on parle d'échangeurs anioniques.

II - 4 - LES ARGILES

II - 4 - 1 - INTRODUCTION

L'argile est une des matières premières utilisées depuis la plus haute antiquité, elle permettait de fabriquer aussi bien les récipients nécessaires à la vie quotidienne que la statuette du sorcier. Le mot est cependant plus récent, il vient du grec argilos dérivé de argos qui veut dire blanc ou du latin argilla, il semble que ce soit la couleur du matériau utilisé en céramique qui ait conduit les anciens à lui donner ce nom.

Les spécialistes de diverses techniques utilisant les matériaux argileux ont tenté de les caractériser par leur comportement au feu pour les céramistes par leurs propriétés adsorbantes et en particulier décolorantes pour les drapiers, et enfin par la dimension de leurs particules constitutives.

Si l'on résume les différentes démarches, on se trouve en présence de plusieurs expressions. Tout d'abord, on rencontre les roches ou les matériaux argileux qui sont caractérisés par la présence d'une proportion importante de particules fines dont la taille supérieure est généralement fixée à $2\mu\text{m}$. Cette fraction est constituée par des minéraux spécifiques dits argileux ; mais on y trouve aussi des espèces dont les plus fréquentes sont la silice, les silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des carbonates. Ces constituants ainsi que les minéraux argileux se présentent parfois sous forme de microcristaux isolés dans leurs gisements naturels, mais aussi assez fréquemment agglomérés par des hydroxydes amorphes ou dissimulés dans des aggrégats carbonatés.

II.4.2. CLASSIFICATION ET NOMENCLATURES

DES ARGILES

Les roches argileuses sont des polyminéraux d'origine sédimentaire ou volcanique dont la composition chimique est variable, leur formule générale est : $(Al_2O_3 \dots XSiO_2 \dots YH_2O)$.

Longtemps, on a pris l'argile pour un minéral amorphe. Ce sont les recherches par les rayons X qui ont prouvé que l'argile est une roche composée de minéraux qui ont pour caractéristique commune un état cristallin très fin et une structure fine en réseaux de couches superposées.

Les minéraux de l'argile les plus importants sont:

la kaolinite ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)

la montmorillonite ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O + nH_2O$)

Le problème de la classification et de la nomenclature des minéraux argileux est particulièrement délicat du fait que ces espèces sont microcristallines et que leurs constitutions chimiques admettent la possibilité de nombreuses substitutions. A ces difficultés s'en ajoutent deux autres: l'une, d'ordre structural, concerne les feuilletés et leur mode d'association; l'autre d'ordre technique, tient à ce que les cristallites sont souvent associés à des substances étrangères non cristallisées dont il est très difficile de les séparer.

La classification des argiles est basée sur:

- la composition chimique
- le gonflement

- l'interprétation des courbes thermiques
- l'activité des argiles
- la porosité
- les notions structurales

La classification adoptée par le comité de l'.A.I. P.E.A (association internationale pour l'étude des argiles) correspond au schéma international [4] envisage trois niveaux : le groupe, le sous-groupe et l'espèce. Le groupe est caractérisé d'abord par l'épaisseur du feuillet ou, mieux par sa constitution (voir figure n° 1) :

- tétraédrique - octaédrique ou 1:1;
- tétraédrique - octaédrique - tétraédrique ou 2:1;
- tétraédrique - octaédrique - tétraédrique et octaédrique interfoliaire ou 2:1 avec couche octaédrique interfoliaire (soit 2:1:1.)

Un second critère concerne la charge apparente du feuillet; elle s'applique essentiellement au minéraux de type 2:1.

Le troisième niveau, celui des espèces, n'est pas défini par des propriétés homogènes : dans certains cas c'est la nature des cations du plan octaédrique qui a été retenue, dans d'autres cas c'est l'empilement des feuillets.

On trouve le plus souvent des minéraux constitués

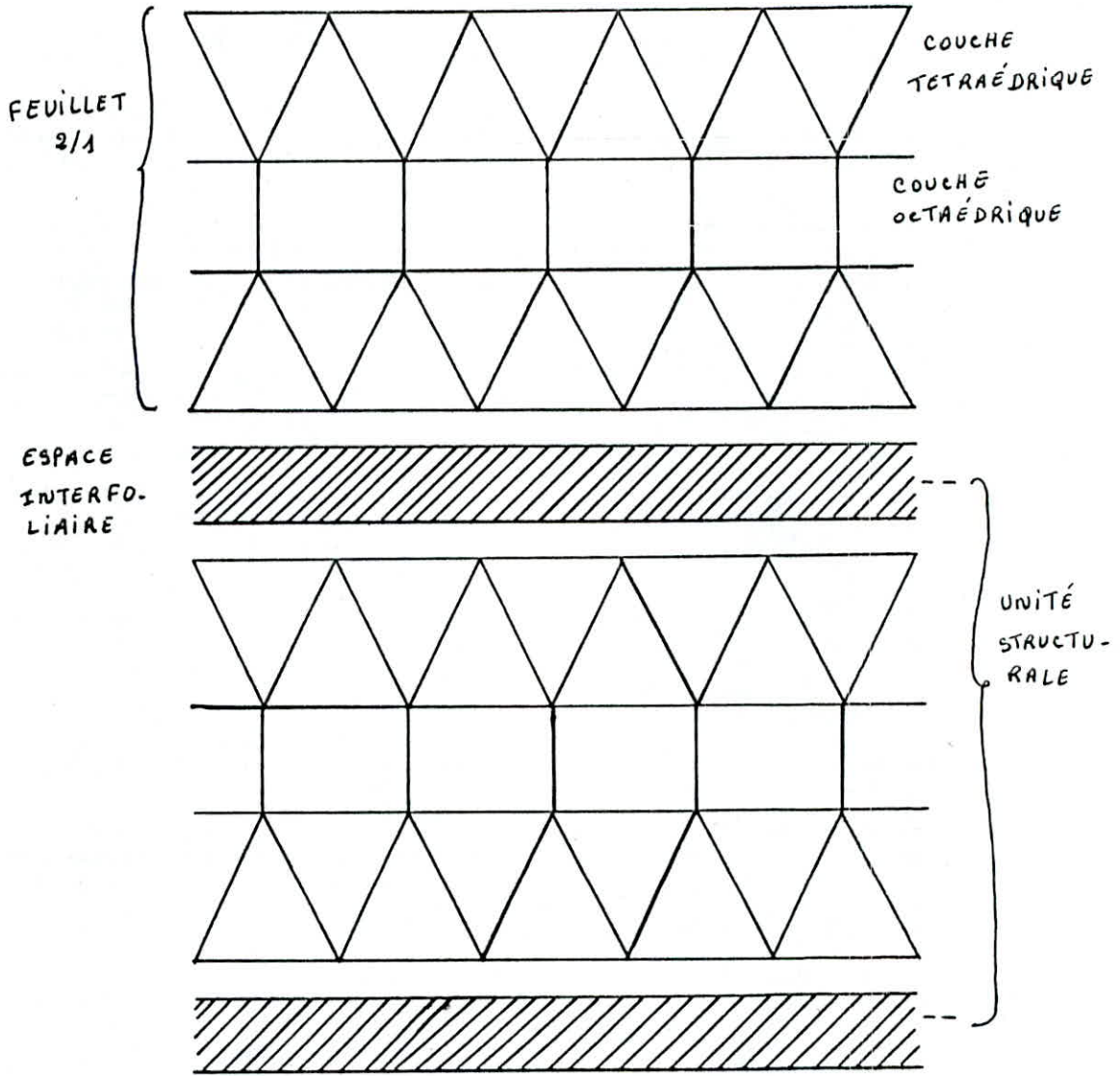


FIG. N°1 ; REPRESENTATION SCHE -
 MATIQUE D'UNE STRUCTURE

par l'empilement de feuillets de plusieurs types : ce sont des polyphyllites. La définition s'applique aux feuillets silicatés. L'association d'un feuillet de type mica et d'un feuillet d'hydroxyde, comme dans le cas de chlorites se trouve ramenée au cas des monophyllites, les couches d'hydroxyde étant intimement associée à l'assemblage des feuillets de type mica (voir figure n°2).

II 4.3 LES ARGILES MONTMORILLONITES :

LA BENTONITE

II 4.3.1 historique

Le terme de montmorillonite a été donné en 1847 par DAMOUR et SELVETAT [5]. En effet ce type d'argile a été découvert pour la première fois dans les montagnes de Montmorillon près de Vienne en France. La dénomination technique et commerciale de ce type d'argile est connue sous le nom de bentonite qui dérive du nom de FORT BENTON dans le WYOMING (U.S.A).

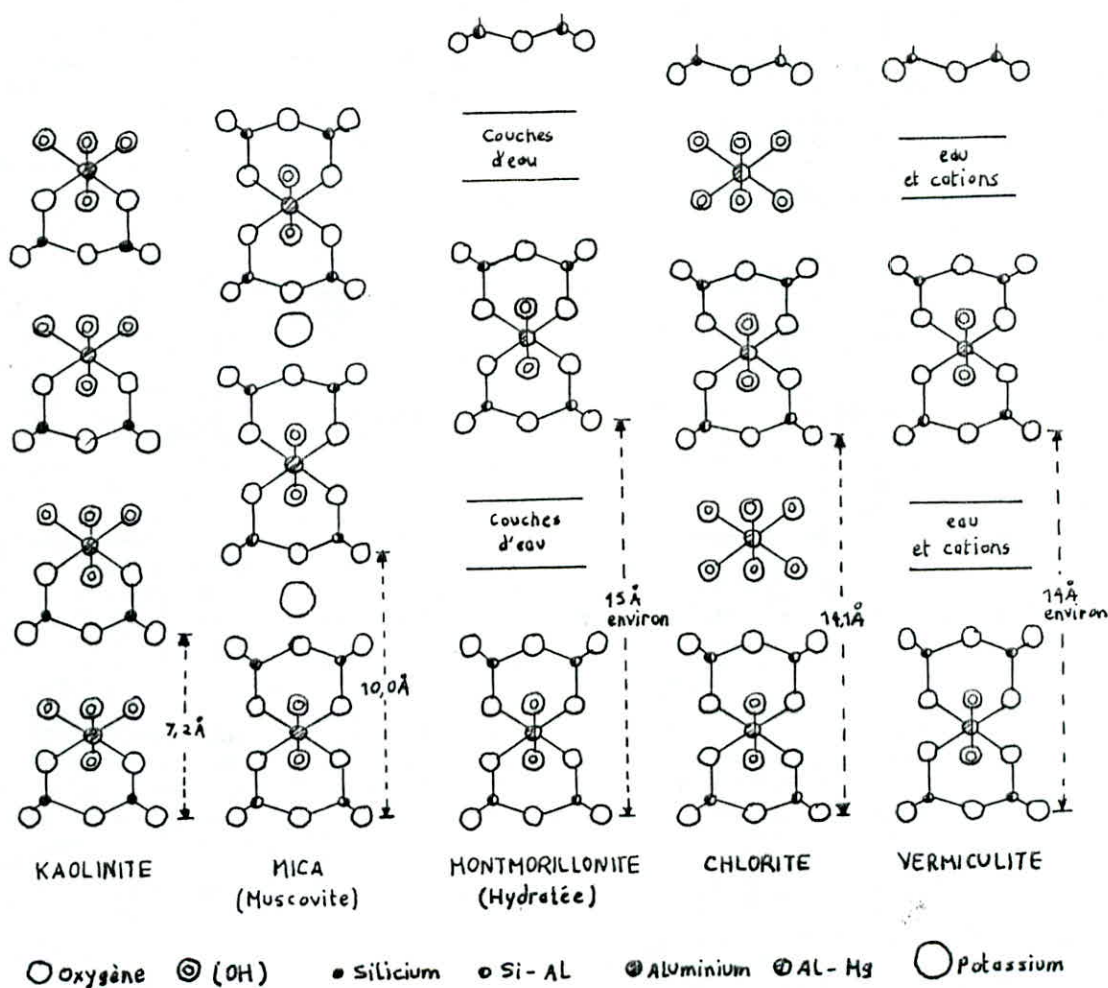


FIG. N° 2 — REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA STRUCTURE DES PRINCIPAUX MINERAUX PHYL-LITEUX (D'APRES BRINDLEY)

I.4.3.2. définition

La bentonite est une argile caractérisée par la composition principale qui est la "montmoillonite", liée avec des substances altérées et des composés colloïdaux d'aluminium et silicium.

L'origine des bentonites est la cendre volcanique qui transportée par le vent, stratifiée a subi des transformations sous l'influence de la température, de la pression et la réaction chimique.

II.4.3.3. formation

Il est difficile de préciser, à partir de la littérature actuelle, les conditions de formation de la montmoillonite. Il semble que certains minéraux ayant un groupe non centro-symétrique seraient de néo-formation et que les centro-symétrique seraient de dégradation. Il est en effet difficile de distinguer, sur la base des rayons X, les montmoillonites des minéraux voisins, les beidellites qui dérivent des montmoillonites par remplacement d'un certain nombre d'ions Si^{3+} par des ions Al^{3+} .

Dans quelques cas extrêmes on a pu y inclure des minéraux trioctaédriques ayant les mêmes propriétés de

gonflement. Toutefois il ne semble pas y avoir de différences fondamentales entre les conditions générales de genèse des minéraux des types di- et trioctaédriques, en ce qui concerne plus particulièrement les montmorillonites et les beidellites.

D'après la thèse de G. MILLOT [6] la montmorillonite caractérise les milieux sédimentaires relativement riches en bases, particulièrement en magnésium, et de PH légèrement ou nettement alcalin.

Cette conclusion rejoint celle de nombreux auteurs, il faut ajouter que les solutions imprégnant le milieu ne doivent pas être trop riches en potassium, sinon on verrait apparaître les micas.

En ce qui concerne les sols on trouve parfois de petites quantités de montmorillonite dans le niveau d'accumulations des sols de prairies et domine alternativement avec l'illite dans les sols désertiques.

Soulignons également que certaines cendres volcaniques donnent par altération des montmorillonites; c'est le cas du gisement de Fort Benton et celui de Camp Berteaux (Maroc). Dans le gisement de Marnia, en Algérie, la montmorillonite résulte de l'altération de rhyolites. Tel est aussi le cas des gisements de smectites du sud de l'Espagne qui résultent de l'altération de roches acides vitreuses (série rhyolite-

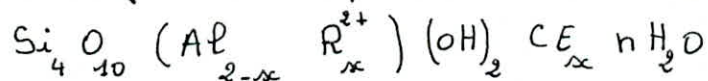
andorite).

L'altération hydrothermale peut également conduire à la formation de montmorillonite, celle-ci apparaît le plus généralement sur les bords du gisement, la kaolinite se formant à l'intérieur. Néanmoins ces séquences ne constituent pas une règle générale et on n'a pas pu élucider jusqu'ici les conditions fondamentales de l'apparition de ce minéral.

II 4.3.4. structure

L'argile montmorillonite est une famille du groupe des minéraux à 10\AA de dioctaédrique avec remplacement en couche octaédrique à équidistance variable d'où ce groupe est caractérisé par un feuillet qui comporte une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédrique.

Sa formule générale (pour la demi-maille) est:



R^{2+} est constitué par le magnésium dans les montmorillonites types, minéral dont la localité originelle est Montmorillonite. On en trouve de très nombreuses variétés chimiques où R est remplacé par différents cations divalents, Fe, Mn, Cr et V, ce dernier se loge dans la couche octaédrique mais uniquement quand il est

présent en petite quantité.

La structure a été définie par U. Hofman, K. Endel, D. Wilm [7] (figure n° 3). Quelques modifications ont été apportées par E. Maegdefrau [8], C. S. Marshall [9] S. B. Hendricks [10].

La caractéristique essentielle de ce minéral est de posséder, entre des feuillets ayant sensiblement la même constitution que ceux de la pyrophyllite, un certain nombre de couches d'eau d'eau. Bien plus, il est fréquent que dans le même échantillon le nombre de couches d'eau présentes entre les feuillets varie.

Les montmorillonites se présentent au microscope électronique sous la forme de feuillets ayant souvent un aspect fipé ou des bords enroulés. La taille des particules est nettement inférieure au μm mais leur épaisseur est très faible, de l'ordre de quelques dizaines d'angströms, ce qui correspond à quelques feuillets et il est possible de séparer totalement les feuillets.

On observe également que les feuillets de montmorillonites monocationiques peuvent se regrouper bord à bord et donner des particules de plus grandes dimensions. Quand les feuillets sont suffisamment étalés, on peut reconnaître des angles caractéristiques à 120° comme dans tous les minéraux phyl-

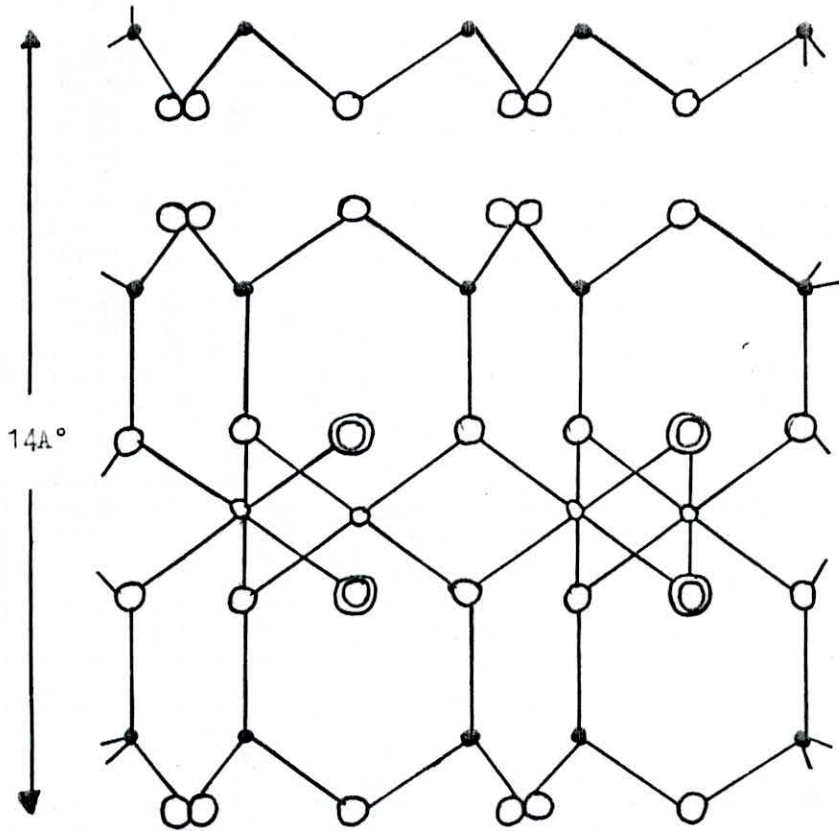


Fig N°3: Schéma structural de la montmorillonite d'après Hoffman, Endell
et Wilm

- Silicium
- Oxygène
- Al - Mg
- ⊙ OH

litéux.

Le pouvoir d'échange d'ions qui caractérise les bentonites est lié à la quantité d'ions miliéquivalents pouvant être échangée et pouvant être égal à 50-150 miliéquivalents pour 10 grammes de bentonites. L'échange d'ions s'explique par le remplacement d'une partie des atomes d'aluminium par d'autres atomes de valence plus basse tel que les ions à double valence de magnésium, de fer, de calcium etc...

4.3.5 propriétés physiques

La bentonite est une roche tendre qui se laisse couper comme le savon, friable, présentant un aspect gras. C'est un minéral octueux qui se présente généralement en masses compactes, ressemblant à la paraffine ou au savon. Sa couleur est blanche grise, blanche verdâtre, rose plus ou moins clair ou légèrement teinté de jaune, de beige, de vert, de bleu, d'où sa couleur change en profondeur du gris au brun jusqu'au rouge selon le degré d'oxydation par les oxydes de fer.

Le poids spécifique à sec de la bentonite varie selon les qualités et origines entre 2,7 et 2,8 g/cm³. Lorsque le produit est broyé le poids spécifique est inférieur et

est de l'ordre de 1,6 à 1,8 g/cm³.

La bentonite possède un pouvoir gonflant considérable, en effet son volume initial peut être multiplié de 5 à 30 fois. Cette caractéristique est une des propriétés physique la plus remarquable, et la distingue des autres types d'argiles.

La bentonite calcique est infusible, les variétés saturées par le sodium fondent vers 1000°C. Sa capacité d'échange de cations varie de 100 à 130 milliéquivalents pour 100 g d'argile calcinée à 900°C.

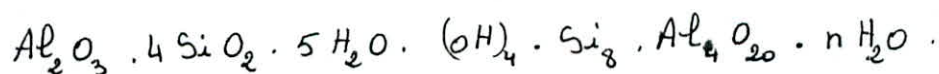
La bentonite est un minéral facilement attaqué, partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique, il est totalement décomposé par l'acide sulfurique.

II.4.3.6. composition et propriétés

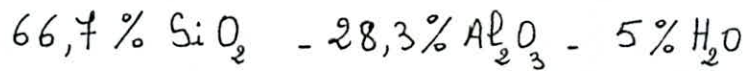
chimiques

La bentonite se compose d'un mélange polyminéral de montmorillonite, cristobalite, calcite, quartz et feldspath et de kaolin en petite quantité.

La formule chimique de la montmorillonite renfermant l'eau est :



Après séchage et évaporation de l'eau la composition sera :



La montmorillonite peut être considérée comme un composé de 4 molécules de SiO_2 , une molécule de Al_2O_3 et H_2O . La composition peut devenir plus complexe par le remplacement des atomes de Si et Al par Mg, K, Na, Fe, ... etc.

Les analyses chimiques des montmorillonites de différents lieux, nous ont amené à constater que la composition chimique varie (Tableau N° 2)

Certains auteurs tels que MERABICHVILI [11] expliquent cette différence par la présence des impuretés : Fe, Ca, Na, Mg, Ti, Mn, K et Si, sous forme de feldspath, gypse, carbonate, biotite, mica, magnétite, limonite, apatite et silice sous forme de quartz. Les impuretés influent négativement sur le pouvoir sorbant de ces bentonites.

Parmi les propriétés chimiques les plus importantes des argiles en général et de la bentonite en particulier, est l'affinité adsorptionnelle aux liquides polaires. Cette propriété dépend dans une large mesure de la forme de liaison de l'eau avec les argiles. Ceci se passe comme si les molécules d'eau fixées

TABLEAU N°2

Pays compositions %	USA	ITALIE	IRAQUE	ALGERIE
SiO_2	61	60	59,7	65
Al_2O_3	20	13,4	14,38	19
Fe_2O_3	3,2	1,83	2,83	2,10
MgO	2,7	3,93	6,82	3,10
CaO	1,3	1,60	3,54	1,2
Na_2O	2,4	0,40	0,58	2,15
K_2O	0,4	0,23	0,48	0,6
PAF : pertes de feu	6,8	16,9	10,5	8,2

sur la terre plus ou moins fortement retenues.

On distinguerait d'après REBINDER [12] :

- l'eau liée chimiquement sous forme d'ions hydroxyles;
- l'eau d'adsorption;
- l'eau de capillarité;
- l'eau libre.

Actuellement, en se basant sur l'analyse infra-rouge qui donne des fréquences plus ou moins décalées selon le mode de liaisons des molécules d'eau on distingue les cinq types d'eau suivants [5] :

- l'eau d'interposition ou d'imbibition : elle est extraite par chauffage à 100°C , par le vide ou par exposition dans une atmosphère desséchante.
- l'eau d'adsorption ou liée : elle est retenue par des ions du réseau cristallin ou par cation de surface. Cette eau ne participe pas à la structure de la molécule.
- l'eau zéolithique (eau interfoliaire) : elle est liée à des composés cristallisés présentant des lacunes de réseau de dimensions suffisantes pour loger des molécules d'eau.
- l'eau de cristallisation : les molécules d'eau participent à la structure du cristal, leur élimination détruit le cristal.
- l'eau de constitution : en fait, il s'agit de groupes OH intégrés dans la structure cristalline et

liés à la composition chimique du composé.

II 4.3.7 propriétés thermiques

A analyse thermique différentielle

(A.T.D)

L'analyse thermique différentielle est basée sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière. Elle consiste à prendre la différence de température entre l'échantillon et un corps neutre de référence, qui ne subit aucune modification thermique au cours du chauffage.

La courbe thermique différentielle (figure n°4) comporte une série de trois phénomènes endothermiques, s'étageant à des températures croissantes et un phénomène exothermique se situant vers 900°C. Le premier crochet endothermique à basse température (se terminant vers 200°C) est assez important correspond au départ de l'eau retenue entre les feuillets, et sa forme dépend des cations adsorbés. Si ces cations sont très hydratés (Ca^{2+} par exemple), le pic se dédouble; on a deux réactions: le départ de l'eau adsorbée par les feuillets, puis, à une température légèrement

supérieure, celui de l'eau d'hydratation du cation.

Si ces cations sont peu hydratés ou pas hydratés, on a qu'un seul pic, moins accentué en général.

Le deuxième accident, c'est une réaction endothermique qui est due à la déshydratation du minéral et se manifeste vers 650°C .

Enfin un troisième crochet plus ou moins intense apparaît vers 850°C et précède de peu le phénomène exothermique. Il semble lié à une légère perte de poids accompagnant le départ des derniers hydroxyles.

Le phénomène exothermique a une intensité très variable. Il est peu marqué ou absent dans le cas de minéraux saturés de cations monovalents.

Il présente au contraire une intensité considérable lorsque la montmorillonite a été lessivée par les acides ou saturée par l'aluminium.

Les autres crochets sont susceptibles de varier assez sensiblement suivant les traitements ou les cations échangeables fixés par le minéral.

13. étude thermopondérale

La méthode consiste à déterminer en fonction de la température les quantités de constituants volatils dégagés ou parfois fixés par l'échantillon. Ainsi, on enregistre

de manière continue la perte de poids d'un échantillon régulièrement chauffé.

La courbe thermopondérale (figure n° 5) présente deux pertes de poids; l'une extrêmement importante à basse température correspond au départ de l'eau hygroscopique.

La perte de poids dépend dans une très large mesure de l'hydratation de l'échantillon, tout comme d'ailleurs la courbe thermique différentielle.

Pour un échantillon séché à l'air et contenant une quantité importante de cations divalents, comme bases échangeables, la perte de poids est de 15 p. 100.

La fin de la courbe présente toujours quand les cations échangeables sont divalents un décrochement correspondant à une perte d'eau de 4 à 5 p. 100 et qui semble traduire la rétention plus ou moins élevée de l'eau d'hydratation. Ce fait est à mettre en parallèle avec le dédoublement du phénomène endothermique de la courbe A.T.D. Après ce premier départ d'eau, on n'observe généralement pas un palier net, mais une faible perte de poids en fonction de la température jusque vers 550°C, où se manifeste un second accident lié à la décomposition des hydroxyles.

La quantité d'eau est également variable, mais représente environ 3,5 à 4 p. 100 en poids de l'échantillon.

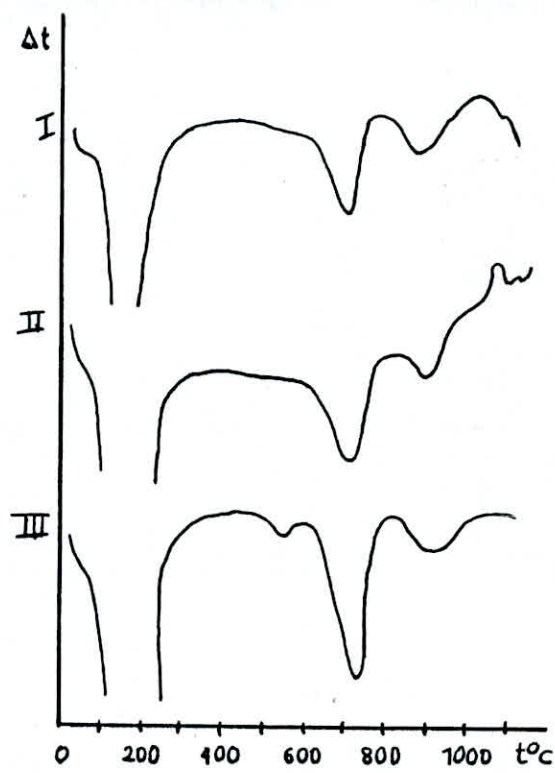


FIG N°4 : courbes d'analyse thermique différentielle de montmorillonites

I . camp Berteaux (MAROC)

II . Attapulgis

III . De France: le crochet endothermique supplémentaire vers 500 °C correspond à la présence de Kaolinite

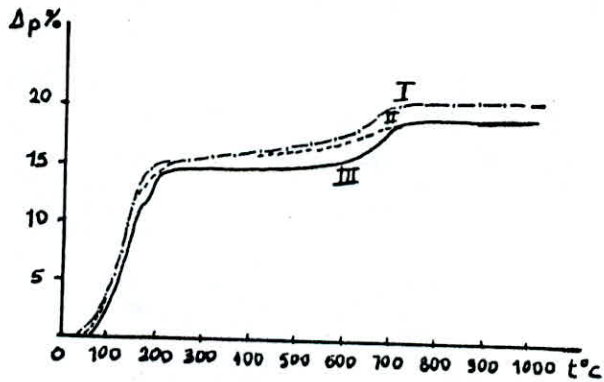


Fig N°5: courbes thermopondérales de montmorillonites

I .camp Berteaux (MAROC)

II .Montmorillonite française

III .Lella MARINIA (ALGERIE)

initial.

Enfin, vers 800°C , on observe souvent un dernier départ d'eau d'environ 0,5 p. 100.

4.3.3. liaison entre les feuillets

Examinons quelle est la nature des forces qui permettent l'association des feuillets puisque ce sont elles qui déterminent la stabilité du cristal.

Dans le cas des micas et des chlorites, on peut estimer qu'il s'agit d'une liaison ionique tout à fait comparable, quand à sa nature, à celle qui assure la stabilité du feuillet. La différence réside dans l'intensité des forces qui maintiennent la stabilité du système.

La liaison la plus stable se présente dans le cas des chlorites où le déficit de charge dû à la substitution d'un élément trivalent au silicium dans le feuillet mica est compensé par un excès de charges du feuillet hydroxyde. Cet excès de charges est obtenu par la substitution d'un élément trivalent à un élément divalent de ce même feuillet. L'affaiblissement des forces, dans ce cas, est dû à la distance relativement grande des charges compensatrices, ce qui diminue l'intensité de l'attraction

coulombienne.

Un processus analogue apparaît dans le cas du mica où les déficits de charges des feuillets sont compensés par des ions monovalents, généralement du potassium, logés dans les cavités hexagonales superficielles. Là encore, est le faible potentiel ionique du potassium et la faible densité de charge d'un feuillet à l'autre qui permettent le clivage.

Quand, dans un minéral, il y a substitution en couche octaédrique, cas de la montmorillonite, la liaison est si faible qu'elle se brise sous la simple action de l'eau.

II.4.3.9 domaine d'utilisation

Vue son exploitation peu coûteuse et l'importance de ces propriétés physico-chimiques, la bentonite a connue une large application dans les domaines industriels les plus divers. Elle est utilisée comme terre décolorante dans l'industrie des matières grasses pour la raffinerie des huiles végétales et minérales et des acides et pour la clarification des vins, jus, comme liant dans le génie civil et en céramique, en tant que boues de forage pétroliers et hydraulique, comme

catalyseur et échangeur d'ions, comme matière absorbante de l'humidité et des mauvaises odeurs. Elle est également utilisée dans l'industrie du papier, des produits cosmétiques et pharmaceutiques, dans la fabrication du savon, dans le traitement des eaux polluées et dans la protection de l'environnement (régénération des sols, purification des eaux d'irrigation polluées par les engrais, stabilisation du PH des sols etc...). Elle est apparue d'une utilisation très intéressante en agriculture, en effet ces propriétés de gonflement et d'adsorption de matières minérales font d'elle un amendement de choix des sols sableux. Le rôle de la bentonite réside, donc, dans l'augmentation de la capacité cationique des sols amendés et de l'accroissement de l'humidité des sols par réduction de leur perméabilité.

II - 4 - 4 - SORPTION DES COLORANTS SUR

LES MINÉRAUX ARGILEUX

BIKOV et YAKOVLEVA [13] soulignent tout d'abord que l'interprétation des résultats obtenus lors de l'adsorption en phase liquide est plus difficile que l'interprétation des résultats obtenus en phase gazeuse car l'eau

(solvant) est adsorbée elle aussi. Les auteurs ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène et du rouge congo sur certaines argiles de l'U.R.S.S et de l'extrême orient et ils ont montré que le bleu de méthylène s'adsorbe mieux que le rouge congo.

D'autre part, lorsqu'ils font l'adsorption de ces deux colorants ils observent parallèlement des propriétés d'échange d'ion avec les argiles. Dans un autre travail, ces auteurs ont étudié la sorption de ces deux colorants pris séparément et en mélange, sur différents minéraux argileux ; ils ont montré que la sorption des deux colorants augmente suivant qu'on utilise la kaolinite, l'illite, ou la bentonite.

HOFFMAN et ses collaborateurs [14 à 16] ont remarqué qu'entre les argiles et les cations des colorants se réalise un échange d'ions semblable à l'échange avec des ions non organique. Cependant ces auteurs montrent une différence lorsqu'ils ont une sorption du bleu de méthylène sur la montmorillonite. Le bleu de méthylène pénètre entre les couches de silicate en augmentant l'intervalle entre deux couches voisines. Quand il existe dans la solution des cations Li et Na , la sorption du bleu de méthylène augmente d'une façon remarquable ; par contre

les sels de césium et de potassium n'influent pas sur l'adsorption.

Dans un autre travail [17], certains chercheurs ont obtenu des isothermes d'adsorption de bleu de méthylène sur les montmorillonites possédant des cations d'échange différents et ils ont trouvé que l'adsorption des colorants diminue avec l'augmentation de valence du cation d'échange de la montmorillonite.

Certains auteurs [18] ont étudié la sorption de différents colorants sur la kaolinite possédant des hydrogènes sur les points d'échange et ont trouvé que les isothermes d'adsorption dans le domaine des basses et moyennes concentrations de solution ont la même allure que les isothermes de Langmuir.

En étudiant l'influence des températures sur le processus d'adsorption, certains chercheurs [19] ont montré que :

- 1) - L'augmentation de la température entraîne une augmentation de l'adsorption du violet cristallisé et du vert de mallachite.
- 2) - L'adsorption du bleu de méthylène est pratiquement indépendante de la température.

De nombreux auteurs [20-21-22-23-24-25]

soulignent que l'adsorption des colorants dépend du traitement préalable des argiles. C'est ainsi que KARTSAKOV [22] a montré que les argiles de Karkov qui n'ont pas subi de traitement ainsi que celles qui ont été traitées à 1000°C n'adsorbent pas le bleu de méthylène contrairement à celles qui ont été traitées à une température inférieure à 1000°C . Pour ces argiles l'auteur détermine un temps optimal de contact, entre la solution et le bleu de méthylène et l'argile, de 50 minutes. Dans un autre travail, ce même auteur détermine la température d'activation des argiles entre 100 et 150°C . S'intéressant à l'adsorption d'autres colorants, OBRETENOV et ses collaborateurs [26] ont trouvé les résultats suivants lors de l'étude de l'adsorption des colorants jaune chromé, bleu chromé, rouge chromé, sur la bentonite activée par la température et par les acides sulfurique et chlorhydrique, la température optimale est de 150°C , une activation acide diminue l'adsorption. Pour $0,1\text{ g/l}$ le degré de purification est de 92% pour le chrome bleu.

OBRETENOV et ses collaborateurs [27] ont étudié la possibilité des bentonites préalablement traitées avec éthylène diamine, diéthylène triamine et triéthylène triamine (dans le but de remplacer les résines synthé-

tiques par des bentonites) d'adsorber les colorants chrome bleu, chrome rouge et chrome jaune ; ils ont trouvé que :

- 1°) - Le pouvoir adsorbant augmentait avec le nombre d'atome de carbone dans les molécules amines ;
- 2°) - La concentration maximale de l'agent modificateur (amine) est de 20 % .
- 3°) - La température de contact avec la solution n'influe pas sur la décoloration .
- 4°) - Le degré de purification atteint 97% pour une solution de concentration 0,1 g/l .

Ils ont d'autre part étudié [283] l'adsorption du bleu de méthylène et du méthyl violet sur les bentonites Bulgares non activée et modifiées (par exemple par addition de carbamide NH_2CONH_2 à haute pression et température).

Lors de l'étude de l'influence de l'adsorption des colorants sur l'adsorption de l'eau, ces auteurs ont trouvé que le remplacement des cations non organiques fixés sur la bentonite avec les cations organiques du colorant diminue la quantité d'eau adsorbée. De plus l'équipe d'OBRETENOV [29], lors de l'adsorption des colorants directs sur la bentonite de Kardjali, a trouvé que l'adsorption est maximale pour une bentonite activée par l'acide

sulfurique à 20%. Ces mêmes auteurs [30] ont aussi adsorbé des colorants antraquinone sur quatre bentonites Bulgares. Ils ont montré qu'une activation acide augmente de deux fois le pouvoir adsorbant. Dans un autre travail [31] où ils étudient l'adsorption du bleu de méthylène sur les bentonites Bulgares (0,5g de bentonite/50 ml de solution), ils ont vérifié que l'équation de Langmuir correspond aux résultats obtenus. Ils ont de plus montré que la bentonite au sodium échange mieux que la bentonite au calcium.

II - 4.5 - APERÇU GÉNÉRAL SUR LE MODE DE FIXATION DE QUELQUES PARTI- CULES ORGANIQUES SUR LA BENTONITE

La fixation des particules organiques sur la bentonite se fait grâce à la présence dans la particule organique de certains groupements tels que $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$ etc... qui iront se fixer sur la bentonite à l'endroit où se trouvent les

groupements $-Mg-OH$, $=Al-OH$, $Si-OH$.

Ces groupements se trouvent sur la surface de la bentonite et ont une affinité pour les particules organiques.

Notons que ce type de fixation est aussi valable pour les colorants que pour les eaux souillées par les détergents, ou autres particules organiques, et il serait intéressant de connaître le mécanisme de fixation de certaines molécules sur la bentonite. Nous donnons quelques exemples courants :

-1. Molécules contenant le groupe $(-OH)$.

Ce groupe $(-OH)$ existe souvent dans les molécules organiques compliquées et est toujours présent dans les alcools. Dans ce cas la particule organique peut s'accrocher sur la bentonite grâce au groupe $(-OH)$. En effet ce groupe $(-OH)$ peut, tel que l'eau, former des octaèdre (déformés) autour des cations échangeables de la bentonite.

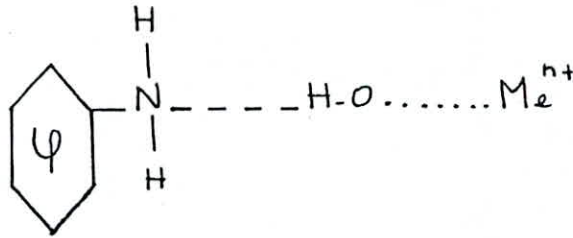
Lorsque le groupement $(-OH)$ pénètre entre les feuillets, il peut former une ou deux couches et augmenter la distance jusqu'à 17 \AA , ainsi les molécules organiques contenant un tel groupement auront une très grande affinité pour la bentonite.

-2. Molécules contenant le groupe $(-NH_2)$ (exemple : aniline).

Selon différents auteurs, plusieurs cas peuvent se

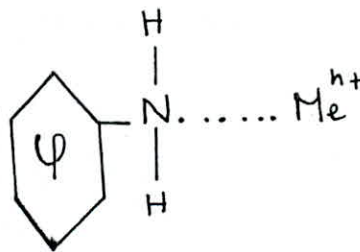
présenter :

- ** Ainsi d'après TARASEVITCH et OFTCHARENKO [32] nous avons,

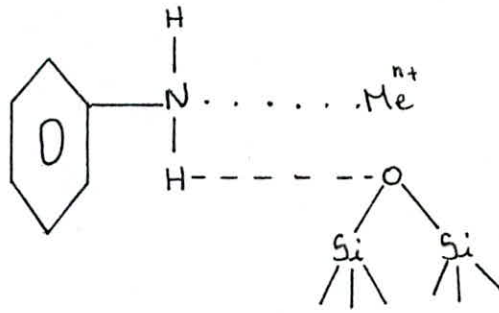


Le groupe $(-\text{NH}_2)$ s'accroche au métal par l'intermédiaire de l'eau fixe sur le métal.

- ** D'après HELLER et YARIV [33] le groupe $(-\text{NH}_2)$ s'accroche directement sur le cation échangeable sans eau intermédiaire



- ** D'après TANAKA et ODASAWARA [34], le groupe $(-\text{NH}_2)$ s'accroche par l'intermédiaire de cation échangeable et de l'oxygène appartenant aux groupes hydroxydes existant sur la surface de la montmorillonite. Ainsi nous avons :



- 3. Molécules contenant des groupes ($>C=O$) (par exemple acétone).

D'après PARFITT et MORTLAND, l'acétone tout comme l'eau peut pénétrer entre les feuillets et donner une structure octaédrique autour des cations tels que calcium, sodium, etc... [35]

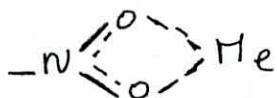
- 4. Molécules contenant le groupe ($-CN$) (exemple : l'acétonitril CH_3CN).

L'acétonitril pénètre entre les feuillets de montmorillonite et se fixe verticalement, on peut même avoir deux couches d'après TARASEVITCH [36], et l'intervalle entre les feuillets peut atteindre $19,8 \text{ \AA}$. Les molécules d'acétonitril entourent les cations de valence deux se trouvant sur la bentonite en formant des octaèdres (déformés) et on peut obtenir des complexes tel que $(Me (CH_3CN)_n)^{m+}$

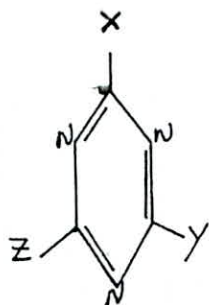
- 5. Molécules contenant le groupe ($-N \leq O$)

D'après SALTZMAN et YARIV [37] nous avons soit

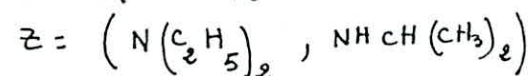
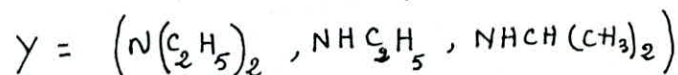
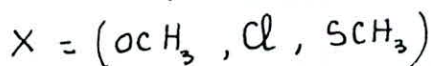
-N^o-----H^H.....Me avec eau intermediaire.
 soit une liaison directe avec le métal échan-
 geable



-6. Molécules triazones



X, Y, Z pouvant être différents radicaux tel que :



Les relations des différentes formes triazones avec les
 argiles dans l'eau se décrivent à l'aide des équations
 suivantes [3E3]



III. PARTIE

EXPERIMENTALE

III. 1. NATURE ET ORIGINE DES COLORANTS UTILISES

Les colorants que nous avons utilisés sont:

Bleu de méthylène

Bleu marine maxilon FRL

Rouge astrazon GTLN

CIBA (Suisse)

BAYAR (Allemagne
Fédérale)

Les colorants bleu marine maxilon FRL et rouge astrazon GTLN nous ont été fournis par la SONITEX de BAB-EZZOUAR.

Le bleu de méthylène est un colorant basique, il fait partie des colorants thiazine (remplacement de l'oxygène par le soufre dans la formule des oxazines)

Le bleu de méthylène teint en bleu vif le coton mordancé en tanin ou en katanol de même que la soie naturelle.

En ce qui concerne les colorants bleu marine maxilon FRL, rouge astrazon GTLN, nous n'avons aucune indication, uniquement qu'ils sont des colorants

basiques utilisés pour la teinture des fibres synthétiques.

III. 2. MODE OPERATOIRE

III. 2.1. PREPARATION DE LA BENTONITE

La préparation de l'échantillon de bentonite consiste à le concasser, le sécher à l'étuve réglée à 100°C , puis à le broyer et le tamiser jusqu'à une granulométrie de $0,1\text{ mm}$.

III. 2.2. ACTIVATION THERMIQUE

Concernant l'activation thermique de la bentonite, nous avons mis des échantillons, dans l'étuve, réglée successivement aux températures suivantes : $110 - 150 - 175 - 200 - 250^{\circ}\text{C}$ et cela pendant 24 heures. Pour l'activation de la bentonite à 400°C nous avons utilisé un four à moufle de marque PROLABO, sa température varie de zéro à 1200°C .

III. 2.3. ACTIVATION ACIDE

La figure n° 6 représente le schéma de l'installation où nous avons réalisé l'activation de nos échantillons.

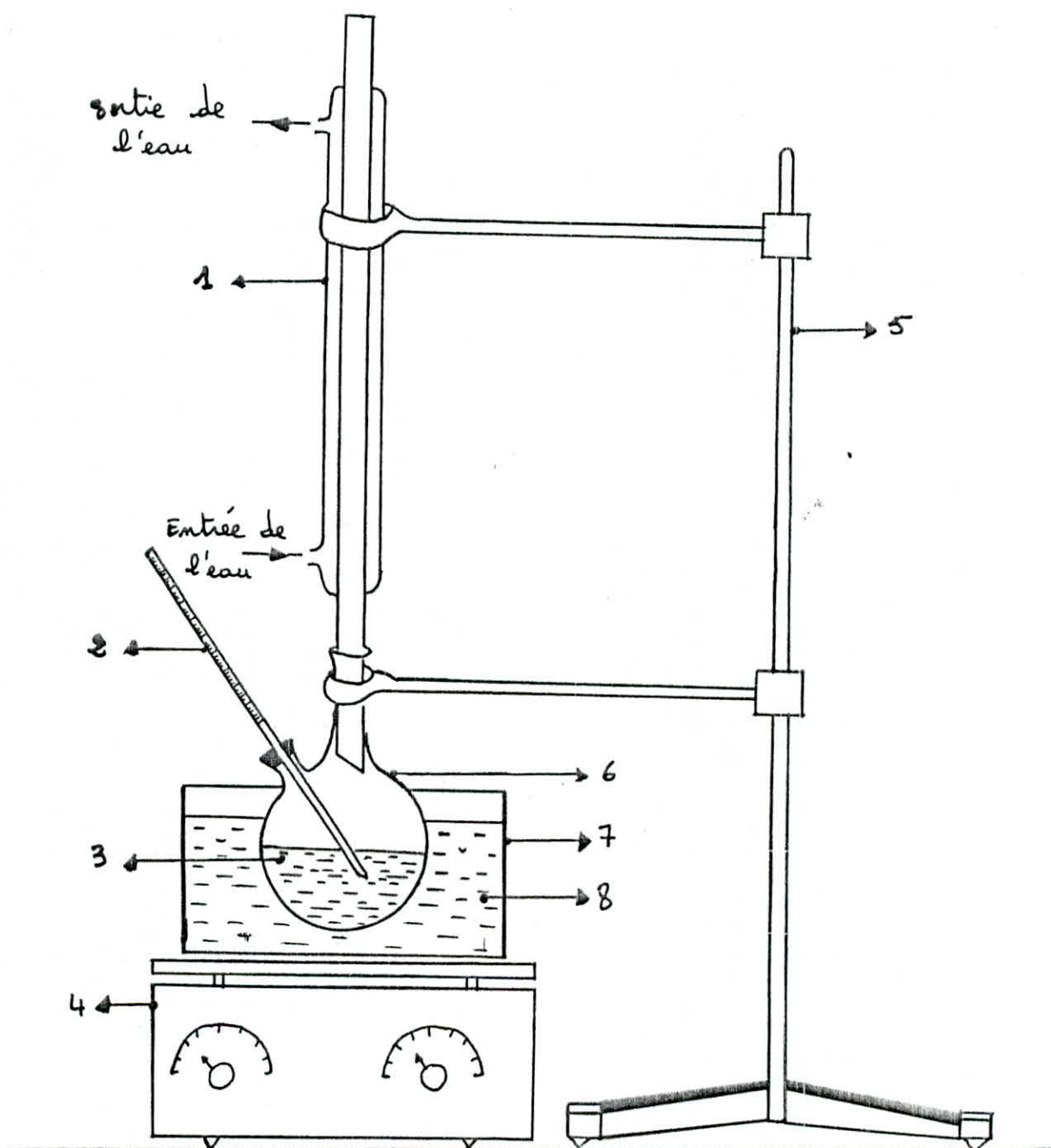


FIG. N° 6

- | | |
|---------------------------------------|---------------------|
| - 1 - Réfrigérant | - 5 - Statif |
| - 2 - thermomètre | - 6 - ballon |
| - 3 - Solution acide + bentonite | - 7 - cristalliseur |
| - 4 - plaque chauffante et magnétique | - 8 - eau |

L'activation acide de la bentonite consiste à mettre en contact la bentonite avec une solution acide. Les agents d'activation que nous avons utilisés sont l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique à des concentrations respectivement 5 - 10 - 15 - 20 - 25 et 30% (pourcentage massique).

On introduit, dans un ballon, de 500 ml muni d'un thermomètre et d'un réfrigérant 250 ml de solution acide, puis 2 g de bentonite. On met à l'intérieur du ballon un barreau magnétique pour assurer l'agitation. Pour chauffer et agiter, on dispose le système à l'intérieur d'un bain marie au dessus d'une plaque chauffante et magnétique.

La bentonite est activée durant six (6) heures et cela sous une agitation constante et continue. Le temps d'activation est déterminé à partir de l'instant où la température de la suspension atteint la température maximale, dans notre cas 95°C.

Une fois que la bentonite est activée, elle est filtrée sur Büchner, puis lavée avec l'eau distillée jusqu'à disparition totale des traces de l'acide.

Pour vérifier que l'acide a complètement disparu ; on ajoute au filtrat un réactif sensible au type d'acide utilisé, d'où dans le cas de l'acide sulfu-

rique on ajoute au filtrat du chlorure de baryum et dans le cas de l'acide chlorhydrique on ajoute au filtrat du nitrate d'argent. Le lavage de la bentonite est terminé si le filtrat ne donne plus la réaction des sulfates avec le chlorure de baryum ou de chlorure avec le nitrate d'argent (on observe plus de trouble dans le filtrat).

I. 2.4. DECOLORATION

Pour effectuer la décoloration, nous avons préparé, dans un premier temps, des solutions artificielles avec les colorants bleu de méthylène, bleu marine maxilon FRL et rouge astrazon GTLN à une concentration de 0,1 g/l. On met, dans un erlen de 250 ml, une certaine masse "m" de bentonite activée de différentes façons, en contact avec 100 ml de solution colorée à 0,1 g/l, et cela pendant un temps de contact "t".

Le mélange est ensuite filtré, après on passe à l'analyse du filtrat pour déterminer sa concentration finale.

III - 2.5 - METHODE D'ANALYSE

Pour analyser et déterminer la concentration de la solution colorée après décoloration, on utilise un colorimètre de type PHOTOELECTRIC COLORIMETER MODEL F.01..

Le principe de la colorimétrie : un faisceau lumineux de longueur d'onde λ et d'intensité I_0 traversant une cuve d'épaisseur L et contenant une solution colorée de concentration C , une partie de I_0 sera transmise et une autre sera absorbée par la substance, d'où on détermine la teneur du produit provoquant la coloration en mesurant l'intensité de la lumière qui a traversé cette solution ou en mesurant la transmission.

III - 2.6 - DETERMINATION DES PARAMETRES

OPTIMUMS

Les paramètres optimums qu'on doit déterminer pour chaque colorant sont :

- la concentration de l'acide (activation par acide) ou la température (activation par chauffage).
- la masse de bentonite
- le temps de contact.

Au début, nous déterminons pour chaque mode d'activation le paramètre (concentration de l'acide ou température) qui donne une solution décolorer au maximum. Une fois que ce paramètre est connu, nous faisons varier la masse de bentonite à mettre en contact avec la solution. Ceci nous permettra de déduire la masse optimale correspondante à une décoloration maximale.

Enfin, pour obtenir le temps de contact optimal, nous fixons ces deux paramètres et nous faisons varier le temps de contact.

III.3. ANALYSE DE L'ECHANTILLON TILLON

Toutes les analyses nous ont été faites au haut commissariat à la recherche (HCR).

Les caractéristiques physiques de notre échantillon sont :

- densité réelle : 2,2205
- densité apparente : 0,6728
- PH : 7,92
- Surface spécifique : 28,82 m²/g

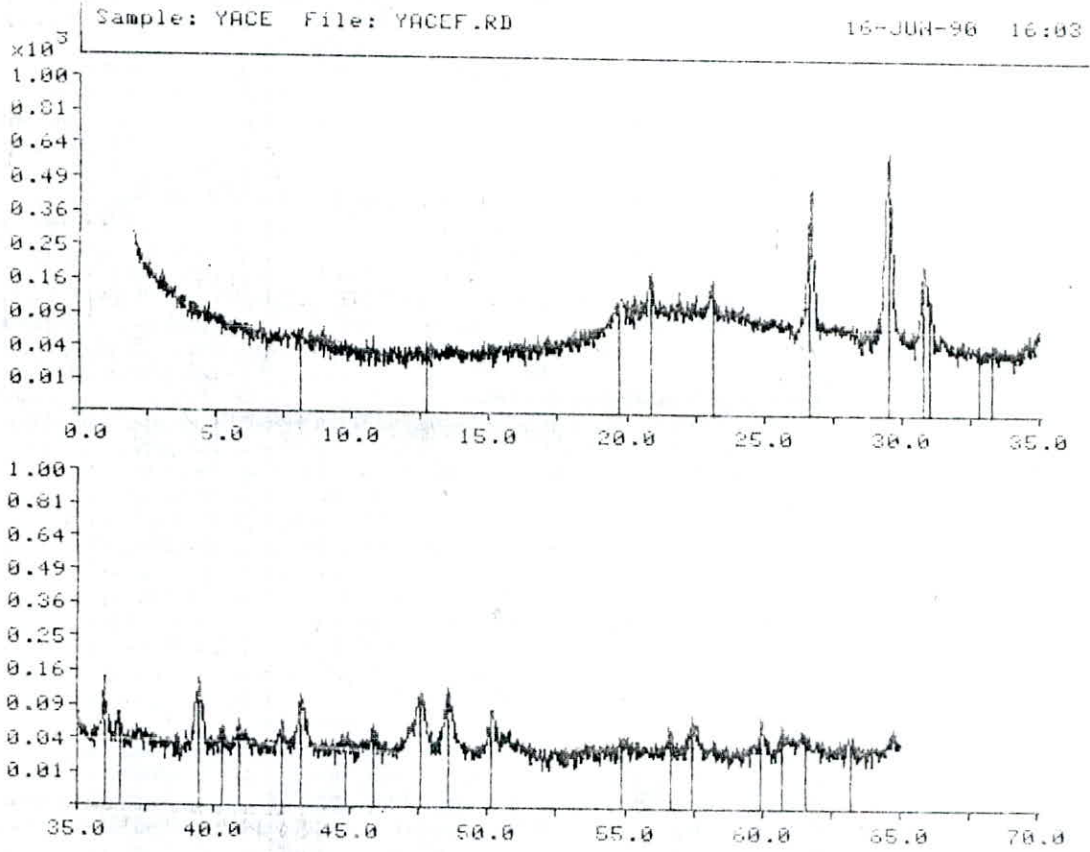
A l'aide d'un microscope électronique à balayage ($\times 625$), nous avons obtenu le cliché n° 1, montrant la texture de notre échantillon, que nous avons comparé à des clichés de référence [39].

L'utilisation de la diffraction X apporte plus d'information en ce qui concerne la composition de l'échantillon, et ce, par l'identification de quelques pics du diffractogramme n° 1 (ce dernier représente l'angle " θ " (position) en fonction de l'intensité "I") [40 - 41]

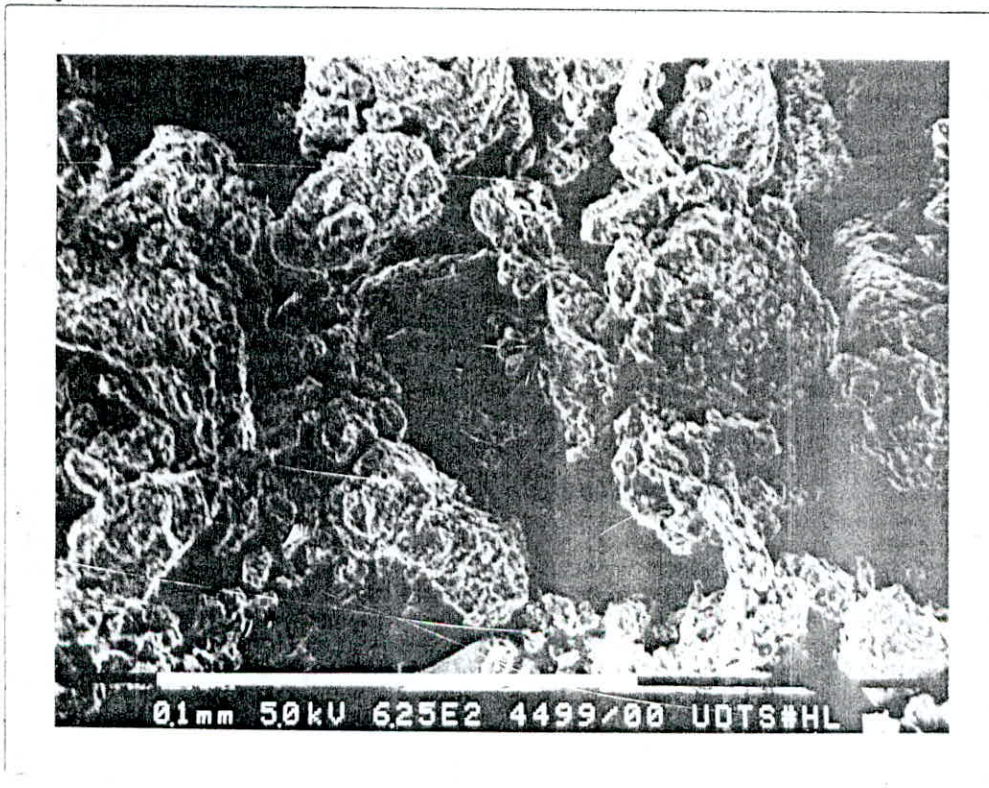
Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Montmorillonite				quartz				calcite			
Pic n°	θ (°)	d (Å)	I (%)	Pic n°	θ (°)	d (Å)	I (%)	Pic n°	θ (°)	d (Å)	I (%)
3	19,6625	4,5112	12,53	6	26,6375	3,3437	76,76	7	29,4450	3,0310	100,00
10	32,7350	2,7335	2	4	20,8275	4,2615	23,26	19	43,1400	2,0952	16,21
25	54,8425	1,6726	3,29	24	50,1050	1,8181	11,01				
30	61,4725	1,5071	3,62								

Ces dernières analyses (microscopie électronique et diffraction X) contribuent à affirmer que l'échantillon utilisé est une bentonite.



Diffractogramme n° 1.



cliché n° 1

Listed DI file name : YACEF.DI
 Raw data file name : YACEF.RD
 Sample identification : YACEF
 Date of measurement : 18-JUN-90
 Generator settings : 50 kV, 35 mA
 Step size, count time : 0.020 deg, 1.00 s
 Angle range (2theta) : 2.010 - 64.980 deg
 A1, A2 wavelengths : 1.54056, 1.54435 Ang
 Range in d-spacing : 1.4340 - 43.9165 Ang
 Monochromator used : Yes
 Maximum peak counts : 511. cts, 511. cps
 S.E.C. function applied :

0.00113 * 2theta + -0.00100

Peak no	Angle (deg)	Tip width (deg)	Peak (cts)	Backg (cts)	D-spac (Ang)	I/I _{max} (%)	Type			Qual
							A1	A2	Qt	
1	8.1225	0.96	10.	46.	10.8762	2.00	X	X		1.23
2	12.7475	0.10	13.	28.	6.9386	2.54	X	X		0.76
3	19.6625	0.48	64.	46.	4.5112	12.53	X	X		2.00
4	20.8275	0.16	119.	62.	4.2615	23.26	X	X		1.91
5	23.1175	0.06	59.	90.	3.8442	11.61	X	X		0.66
6	26.6375	0.14	392.	76.	3.3437	76.76	X	X		8.12
7	29.4450	0.18	511.	69.	3.0310	100.00	X	X		10.96
8	30.7150	0.08	144.	52.	2.9085	28.19	X	X		0.71
9	30.9925	0.08	72.	50.	2.8831	14.15	X	X		0.62
10	32.7350	0.12	10.	50.	2.7335	2.00	X	X		0.63
11	33.2050	0.32	10.	38.	2.6958	2.00	X	X		0.71
12	34.9900	0.40	26.	35.	2.5623	5.09	X	X		1.20
13	35.9875	0.08	81.	40.	2.4935	15.86	X	X		0.71
14	36.5250	0.16	29.	40.	2.4580	5.71	X	X		1.23
15	39.4325	0.10	108.	34.	2.2832	21.18	X	X		1.10
16	40.2750	0.16	16.	31.	2.2374	3.13	X	X		0.66
17	40.9000	0.12	27.	29.	2.2046	5.29	X	X		0.89
18	42.4450	0.16	26.	30.	2.1279	5.09	X	X		0.87
19	43.1400	0.10	83.	30.	2.0952	16.21	X	X		0.98
20	44.7650	0.40	10.	31.	2.0229	2.00	X	X		1.41
21	45.7775	0.12	22.	27.	1.9804	4.32	X	X		0.86
22	47.5250	0.28	81.	27.	1.9116	15.86	X	X		4.07
23	48.5225	0.28	88.	27.	1.8746	17.30	X	X		5.37
24	50.1050	0.14	56.	25.	1.8191	11.01	X	X		2.09
25	54.8425	0.24	17.	23.	1.6726	3.29	X	X		0.71
26	56.6275	0.04	29.	27.	1.6240	5.71	X	X		0.62
27	57.3625	0.12	38.	27.	1.6050	7.53	X	X		1.10
28	59.8875	0.12	36.	28.	1.5432	7.05	X	X		1.41
29	60.6475	0.06	32.	27.	1.5257	6.36	X	X		0.66
30	61.4725	0.24	18.	30.	1.5071	3.62	X	X		1.00
31	63.1250	0.48	10.	34.	1.4716	2.00	X	X		0.89

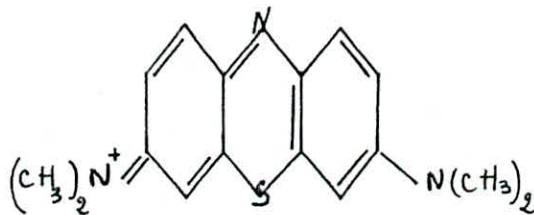
31 peaks identified

III - 4 - DECOLORATION

III - 4 - 1 - BLEU DE METHYLENE

III - 4 - 1 - 1 - décoloration d'une eau contenant le bleu de méthylène à l'aide d'une bentonite activée par chauffage

La formule du bleu de méthylène est la suivante:



On constate que le bleu de méthylène possède un groupement NR₂ qui permet aux particules du colorant de se fixer sur la bentonite.

Pour ce mode d'activation, nous étudions la décoloration d'une eau contenant le bleu de méthylène à l'aide

d'une bentonite séchée à 100°C et activée aux températures suivantes : 110 - 150 - 175 - 200 - 250 et 400°C .

* * Influence de la température d'activation sur le pourcentage adsorbé :

Dans une première étape, nous étudions l'influence de la température sur le pourcentage adsorbé, pour cela nous fixons les paramètres suivants :

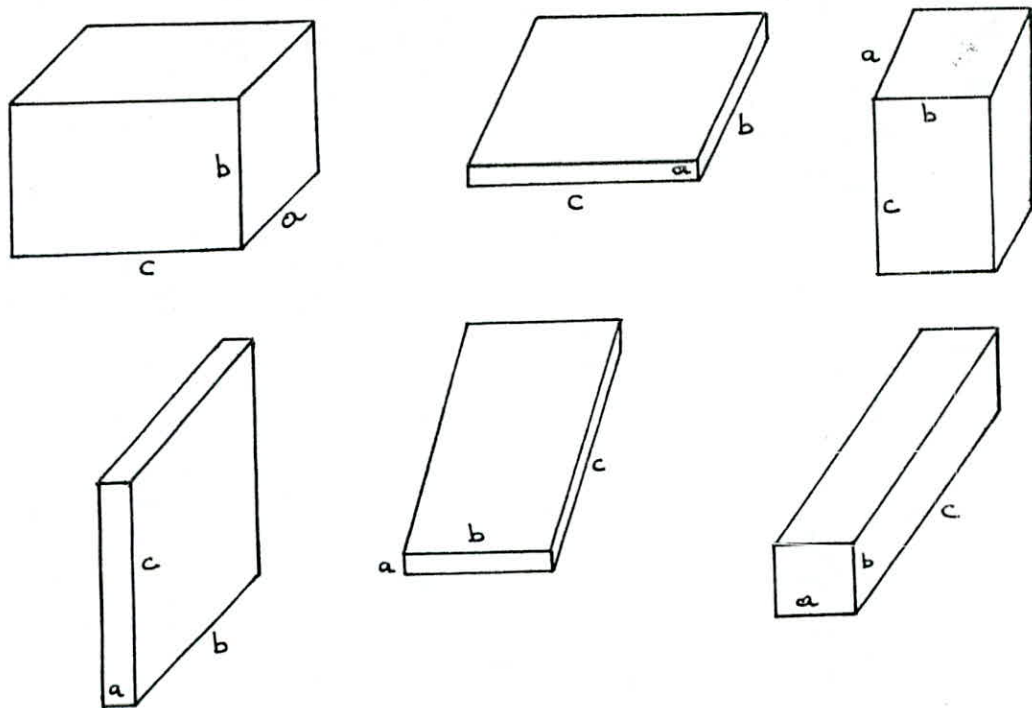
- 2 g de bentonite activée par chauffage
- 100 ml de solution bleu de méthylène à 0,1 g/l
- temps de contact : 120 minutes

Nous représentons sur le tableau n° 3 les résultats obtenus et sur la figure n° 7 la variation du pourcentage adsorbé en fonction de la température.

D'après les résultats et l'allure de la courbe obtenus, nous remarquons que la variation de la température n'influe pas sur le pourcentage adsorbé. En effet, nous obtenons un pourcentage adsorbé constant 99,2 %.

Les résultats obtenus sont explicables si nous admettons comme de nombreux auteurs tel que KELTSSEV [42] que les molécules de bleu de méthylène peuvent être représentées par un parallépipède de dimen-

sions $1,76 \times 0,76 \times 0,42$ nm, et si l'on considère que les feuillets de montmorillonite peuvent être distant de 20\AA soit 2 nm lors d'un gonflement optimal. D'après la forme géométrique de la molécule du bleu de méthylène, les différentes directions probables avec lesquelles la molécules pourra pénétrer entre les feuillets sont présentées ci dessous:



Cependant, quelque soit la position présentée, la plus grande hauteur correspond à la dimension de la diagonale soit à $h = (a^2 + b^2 + c^2)^{1/2} = 1,96$ nm; dimension qui reste toujours inférieure à 2 nm. Donc la position du bleu de méthylène est assurée par la fixation sur la surface latérale et par la

pénétration des particules dans les pores. On sait aussi que le bleu de méthylène peut se présenter aussi bien sous forme de molécules neutres, que sous forme de cations, donc ces molécules peuvent se fixer dans les positions d'échanges mise à nu par le séchage, cela si, on admet [43] que 80% du bleu de méthylène se fixent sous forme de cations et que 20% se fixent sous forme de molécules neutres, dans les deux cas la fixation des molécules est réalisée soit par le phénomène d'échange d'ions, soit par l'adsorption. Puisque nous avons vu que la variation de la température n'influe pas sur le pourcentage adsorbé, alors une bentonite séchée à 100°C est suffisante pour donner une bonne décoloration.

** Influence de la masse de bentonite sur le pourcentage adsorbé:

Dans une seconde étape, nous allons étudier l'influence de la masse de bentonite sur le pourcentage adsorbé. Dans ce cas les paramètres à fixer sont:

- bentonite séchée à 100°C
- 100ml de solution bleu de méthylène à 0,1 g/l
- temps de contact: 120 minutes

Nous représentons sur le tableau n° 4 les résultats obtenus et sur la figure n° E3 la variation du pourcentage adsorbé en fonction de la masse de bentonite.

Nous remarquons, que le pourcentage adsorbé augmente rapidement, en effet, nous obtenons un pourcentage adsorbé de 93% pour une masse de 0,1 g de bentonite naturelle séchée à 100°C. Ensuite le pourcentage adsorbé augmente lentement jusqu'à l'obtention d'un palier, effectivement, on passe d'un pourcentage adsorbé de 93% pour une masse de 0,1 g à un pourcentage adsorbé de 98% pour une masse de 0,2 g puis de 98% pour une masse de 0,2 g à 99,4% pour une masse de 0,4 g de bentonite naturelle séchée à 100°C.

En effet une augmentation de la quantité de bentonite permet une augmentation de la surface d'échange, ainsi que le nombre des positions d'échange.

Au delà d'une masse de 0,4 g de bentonite, nous obtenons un pourcentage adsorbé constant 99,4% qui est représenté par un palier, ce dernier indique, que pratiquement, tout le colorant est adsorbé, et qu'une masse de 0,4 g de bentonite séchée à 100°C en contact avec 100 ml de solution bleu de méthylène à 0,1 g/l est suffisante pour assurer une décoloration quasi-

totale.

* * Influence du temps de contact sur le pourcentage adsorbé:

Après avoir déterminé la masse de bentonite, nous étudions, en dernier lieu, l'influence du temps de contact sur le pourcentage adsorbé.

Les conditions opératoires à fixer, pour déterminer le temps de contact optimal sont:

- 0,4 g de bentonite séchée à 100°C
- 100 ml de solution bleu de méthylène à 0,1 g/l

Nous représentons sur le tableau n° 5 et sur la figure n° 9 l'influence du temps de contact sur le pourcentage adsorbé.

Nous remarquons que le pourcentage adsorbé croît vite pour atteindre un pourcentage adsorbé de 99,2% au bout de 5 minutes, ensuite il croît lentement pour atteindre un palier correspondant à une décoloration maximale, qui est exprimée par un pourcentage adsorbé maximal 99,7%

Pour expliquer l'allure de cette courbe, il est nécessaire

de connaître le mode de présentation des molécules d'eau. Il existe de nombreuses théories concernant cette présentation et celle que nous avons retenue dit que l'eau se présente sous deux aspects présentant différentes formes de liaisons hydrogène. Ainsi, le premier groupe de molécules d'eau présente une structure quasi-cristalline, et le deuxième groupe de molécules d'eau présente des molécules à l'état libre. FRANK et WEN [44] ont proposé un modèle de "Klaster scintillant" (figure n°10)

D'après ces auteurs, l'eau liquide se présente en conglomerat de Klaster qui se composent chacun de 50 à 60 molécules d'eau liées par des liaisons hydrogènes et qui sont séparées d'une à deux couches d'eau à l'état monomères (non liées).

Il existe un équilibre entre les molécules d'eau se trouvant dans les Klasters et les molécules d'eau non liées. En effet nous avons sans cesse formation et destruction des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau du Klaster (le temps de vie d'un Klaster est de 10^{-10} à 10^{-11} seconde).

Si on admet une telle structure de l'eau, on peut expliquer le mécanisme de la fixation du bleu de méthylène de la façon suivante :

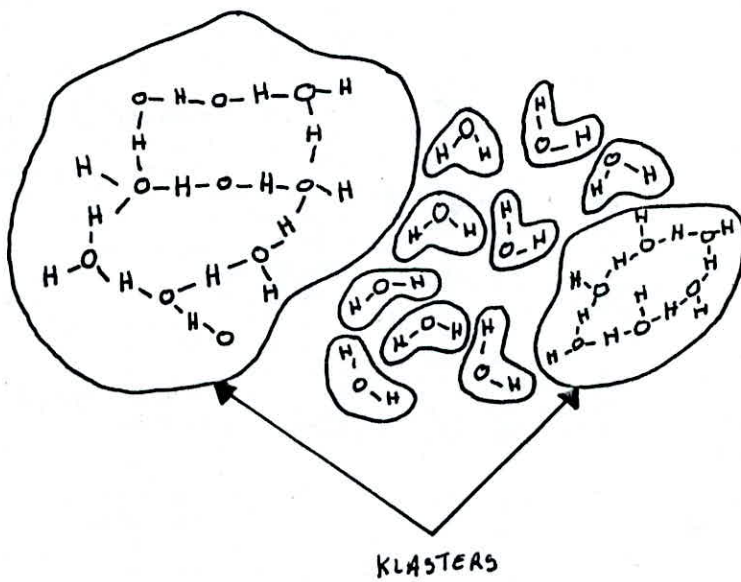


FIG. N° 10: STRUCTURE DE L'EAU LIQUIDE
 D'APRÈS LE MODÈLE "KLASTERS SCINTILLANTS"

Première étape:

Diffusion du colorant de la solution vers la couche limite

Cette diffusion est assez complexe:

- * si la particule de colorant est neutre (molécule), elle doit se frayer un passage entre les klusters, donc dans les zones où les molécules d'eau ne sont pas organisées et où la densité est plus faible. Plus la dimension de la molécule sera élevée, et plus la diffusion de celle-ci sera empêchée.
- * si la particule de colorant est chargée (cation ou anion) il y a possibilité de détruire un certain nombre de kluster.

Dans le cas du bleu de méthylène ces deux mécanismes doivent vraisemblablement avoir lieu.

Deuxième étape:

Diffusion dans la couche limite:

autour de chaque particule de bentonite, il y a une pellicule d'eau d'environ 100 \AA . Cette pellicule n'est pas homogène et la zone autour de la particule a une densité élevée $d = 1,2 [45]$.

Les particules de colorants traversent difficilement cette pellicule.

Troisième étape:

Fixation des colorants:

après avoir traversé la pellicule, le colorant peut se fixer soit sur la surface extérieure de la bentonite, soit diffuser puis se fixer à l'intérieur des pores. Dans les deux cas, le mécanisme de fixation de la particule organique sera soit un échange d'ions, soit une adsorption.

La diffusion dans les pores peut être ralentie ou même empêchée. Car certaines particules déjà fixées peuvent présenter des obstacles à l'ouverture des pores.

Les paramètres optimums à fixer pour décolorer une eau contenant le bleu de méthylène à $0,1 \text{ g/l}$ à l'aide d'une bentonite activée par chauffage sont:

- bentonite naturelle séchée à 100°C
- masse de bentonite : $0,4 \text{ g/100 ml} = 4 \text{ g/l}$
- temps de contact : 10 minutes

BLEU DE METHYLENE

T(c°)	100	110	150	175	200	250	300
C(mg/l)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,6
P(%)	99,2	99,2	99,2	99,2	99,2	99,2	99,4

Tableau n°3 : * Influence de la température d'activation sur le pourcentage adsorbé

* C.O : • $m_B = 2 \text{ g}$ • $t = 12 \text{ mn}$

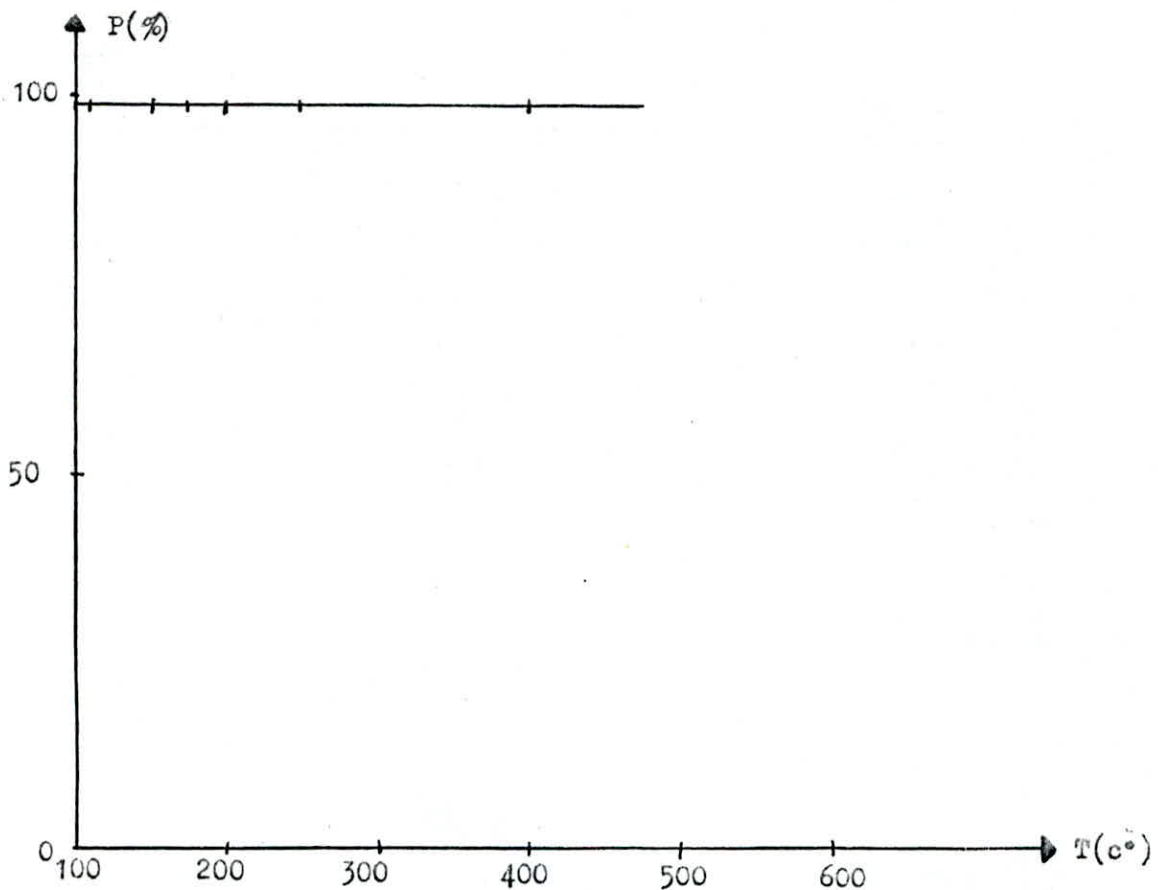


Figure n°7 : * Influence de la température d'activation sur le pourcentage adsorbé

* C.O : • $m_B = 2 \text{ g}$ • $t = 120 \text{ mn}$

$m(g)$	0,1	0,2	0,4	0,6	1
$C(mg/l)$	7	2	0,6	0,6	0,6
$P(\%)$	93	98	99,4	99,4	99,4

Tableau n.4 : * Influence de la masse de bentonite sur le pourcentage adsorbé

* C.O : • bentonite naturelle séchée à 100°C

• $t = 120 \text{ mn}$

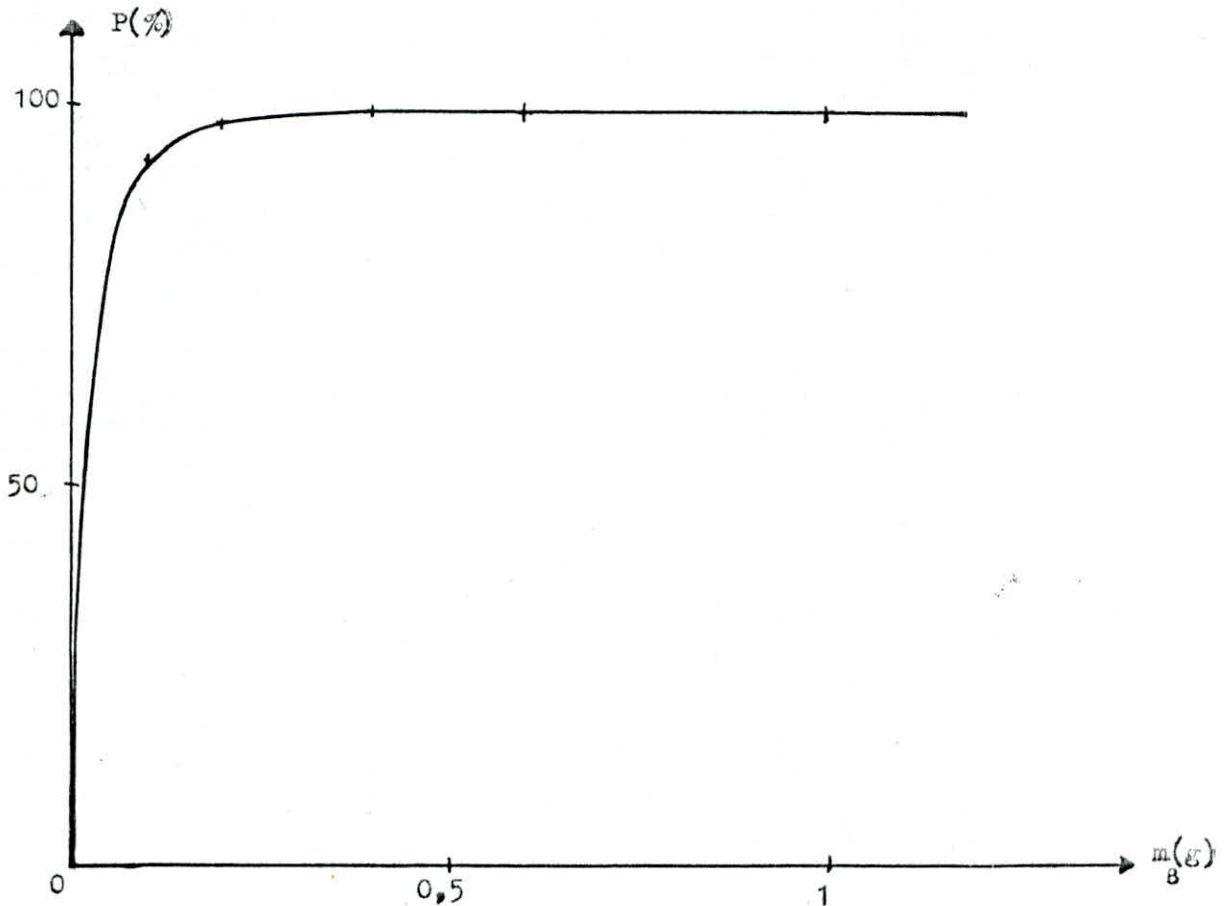


Figure n. E3 : * Influence de la masse de bentonite sur le pourcentage adsorbé

* C.O : • bentonite naturelle séchée à 100°C

• $t = 120 \text{ mn}$

BLEU DE METYLENE

t(mn)	5	10	20	30	40	55	60
C(mg/l)	0,8	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
P(%)	99,2	99,7	99,7	99,7	99,7	99,7	99,7

Tableau n°5 : * Influence du temps de contact sur le pourcentage adsorbé

* C.O : $m_B = 0,4$ g de bentonite naturelle séchée

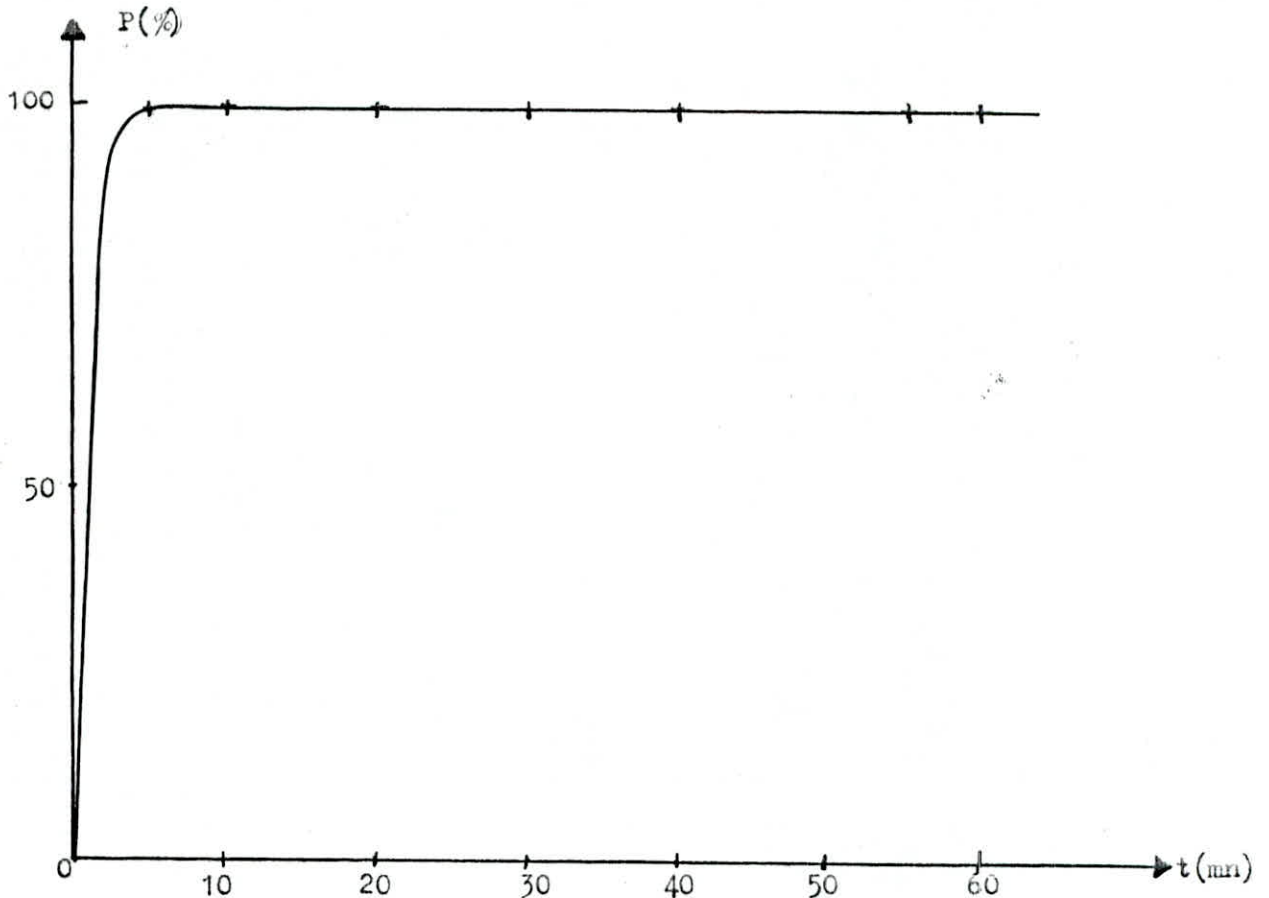


Figure n°9 : * Influence du temps de contact sur le pourcentage adsorbé

* C.O : $m_B = 0,4$ g de bentonite naturelle

II. 4.1.2. décoloration d'une eau contenant
le bleu de méthylène à l'aide
d'une bentonite activée par
l'acide sulfurique (H_2SO_4)

** Influence de la concentration de l'acide sulfurique sur
le pourcentage adsorbé :

Dans un premier temps, nous étudions l'influence de la concentration de l'acide sulfurique sur le pourcentage adsorbé.

Nous représentons sur le tableau n° 6 et sur la figure n° 11 l'influence de la concentration de l'acide sulfurique sur le pourcentage adsorbé.

Nous fixons arbitrairement les conditions opératoires suivantes :

- 2 g de bentonite activée par l'acide sulfurique
- 100 ml de solution bleu de méthylène à 0,1 g/l
- temps de contact : 120 minutes

D'après les résultats obtenus, nous constatons que la

variation de la concentration de l'acide sulfurique n'influe pas sur le pourcentage adsorbé. En effet, nous obtenons un pourcentage adsorbé constant 99,7%.
Donc nous concluons qu'une bentonite naturelle séchée à 100°C est suffisante pour atteindre une décoloration maximale et quasi-totale.

III. 4. 1. 3. décoloration d'une eau contenant le bleu de méthylène à l'aide d'une bentonite activée par l'acide chlorhydrique (HCL)

** Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique sur le pourcentage adsorbé :

D'après le tableau n° 7 et la figure n° 12, nous remarquons que l'activation de la bentonite par l'acide chlorhydrique, de même que pour l'acide sulfurique, n'influe pas sur le pourcentage adsorbé. Effectivement, nous obtenons un pourcentage adsorbé constant 99,2%.

Sur cette remarque, nous pouvons dire qu'une

$[H_2SO_4]$ (%)	5	10	15	20	25	30
C (mg/l)	0,8	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
P (%)	99,2	99,7	99,7	99,7	99,7	99,7

Tableau n° 6 : * Influence de la concentration de l'acide sulfurique sur le pourcentage adsorbé

* C.O. : • $m_B = 2\text{ g}$ • $t = 120\text{ mn}$

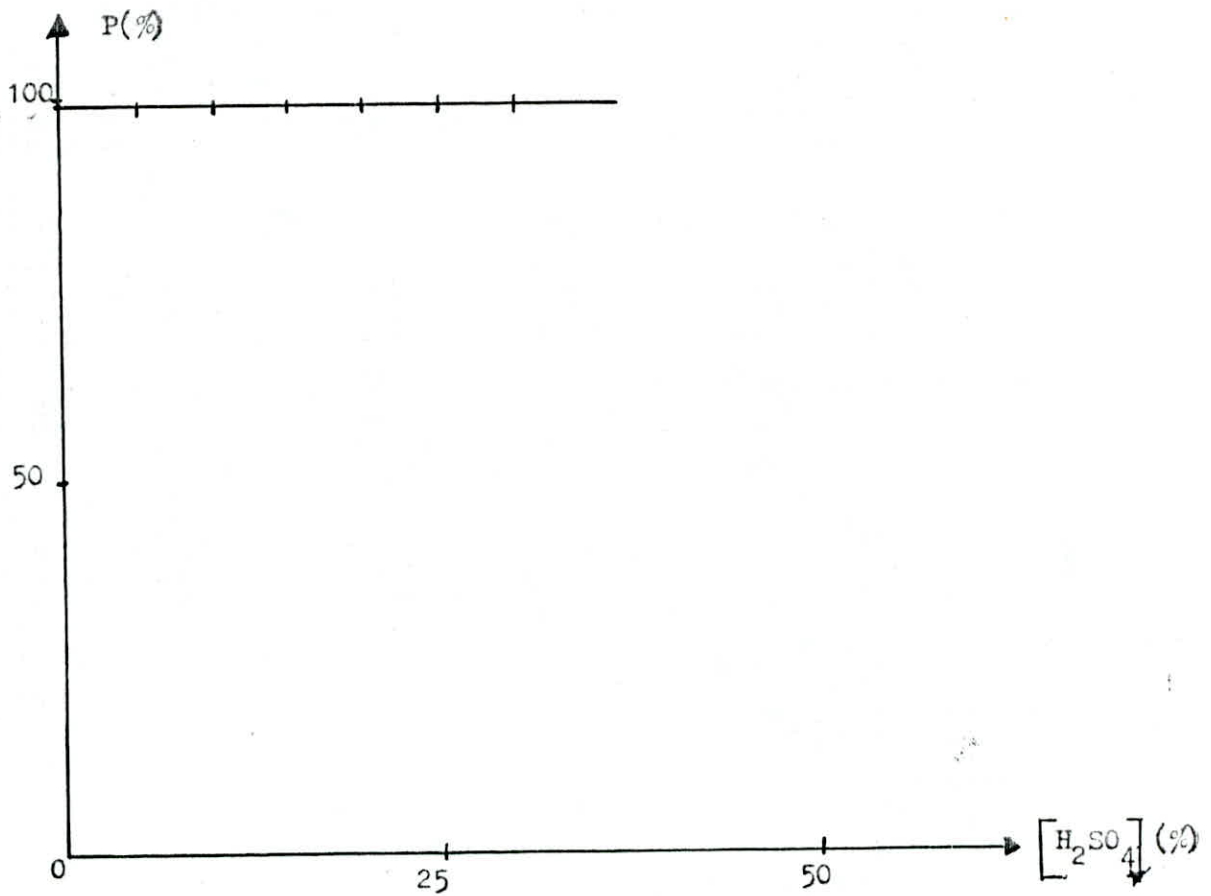


Figure n° 11 : * Influence de la concentration de l'acide sulfurique sur le pourcentage adsorbé

* C.O. : • $m_B = 2\text{ g}$ • $t = 120\text{ mn}$

[HCl](%)	5	10	15	20	25	30
C(mg/l)	0,8	1	0,8	0,8	0,8	0,8
P(%)	99,2	99	99,2	99,2	99,2	99,2

Tableau n°7 : * Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique sur le pourcentage adsorbé

* C.O : • $m_B = 2 \text{ g}$ • $t = 120 \text{ mn}$

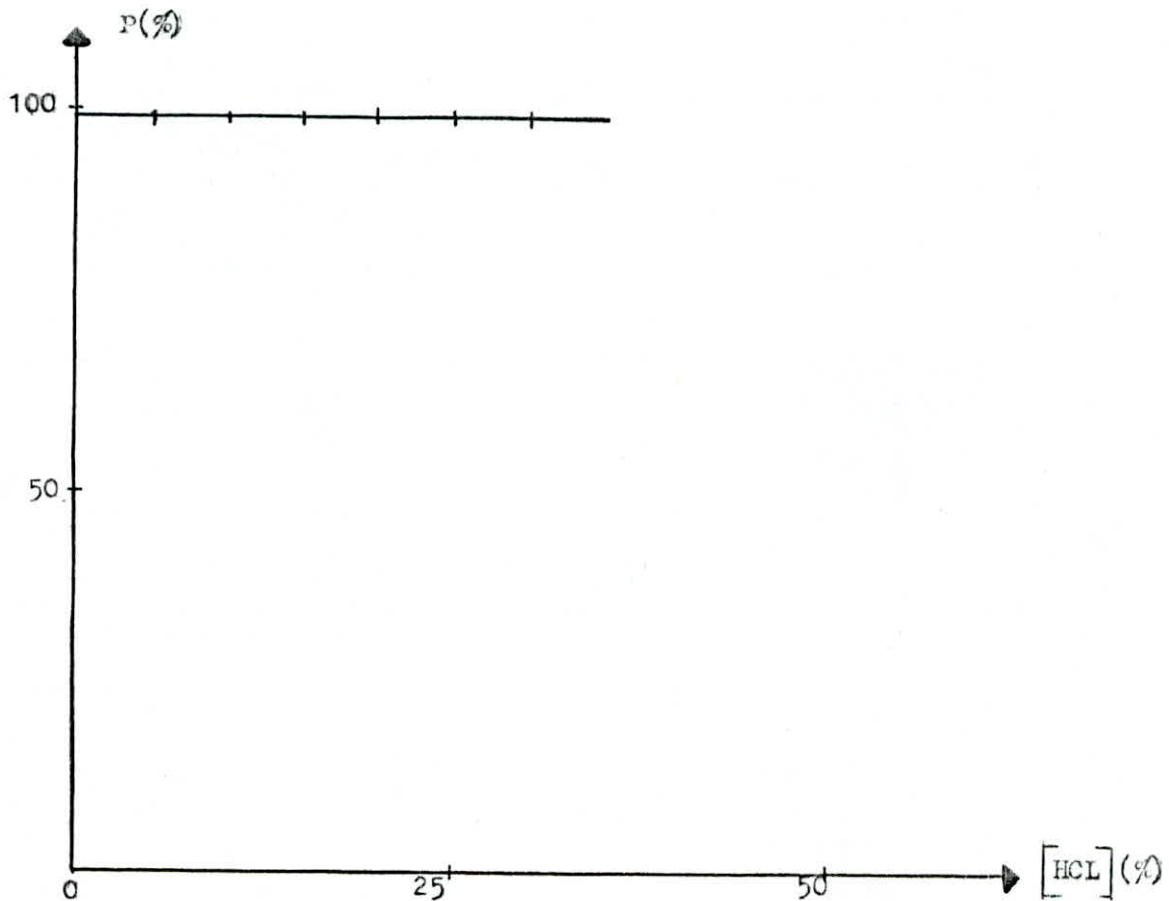


Figure n°12 : * Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique sur le pourcentage adsorbé

* C.O : • $m_B = 2 \text{ g}$ • $t = 120 \text{ mn}$

bentonite naturelle séchée à 100° nous permet d'avoir une décoloration quasi-totale qui est représentée par un pourcentage adsorbé égal à $99,2\%$.

III - 4 - 1 - 4 - conclusion

Les paramètres optimums obtenus pour décolorer une eau contenant le bleu de méthylène à $0,1 \text{ g/l}$ à l'aide d'une bentonite activée par différents mode d'activation sont représentés sur le tableau n°E3

Tableau n°E3

MODE d'ACTIVATION PARAMÈTRES	Thermique	Par attaque à H_2SO_4	Par attaque à HCl
T ($^{\circ}$)	100	—	—
Acide (%)	—	—	—
m_B (g/l)	4	—	—
t (mn)	10	—	—
P (%)	99,7	99,7	99,2

D'après ces résultats, il est clair, que 4 g de bentonite naturelle séchée à 100° en contact pendant 10 minutes avec 1 litre de solution bleu de méthylène à $0,1 \text{ g/l}$ peuvent assurer un pourcentage adsorbé de $99,2\%$, ce qui permet d'avoir une décoloration quasi-totale de la solution.

III.4.2. BLEU MARINE MAXILON FRL

III.4.2.1. décoloration d'une eau contenant

le bleu marine maxilon FRL à

l'aide d'une bentonite activée

par chauffage

** Influence de la température d'activation sur le pourcentage adsorbé

Nous avons activée la bentonite aux températures suivantes:
110 - 150 - 175 - 200 - 250 - 400 °C.

Au début, nous étudions l'influence de la température sur le pourcentage adsorbé, pour cela nous fixons les paramètres suivants :

- 2 g de bentonite activée par chauffage
- 100 ml de solution bleu marine maxilon FRL à 0,1 g/l
- temps de contact : 120 minutes

Nous représentons sur le tableau n° 9 les résultats obtenus et sur la figure n° 13 l'influence de la température sur le pourcentage adsorbé.

Nous constatons qu'une activation de la bentonite à différentes températures n'influe pas sur le pourcentage adsorbé. En effet le pourcentage adsorbé obtenu est constant et il est de l'ordre de 99,7%, qui correspond à une décoloration quasi-totale.

Les résultats obtenus, nous permettent de conclure qu'il est inutile de procéder à une activation thermique mais un séchage à 100°C est suffisant pour obtenir une bonne décoloration. En effet, le pourcentage obtenu pour une bentonite séchée à 100°C dans les mêmes conditions opératoires est de l'ordre de 99,2%.

D'après les résultats obtenus nous pensons que :

- Les particules du colorant présentent des dimensions petites de façon qu'elles puissent pénétrer facilement entre les feuillets de bentonite de même dans les pores.
- La sorption du bleu marine maxilon FRL est obtenue par la fixation des particules du colorant sur la surface latérale et par la pénétration des particules du colorant à l'intérieur des pores et entre les feuillets. Dans les deux cas, la fixation est assurée soit par un échange d'ions, soit par adsorption.

T(c°)	100	110	150	175	200	250	400
C(mg/l)	0,8	0,5	0,3	0,5	0,8	1,2	0,5
P(%)	99,2	99,5	99,7	99,5	99,2	98,8	99,5

Tableau n°9 : * Influence de la température d'activation sur le pourcentage adsorbé

* C.O : • $m_B = 2 \text{ g}$ • $t = 120 \text{ mn}$

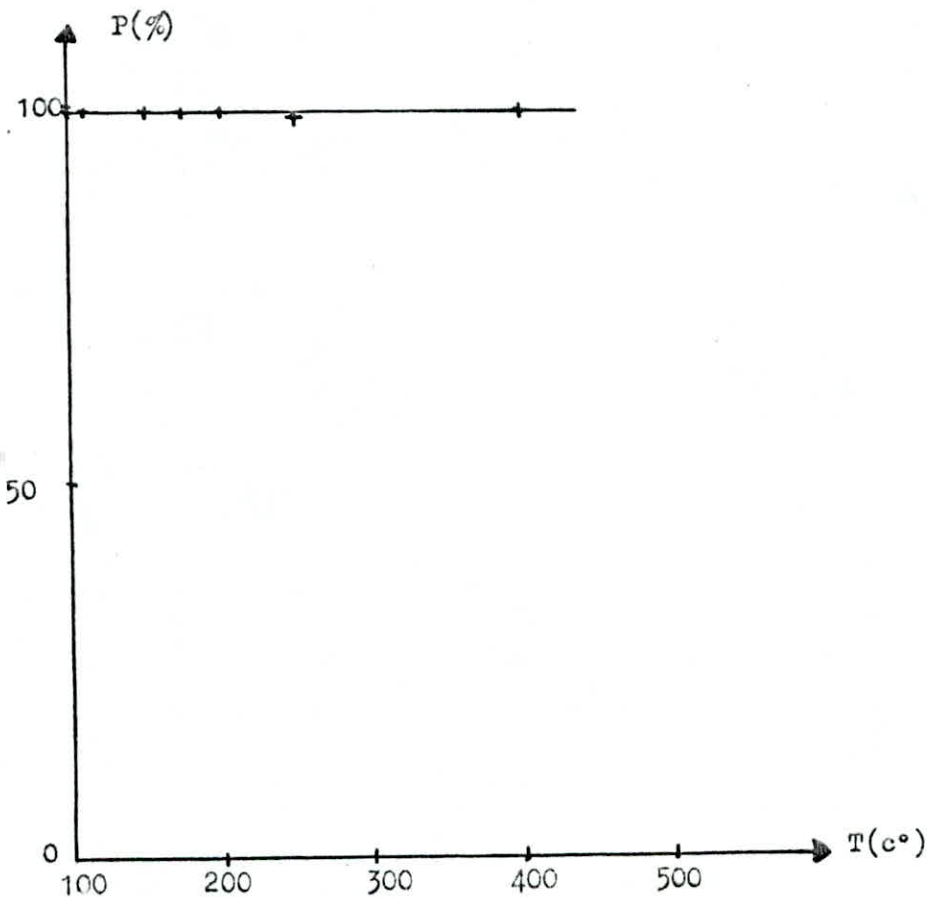


Figure n°13 : * Influence de la température d'activation sur le pourcentage adsorbé

* C.O : • $m_B = 2 \text{ g}$ • $t = 120 \text{ mn}$

** Influence de la masse de bentonite sur le pourcentage adsorbé :

Vue que l'activation thermique n'influe pas sur le pourcentage adsorbé, donc pour déterminer l'influence de la masse de bentonite sur le pourcentage adsorbé, on utilise la bentonite naturelle séchée à 100°C.

Dans cette étape, les conditions opératoires à fixer sont :

- bentonite naturelle à 100°C
- 100 ml de solution bleu marine maxilon FRL à 0,1 g/l
- temps de contact : 120 minutes

Nous représentons sur le tableau n°10 les résultats obtenus et sur la figure n°14 la variation du pourcentage adsorbé en fonction de la masse de bentonite.

D'après les résultats et l'allure de la courbe obtenus, nous remarquons que le pourcentage adsorbé augmente rapidement pour atteindre un pourcentage adsorbé de 76,7% pour une masse de 0,1 g de bentonite, ensuite le pourcentage adsorbé augmente assez vite pour atteindre un pourcentage adsorbé de 99% pour 0,3 g de bentonite, puis le pourcentage

$m_B(g)$	0,1	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	1	2
$C(mg/l)$	23,3	1	0,8	0,8	0,7	0,7	0,8	0,8
$P(\%)$	76,7	99	99,2	99,2	99,3	99,3	99,2	99,2

Tableau n°10: * L'influence de la masse de bentonite sur le pourcentage adsorbé

* C.O : • bentonite naturelle séchée à 100°
• t = 120 mn

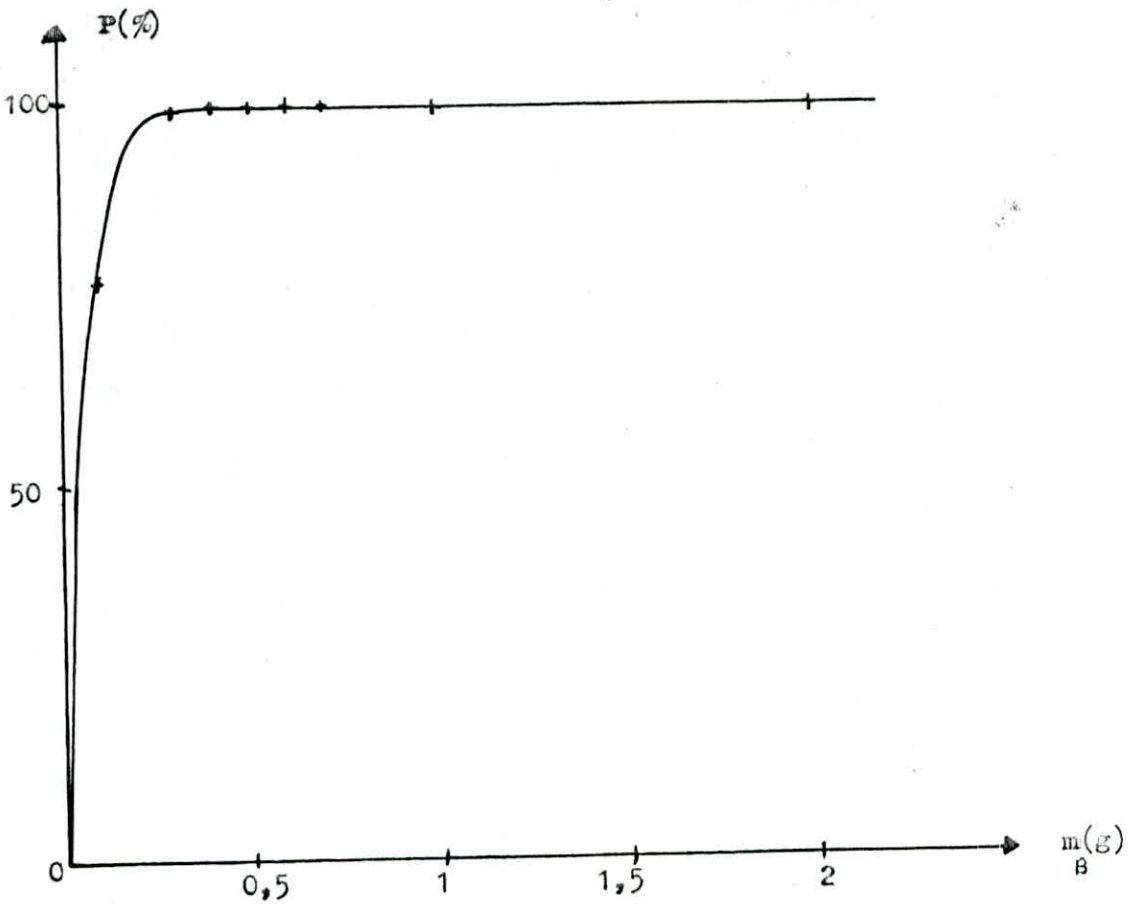


Figure n°14: * L'influence de la masse de bentonite sur le pourcentage adsorbé

* C.O : • bentonite naturelle séchée à 100°
• t = 120 mn

adsorbé augmente lentement jusqu'à l'obtention d'un palier. On constate que pour une masse de 0,4 g de bentonite naturelle séchée à 100 °C on obtient un pourcentage adsorbé maximum 99,2%.

* * Influence du temps de contact sur le pourcentage adsorbé:

Après avoir déterminé la masse de bentonite optimale, on détermine, en dernier lieu, le temps de contact optimal, alors les paramètres à fixer sont:

- 0,4 g de bentonite naturelle séchée à 100 °C
- 100 ml de solution bleu marine maxilon FRL à 0,1 g/l

Nous représentons sur le tableau n° 11 les résultats obtenus et sur la figure n° 15 la variation du pourcentage adsorbé en fonction du temps de contact.

Nous constatons que le pourcentage adsorbé croît rapidement pour atteindre un pourcentage adsorbé maximum et obtention d'un palier. En effet le pourcentage adsorbé maximum 99,2% est obtenu au bout d'un temps de contact de 5 minutes.

Vue que le temps de contact est faible nous pensons que du fait que la particule du colorant est fine,

t (min)	5	15	30	60
C (mg/l)	0,8	0,5	0,8	0,8
P (%)	99,2	99,5	99,2	99,2

Tableau n°11 : * Influence du temps de contact sur le pourcentage adsorbé

* C.O : $m_B = 0,4$ g de bentonite naturelle séchée

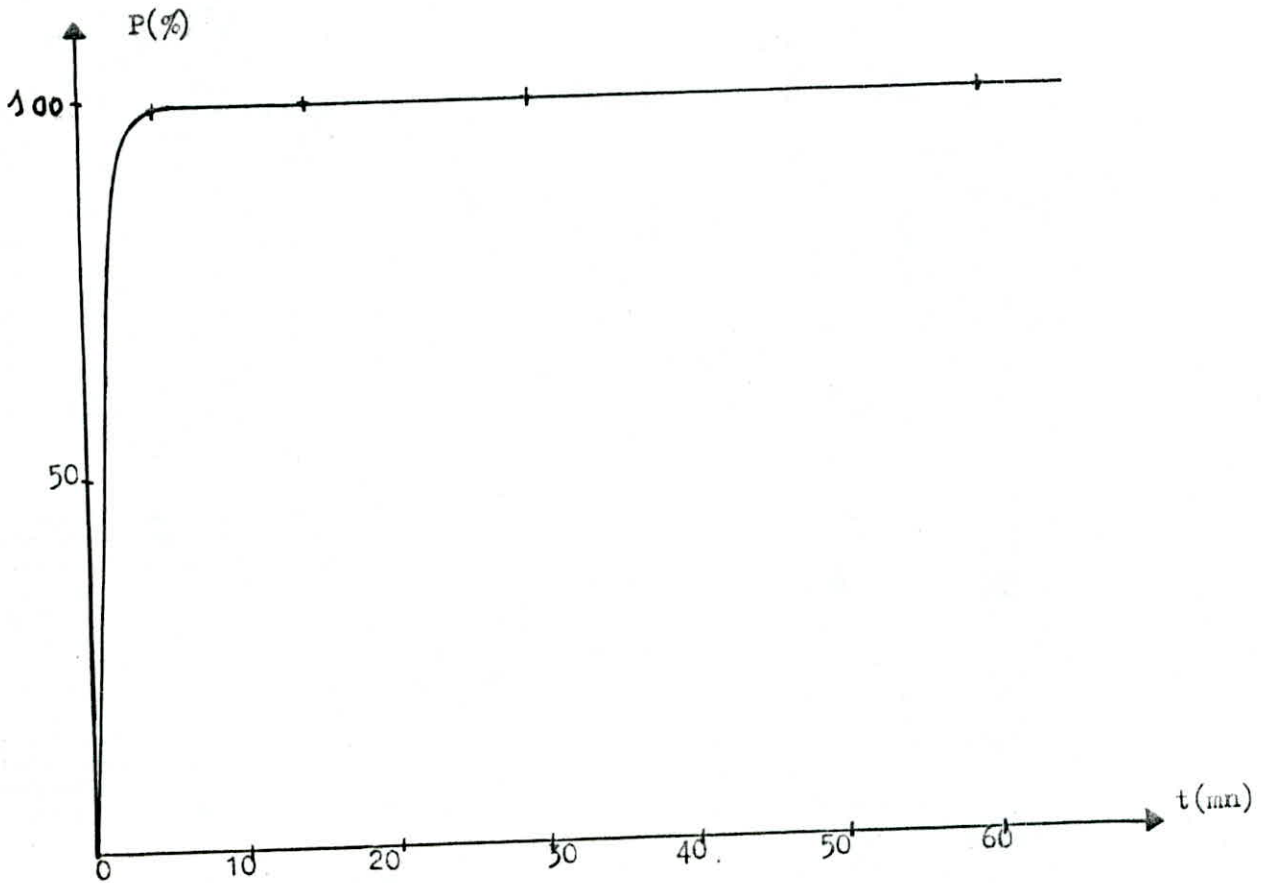


Figure n°15 : * Influence du temps de contact sur le pourcentage adsorbé

* C.O : $m_B = 0,4$ g de bentonite naturelle séchée.

la pénétration de cette dernière entre les feuillets de bentonite et à l'intérieur des pores se fait rapidement d'où une cinétique rapide.

En résumé les paramètres optimaux obtenus pour décolorer une eau contenant le bleu marine maxilon FRL à 9,1 g/l à l'aide d'une bentonite activée par chauffage sont les suivants :

- bentonite naturelle séchée à 100°C
- masse de bentonite = 4 g/l
- temps de contact : 5 minutes

I.4.2.2. décoloration d'une eau contenant le bleu marine maxilon FRL à l'aide d'une bentonite activée par l'acide sulfurique (H_2SO_4)

** Influence de la concentration de l'acide sulfurique sur le pourcentage adsorbé :

Nous étudions la décoloration d'une eau contenant le

bleu marine maxilon FRL à l'aide de la bentonite activée par l'acide sulfurique de concentration 5, 10, 15, 20, 25, 30%

Dans une première étape, nous étudions l'influence de la concentration de l'acide sulfurique sur le pourcentage adsorbé, pour cela on fixe arbitrairement les paramètres suivants:

- 2 g de bentonite activée par l'acide sulfurique
- 100 ml de solution bleu marine maxilon FRL à 0,1 g/l
- temps de contact: 120 minutes.

On représente sur le tableau n° 12 les résultats obtenus, et sur la figure n° 16 la variation du pourcentage adsorbé en fonction de la concentration de l'acide sulfurique.

On remarque, dans un premier temps, que le pourcentage adsorbé est constant, d'où pour la bentonite naturelle séchée à 100°C et pour la bentonite activée par l'acide sulfurique à des concentrations 5, 10, 15 et 20%, le pourcentage adsorbé est relativement constant (98,7% à 99,5%). Ensuite le pourcentage adsorbé diminue lentement pour une bentonite activée par l'acide sulfurique à 25%, en effet on passe d'un

pourcentage adsorbé de 99% à un pourcentage adsorbé de 97,8%. La diminution du pourcentage adsorbé pour la bentonite activée par l'acide sulfurique à 30% est remarquable, on passe d'un pourcentage adsorbé de 97,8% à un pourcentage adsorbé de 85,4%.

Nous pensons que la diminution du pourcentage adsorbé obtenue dans le cas de la bentonite activée par l'acide sulfurique à 25% et 30% est dûe probablement :

- * soit à une diminution de l'espace entre les couches qui est dûe à un changement de structure de la bentonite, cette diminution de l'intervalle entre les couches empêche le colorant d'y pénétrer, si la molécule de ce dernier présente de grandes dimensions.
- * soit à une saturation d'échange d'ions, cela nous pouvons l'expliquer de la manière suivante : la bentonite est un échangeur d'ions qui peut fixer tous les cations. Après l'activation de la bentonite avec l'acide sulfurique les ions libres dans la structure cristallographique (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+}) sont remplacés par les ions H^+ ce qui nous permet d'obtenir une bentonite activée. Comme le bleu marine maxilon FAR est un colorant basique, dans lequel l'ion coloré est chargé positivement s'adsorbe de préférence sur les

adsorbants électronégatifs. Alors quand la concentration de l'acide sulfurique croît, le nombre des ions H^+ croît aussi, ceci ne favorise pas l'adsorption du colorant.

Nous pensons aussi que la concentration élevée de l'acide sulfurique provoque la destruction de la surface où se trouve les groupements $-K-OH$, $-Al-OH$, $Si-OH$ ou les cations échangeable de la bentonite qui permettent la fixation des cations du colorant. Donc le nombre maximum de cations du colorant qui peut se fixer sur la bentonite est limitée. Alors, la diminution de la surface d'échange entraîne une diminution de la sorption du colorant.

* * Influence de la masse de bentonite sur le pourcentage adsorbé

Après avoir déterminé la concentration de l'acide sulfurique qui nous permet d'avoir une décoloration maximale, nous étudions l'influence de la masse de bentonite activée par l'acide sulfurique à cette concentration sur le pourcentage adsorbé.

Dans ce cas, les conditions opératoires sont :

- bentonite activée par l'acide sulfurique à 10%

- 100 ml de solution bleu marine maxilon FRL à 0,1 g/l
- temps de contact : 120 minutes

On représente sur le tableau n°13 les résultats obtenus et sur la figure n°17 l'influence de la masse de bentonite sur le pourcentage adsorbé.

D'après les résultats obtenus, nous avons une augmentation du pourcentage adsorbé jusqu'à l'obtention d'un palier.

Nous remarquons que le pourcentage adsorbé maximum 99,5% est obtenu pour une masse de 1 g de bentonite activée par l'acide sulfurique à 10%.

** Influence du temps de contact sur le pourcentage adsorbé

Ayant déterminé la concentration de l'acide et la masse de bentonite, nous déterminons le temps de contact.

Alors, dans cette étape, les conditions opératoires sont :

- 1 g de bentonite activée par l'acide sulfurique à 10%
- 100 ml de solution bleu marine maxilon FRL à 0,1 g/l

Nous représentons sur le tableau n°14 les résultats obtenus et sur la figure n°18 l'influence du pourcentage adsorbé

en fonction du temps de contact.

D'après l'allure de la courbe obtenue, nous avons augmentation du pourcentage adsorbé jusqu'à l'obtention d'un palier. Le pourcentage adsorbé maximum 99,5% est obtenu au bout de 10 minutes, cela nous permet de considérer que la cinétique est rapide.

En conclusion, les paramètres optimums à fixer pour décolorer une eau contenant le bleu marine maxilon FRL à 0,1 g/l à l'aide d'une bentonite activée par l'acide sulfurique sont les suivants:

- bentonite activée par l'acide sulfurique à 10%
- masse de bentonite 10 g/l
- temps de contact: 10 minutes

$[H_2SO_4]$ (%)	5	10	15	20	25	30
C(mg/l)	1,3	0,5	0,7	1	2,2	14,6
P(%)	98,7	99,5	99,3	99	97,8	85,4

Tableau n°12 : * Influence de la concentration de l'acide sulfurique sur le pourcentage adsorbé
 * C.O : $m_B = 2g$ $t = 120mn$

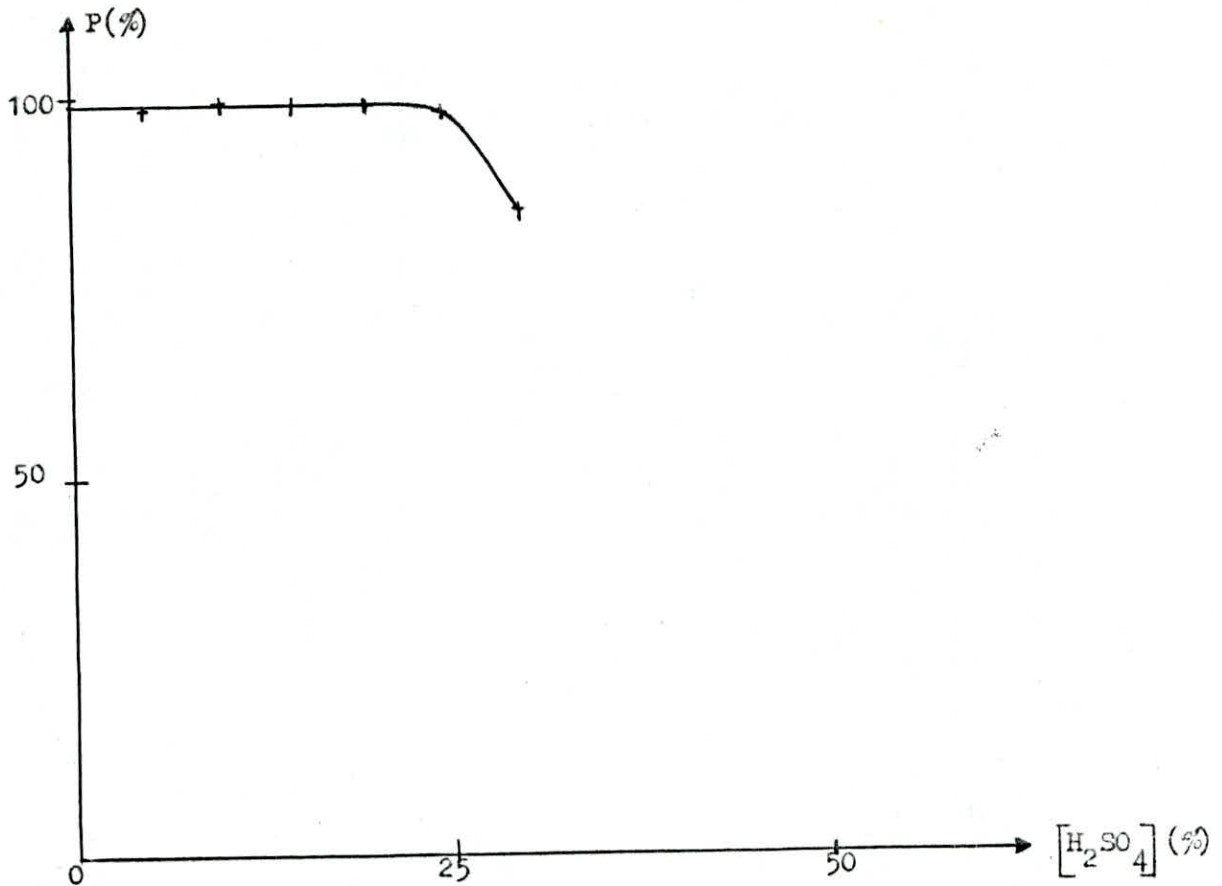


Figure n°16 : * Influence de la concentration de l'acide sulfurique sur le pourcentage adsorbé
 * C.O : $m_B = 2g$ $t = 120mn$

m_B (g)	0,15	0,35	0,5	0,75	1	2	2,5
C (mg/l)	40	20,3	4,2	0,7	0,5	0,5	0,5
P (%)	60	79,7	95,8	99,3	99,5	99,5	99,5

Tableau n°13: * Influence de la masse de bentonite sur le pourcentage adsorbé

* C.O : • bentonite activée par l'acide H_2SO_4 à 10%
 • $t = 120$ mn

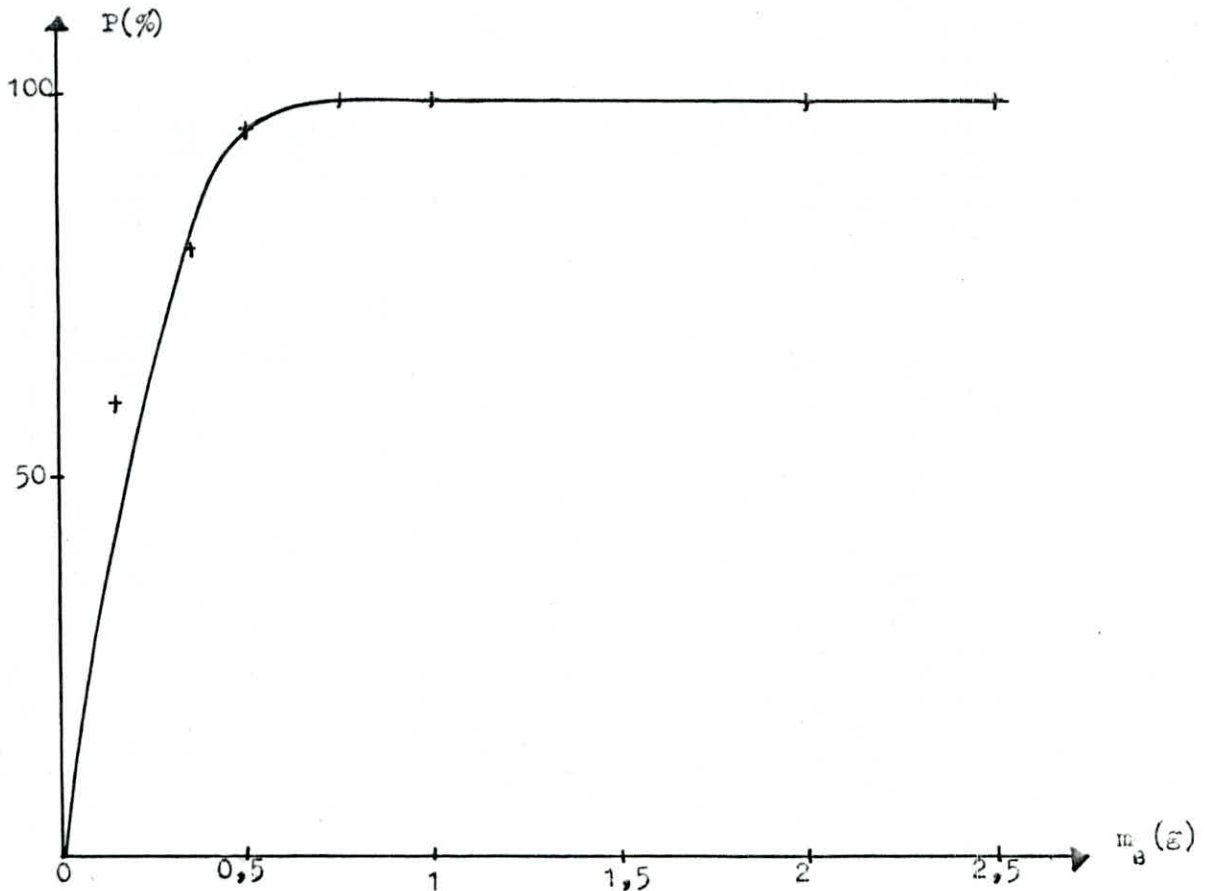


Figure n°17: * Influence de la masse de bentonite sur le pourcentage adsorbé

* C.O: • bentonite activée par l'acide H_2SO_4 à 10%
 • $t = 120$ mn

t (mn)	5	10	20	30	40	50	60
C (mg/l)	0,7	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
P (%)	99,3	99,5	99,5	99,5	99,5	99,5	99,5

Tableau n°14: * Influence du temps de contact sur le pourcentage adsorbé

* C.O : $m_B = 1g$ de bentonite activée par l'acide H_2SO_4 à 10%

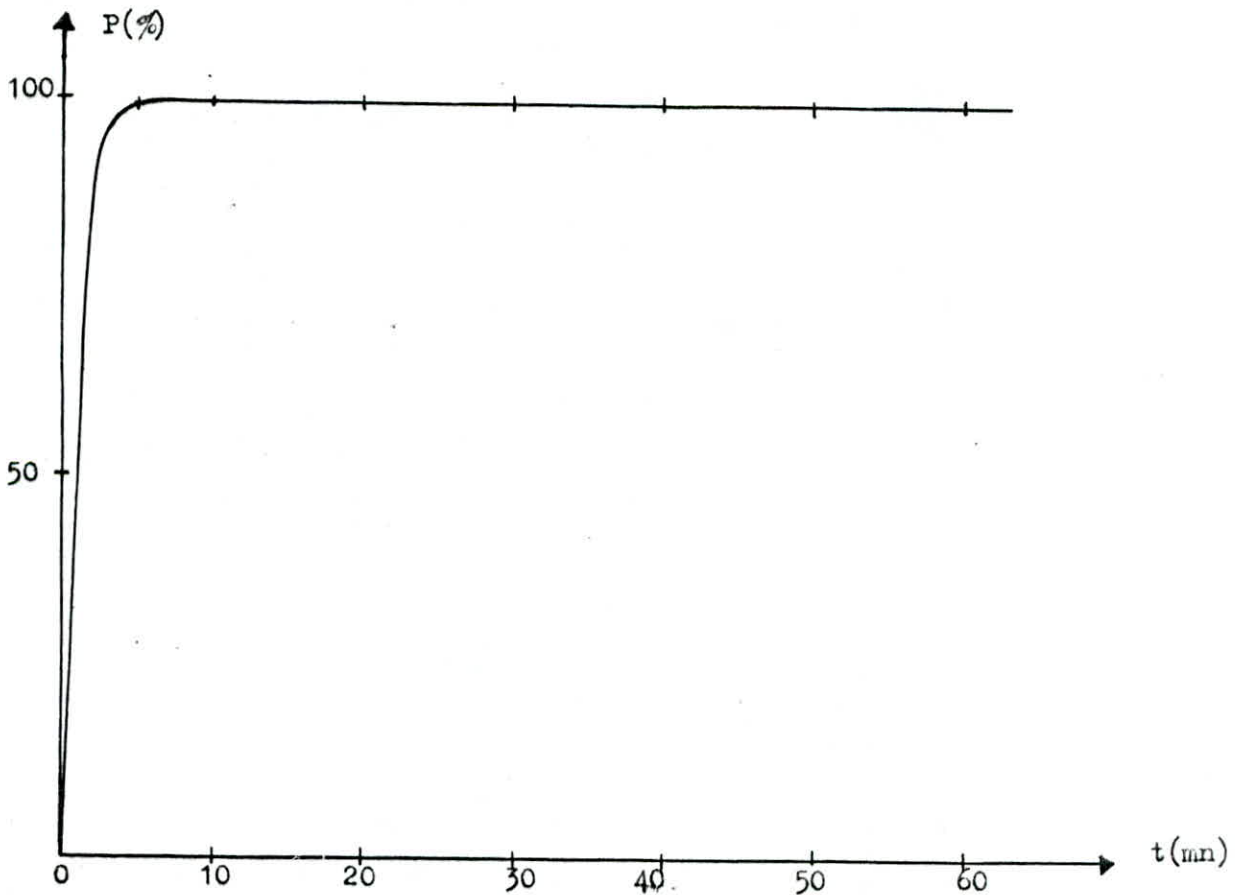


Figure n°14: * Influence du temps de contact sur le pourcentage adsorbé

* C.O : $m_B = 1g$ de bentonite activée par H_2SO_4 à 10%

III - 4 - 2 - 3 - décoloration d'une eau contenant
le bleu marine maxilon FRL à
l'aide d'une bentonite activée
par l'acide chlorhydrique (HCL)

** Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique
sur le pourcentage adsorbé :

Dans une première étape, on étudie l'influence de la concentration de l'acide chlorhydrique sur le pourcentage adsorbé, pour cela nous fixons arbitrairement les paramètres suivants :

- 2 g de bentonite activée par l'acide chlorhydrique
- 100 ml de solution bleu marine maxilon FRL à 0,1 g/l
- temps de contact : 120 minutes

Nous représentons sur le tableau n° 15 les résultats obtenus et sur la courbe n° 19 l'influence de la concentration de l'acide chlorhydrique sur le pourcentage adsorbé

Les résultats obtenus montrent que le pourcentage adsorbé augmente très lentement, en effet on passe d'un pourcentage adsorbé de 99,2% pour une bentonite séchée à 100°C à un pourcentage adsorbé de 99,5% pour une bentonite activée par l'acide chlorhydrique à 5%, au delà de cette concentration le pourcentage adsorbé diminue lentement d'où on passe d'un pourcentage adsorbé de 99,5% pour une bentonite activée par l'acide chlorhydrique à 5% à un pourcentage adsorbé de 78,3% pour une bentonite activée par l'acide chlorhydrique à 20%. Après nous remarquons une légère augmentation du pourcentage adsorbé. Cependant le pourcentage adsorbé varie de 78,3% pour une bentonite activée par l'acide chlorhydrique à 20% à un pourcentage adsorbé de 84,7% pour une bentonite activée par l'acide chlorhydrique à 30%.

Nous pensons que cette diminution du pourcentage adsorbé est due à la destruction des surfaces d'échanges. Mais pour l'augmentation du pourcentage adsorbé en fonction de la concentration de l'acide chlorhydrique (forte concentration), nous ignorons l'explication de ce phénomène, d'où nous évitons de donner des interprétations non correctes.

La décoloration maximale est obtenue pour une bentonite activée par l'acide chlorhydrique à une faible concentration (5%).

** Influence de la masse de bentonite sur le pourcentage adsorbé :

Puisque nous avons déterminé la concentration optimale de l'acide chlorhydrique, nous allons déterminer l'influence de la masse de bentonite sur le pourcentage adsorbé. Dans ce cas les conditions opératoires sont:

- bentonite activée par l'acide chlorhydrique à 5%
- 100 ml de solution bleu marine maxilon FRL à 0,1 g/l
- temps de contact : 120 minutes.

Nous représentons sur le tableau n° 16 et sur la figure n° 20 l'influence de la masse de bentonite sur le pourcentage adsorbé.

Nous constatons que la courbe obtenue a la même allure que celle obtenue sur la figure n° E3. Cependant un pourcentage adsorbé maximum 99,5% est obtenu pour une masse de 0,7 g de bentonite activée par l'acide chlorhydrique à 5%.

** Influence du temps de contact sur le pourcentage adsorbé

Vue que nous avons déterminé la concentration de l'acide chlorhydrique et la masse de bentonite optimums, nous allons, en dernière étape, déterminer le temps de contact optimum. Pour cela on fixe les conditions opératoires suivantes :

- 0,7 g de bentonite activée par l'acide chlorhydrique à 5 %
- 100 ml de solution bleu marine maxilon FAR à 0,1 g/l

Les résultats et la courbe qui représentent l'influence du temps de contact sur le pourcentage adsorbé sont représentés sur le tableau n° 17 et sur la figure n° 21.

Nous remarquons que la courbe obtenue est identique à celle représentée sur la figure n° 9. Cependant le pourcentage adsorbé maximum est obtenu au bout de 10 minutes.

En conclusion les paramètres optimums nécessaires pour décolorer une eau contenant le bleu marine maxilon FAR à 0,1 g/l à l'aide d'une bentonite activée par l'acide chlorhydrique sont les suivants :

[HCL] (%)	5	10	15	20	25	30
C (mg/l)	0,5	4,2	11,2	14,6	16,5	13,7
P (%)	99,5	95,8	84	78,3	79,7	84,7

Tableau n°15 : * Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique sur le pourcentage adsorbé

* C.O : • $m_B = 2g$ • $t = 120mn$

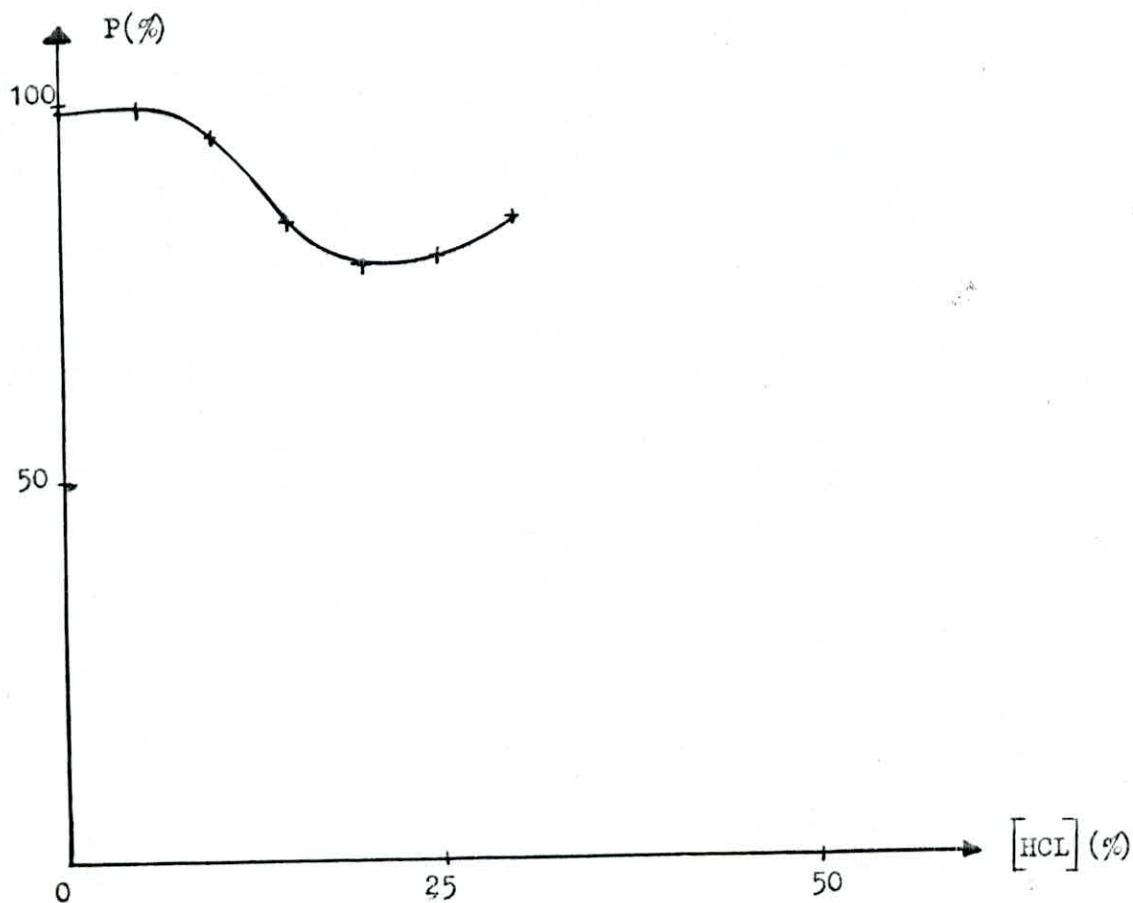


Figure n°19 : * Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique sur le pourcentage adsorbé

* C.O : • $m_B = 2g$ • $t = 120mn$

m_B (g)	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	1	2
C (mg/l)	41,2	31,7	18	1,3	0,5	0,5	0,5
P (%)	58,8	68,3	82	98,7	99,5	99,5	99,5

Tableau n°16: * Influence de la masse de bentonite sur le pourcentage adsorbé

* C.O : • bentonite activée par Hcl à 5%
• t = 120 mn

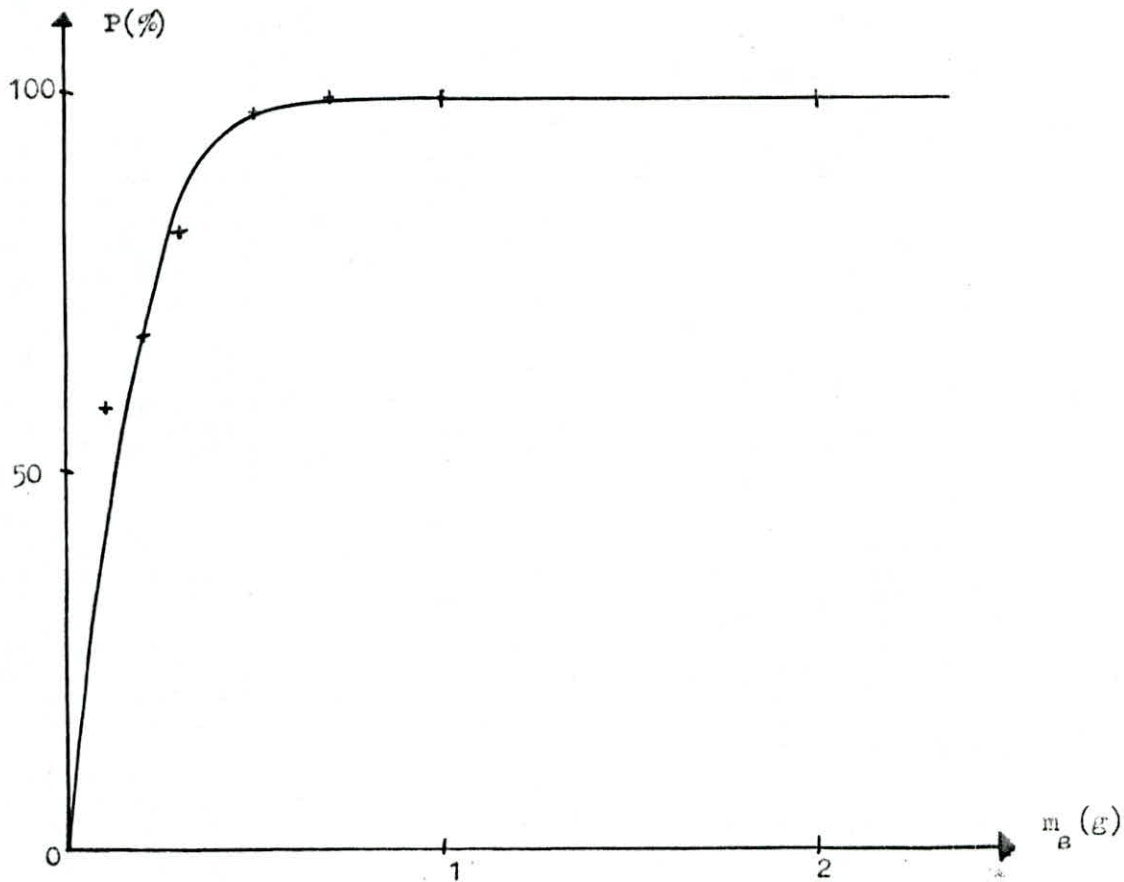


Figure n°20: * Influence de la masse de bentonite sur le pourcentage adsorbé.

* C.O : • bentonite activée par Hcl à 5%
• t = 120 mn

t(mn)	5	10	20	30	60
C(mg/l)	1	0,5	0,8	0,5	0,5
P(%)	99	99,5	99,2	99,5	99,5

Tableau n°17: * Influence du temps de contact sur le pourcentage adsorbé
 * C.O: • $m_B = 0,7$ g de bentonite activée par Hcl à 5%

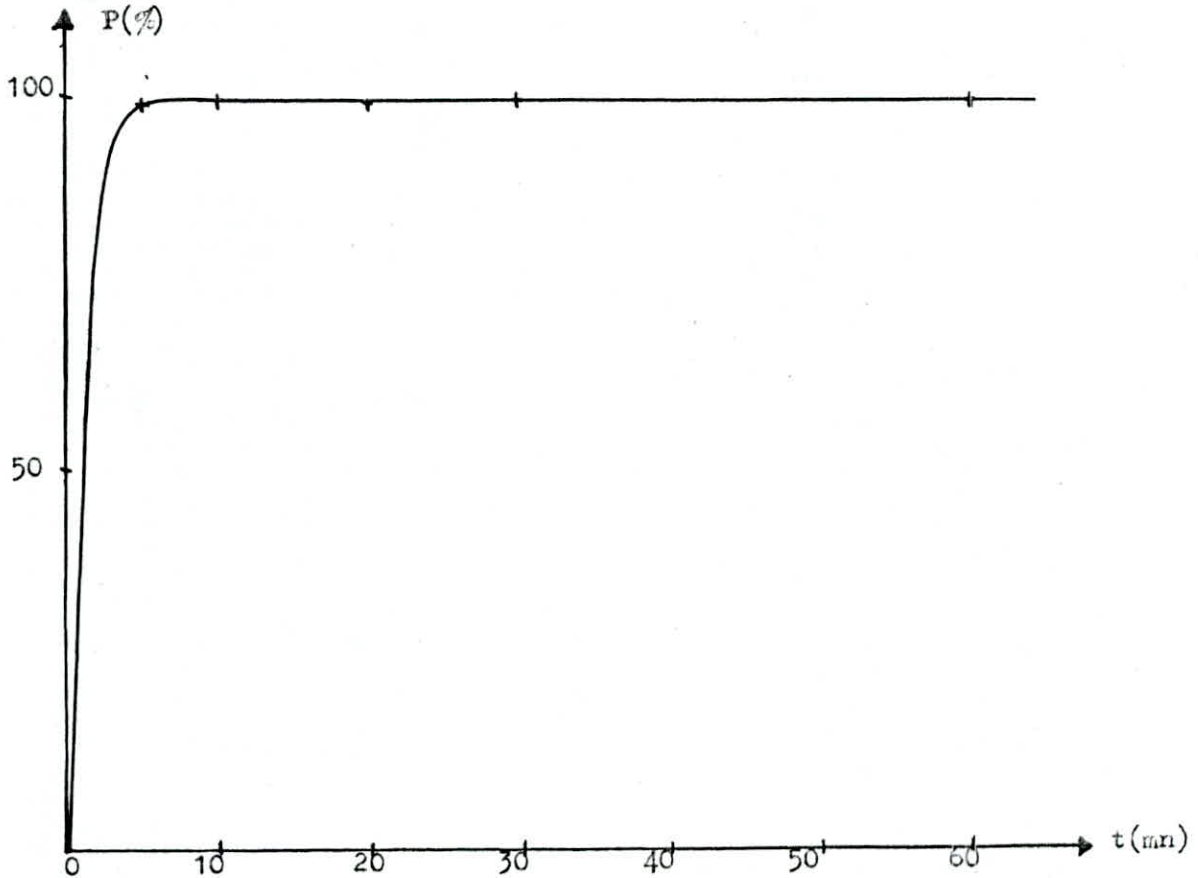


Figure n°21: * Influence du temps de contact sur le pourcentage adsorbé
 * C.O: • $m_B = 0,7$ g de bentonite activée par Hcl à 5%

- bentonite activée par l'acide chlorhydrique à 5%
- masse de bentonite : 7 g/l
- temps de contact : 10 minutes

III.4.2.4. conclusion

Les paramètres optimaux obtenus pour décolorer une eau contenant le bleu marine maxilon FRL à 0,1g/l à l'aide d'une bentonite activée par différents mode d'activation sont récapitulés dans le tableau n°1E3

Tableau n° 1E3

MODE D'ACTIVATION PARAMETRES	Thermique	Par attaque à H_2SO_4	Par attaque à HCl
T (°C)	100	—	—
Acide (%)	—	10	5
m_B (g/l)	4	10	7
t (mn)	5	10	10
P (%)	99,2	99,5	99,5

D'après ce tableau récapitulatif on constate que :

- pour une bentonite activée par l'acide sulfurique et par l'acide chlorhydrique à des concentrations différentes et pour des masses différentes, on obtient

un temps de contact (10 minutes) et un pourcentage adsorbé maximum 99,2% identiques.

- la différence entre le pourcentage adsorbé lorsqu'on active la bentonite par l'acide ou séchée à 100°C n'est pas remarquable (99,2% et 99,5%), mais la différence entre les paramètres opératoires est remarquable.

Donc du point de vue économique l'utilisation d'une bentonite séchée à 100°C est plus rentable.

III - 4 - 3 - ROUGE ASTRAZON GTLN

III - 4 - 3 - 1 - décoloration d'une eau contenant le rouge astrazon GTLN à l'aide d'une bentonite activée par chauffage

** Influence de la température d'activation sur le
pourcentage adsorbé :

Nous représentons sur le tableau n° 19 et la figure n° 22 l'influence de la température sur le pourcentage adsorbé, dans le cas d'une bentonite naturelle réchée à 100°C et activée aux températures suivantes : 110 - 150 - 175 - 200 - 250 et 400°C.

Les conditions opératoires sont :

- 2 g de bentonite activée par chauffage
- 100 ml de solution rouge astrazon GTLN à 0,1 g/l
- temps de contact : 120 minutes

Nous constatons que l'activation de la bentonite par chauffage n'influe pas sur le pourcentage adsorbé. En effet,

nous obtenons un pourcentage adsorbé constant 99,7 %

D'après ces résultats nous pensons que la fixation des particules du colorant sur les surfaces libérées par les molécules d'eau, sur les surfaces extérieures de la bentonite et à l'intérieur des pores sont suffisants pour fixer toutes les particules du colorant.

** Influence de la masse de bentonite sur le pourcentage adsorbé

Vue que la température n'influe pas sur le pourcentage adsorbé, donc une bentonite séchée à 100° est suffisante pour atteindre une bonne décoloration. Alors pour étudier l'influence de la masse de bentonite sur le pourcentage adsorbé, les paramètres opératoires à fixer sont :

- bentonite naturelle séchée à 100°
- 100 ml de solution rouge astrazon GTLN à 0,1 g/l
- temps de contact : 120 minutes

Nous remarquons, d'après le tableau n° 20 et la figure n° 23 que le pourcentage adsorbé croît assez vite pour atteindre un pourcentage adsorbé de 81,3% pour une masse de 0,1 g de bentonite naturelle séchée, ensuite il

augmente lentement pour atteindre un pourcentage adsorbé de 99,6% pour une masse de 0,3g de bentonite naturelle séchée à 100°C. Enfin, le pourcentage adsorbé croît très lentement pour atteindre un palier correspondant à une décoloration maximale, en effet on obtient un pourcentage adsorbé maximum de 99,8% pour une masse de 0,5g de bentonite naturelle séchée.

Effectivement une augmentation de la masse de bentonite permet l'augmentation de la surface d'échange et du nombre de pores.

** Influence du temps de contact sur le pourcentage adsorbé :

Ayant déterminé la masse de bentonite optimale, nous étudions l'influence du temps de contact sur le pourcentage adsorbé, afin de déterminer le temps de contact optimal.

Les conditions opératoires à fixer sont :

- 0,5g de bentonite naturelle séchée à 100°C
- 100ml de solution rouge astrazon GTLN à 0,1g/l.

Nous représentons sur le tableau n°21 et sur la figure n°24 l'influence du temps de contact sur le pourcentage adsorbé.

On constate que le pourcentage adsorbé croît vite pour atteindre un pourcentage adsorbé de 99,2% au bout de 5 minutes, ensuite le pourcentage adsorbé croît lentement jusqu'à l'obtention d'un palier qui correspond à un pourcentage adsorbé maximal 99,7%.

Nous obtenons une décoloration maximale au bout de 10 minutes.

Le temps de contact obtenu pour le rouge astrazon GTLN est égal à celui obtenu pour le bleu de méthylène, donc la cinétique de ces deux colorants est identique.

Les paramètres optimaux obtenus pour décolorer une eau contenant le rouge astrazon GTLN à 0,1 g/l à l'aide d'une bentonite activée par chauffage sont :

- bentonite naturelle séchée à 100°C
- masse de bentonite : 5 g/l
- temps de contact : 10 minutes

T(c°)	100	110	150	175	200	250	400
C(mg/l)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
P(%)	99,7	99,7	99,7	99,7	99,7	99,7	99,7

Tableau n°19: * Influence de la température d'activation sur le pourcentage adsorbé

* C.O: • $m_B = 2 \text{ g}$ • $t = 120 \text{ mn}$

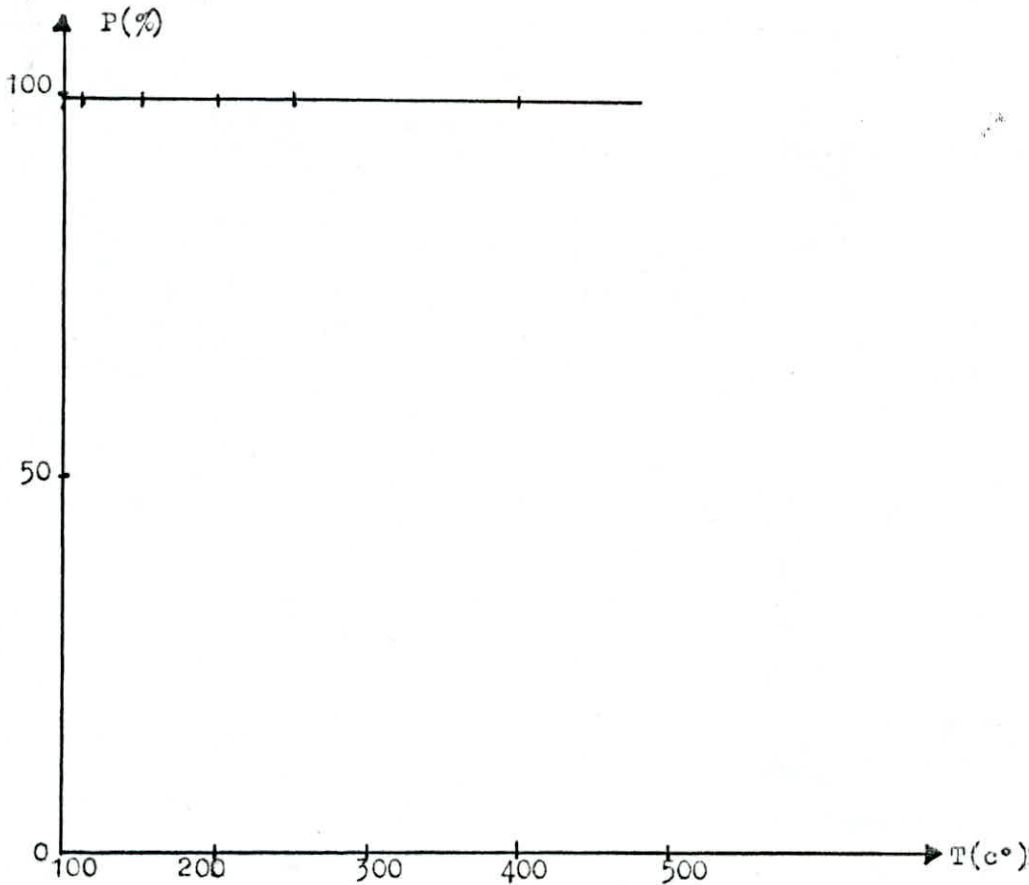


Figure n°22: * Influence de la température d'activation sur le pourcentage adsorbé

* C.O: • $m_B = 2 \text{ g}$ • $t = 120 \text{ mn}$

m_B (g)	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	1
C (mg/l)	18,7	0,6	0,40	0,2	0,2	0,2
P (%)	81,3	99,4	99,6	99,8	99,8	99,8

Tableau n°20: * Influence de la masse de bentonite sur le pourcentage adsorbé

* C.O: • bentonite naturelle séchée à 100°C
• t = 120 mn

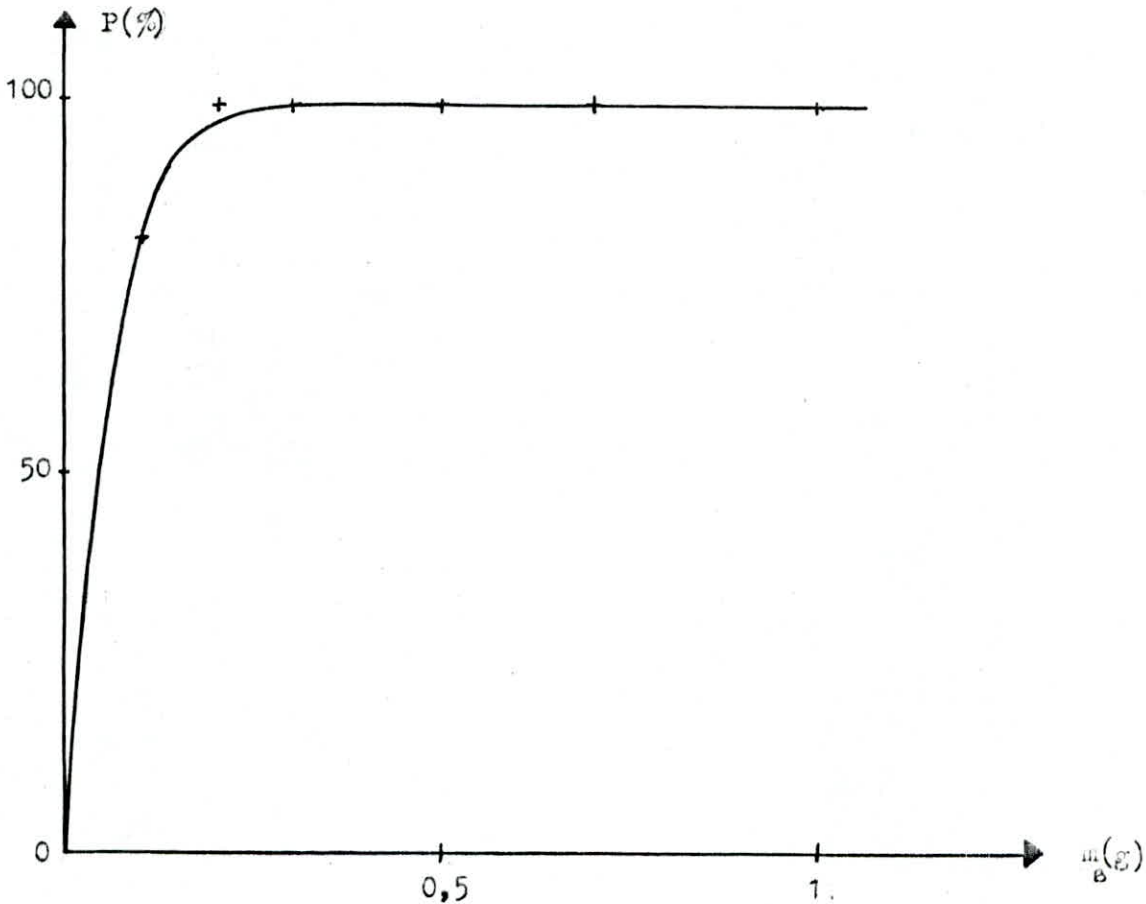


Figure n°23: * Influence de la masse sur le pourcentage adsorbé

* C.O: • bentonite naturelle séchée à 100°C
• t = 120 mn

t(mn)	5	10	25	30	40	50	60	120
C(mg /l)	0,4	0,3	0,3	0,55	0,3	0,3	0,4	0,3
P(%)	99,6	99,7	99,7	99,4	99,7	99,7	99,6	99,7

Tableau n°21: * Influence du temps de contact sur le pourcentage adsorbé

* C.O : $m_B = 0,5g$ de bentonite naturelle séchée à $100^{\circ}C$

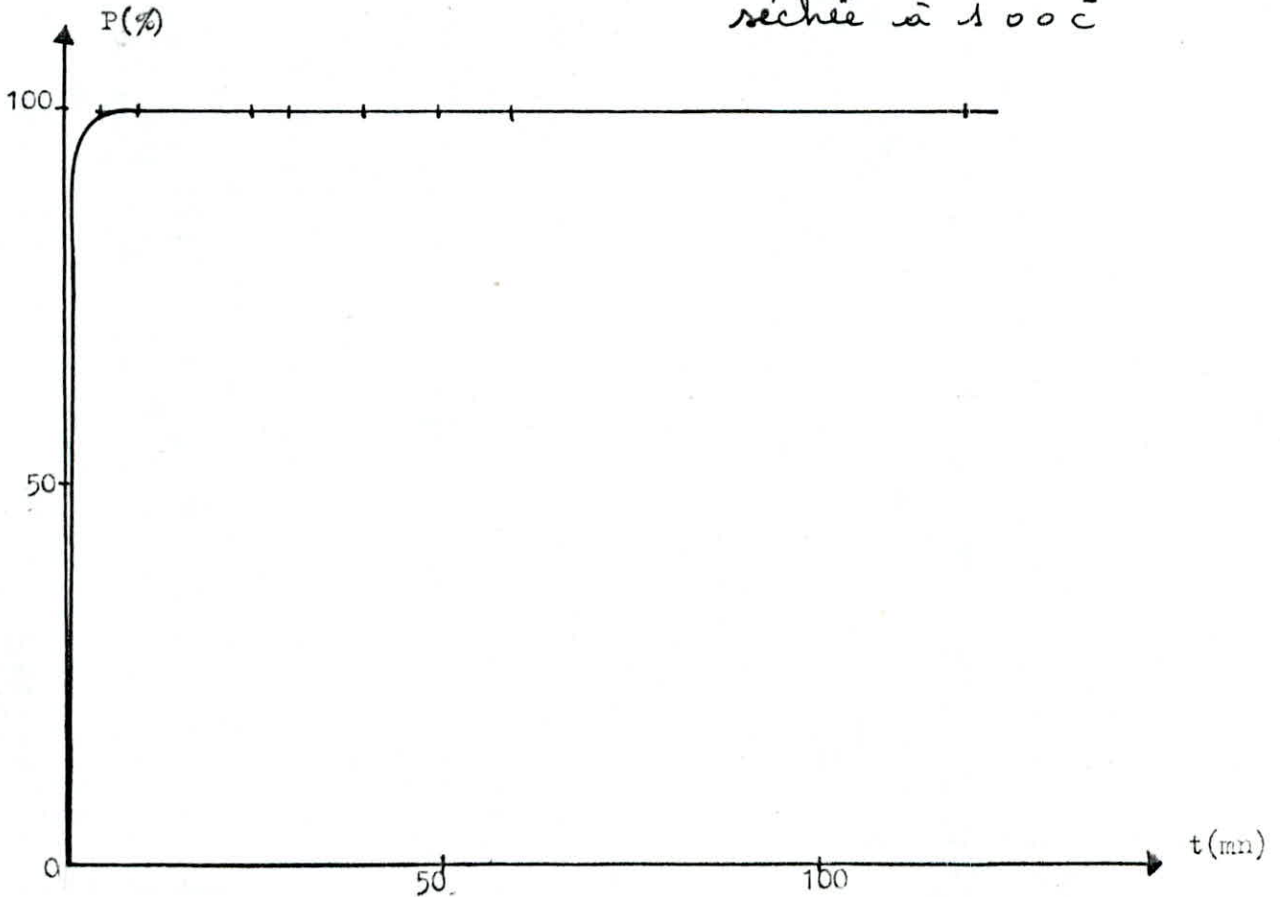


figure n°24: * Influence du temps de contact sur le pourcentage adsorbé

* C.O : $m_B = 0,5g$ de bentonite naturelle séchée à $100^{\circ}C$

III - 4.3.2. décoloration d'une eau contenant
le rouge astrazon GTLN à l'aide
d'une bentonite activée par
l'acide sulfurique (H_2SO_4)

** Influence de la concentration de l'acide sulfurique sur
le pourcentage adsorbé :

Nous étudions l'influence de la concentration de l'acide sulfurique sur le pourcentage adsorbé pour une bentonite activée par l'attaque de l'acide sulfurique de concentration 5, 10, 15, 20, 25, 30%.

Les conditions opératoires que nous fixons sont :

- 2 g de bentonite activée par l'acide sulfurique
- 100 ml de solution rouge astrazon GTLN à 0,1 g/l
- temps de contact : 120 minutes.

Le tableau n°22 et la figure n°25 représentent l'influence de la concentration de l'acide sulfurique sur le pourcentage adsorbé.

$[H_2SO_4](\%)$	5	10	15	20	25	30
C (mg/l)	0,2	0,4	0,2	0,3	0,6	0,6
P(%)	99,8	99,6	99,8	99,7	99,4	99,4

Tableau n°22: * Influence de la concentration de l'acide sulfurique sur le pourcentage adsorbé

* C.O: • $m_B = 2\text{ g}$ • $t = 120\text{ mn}$

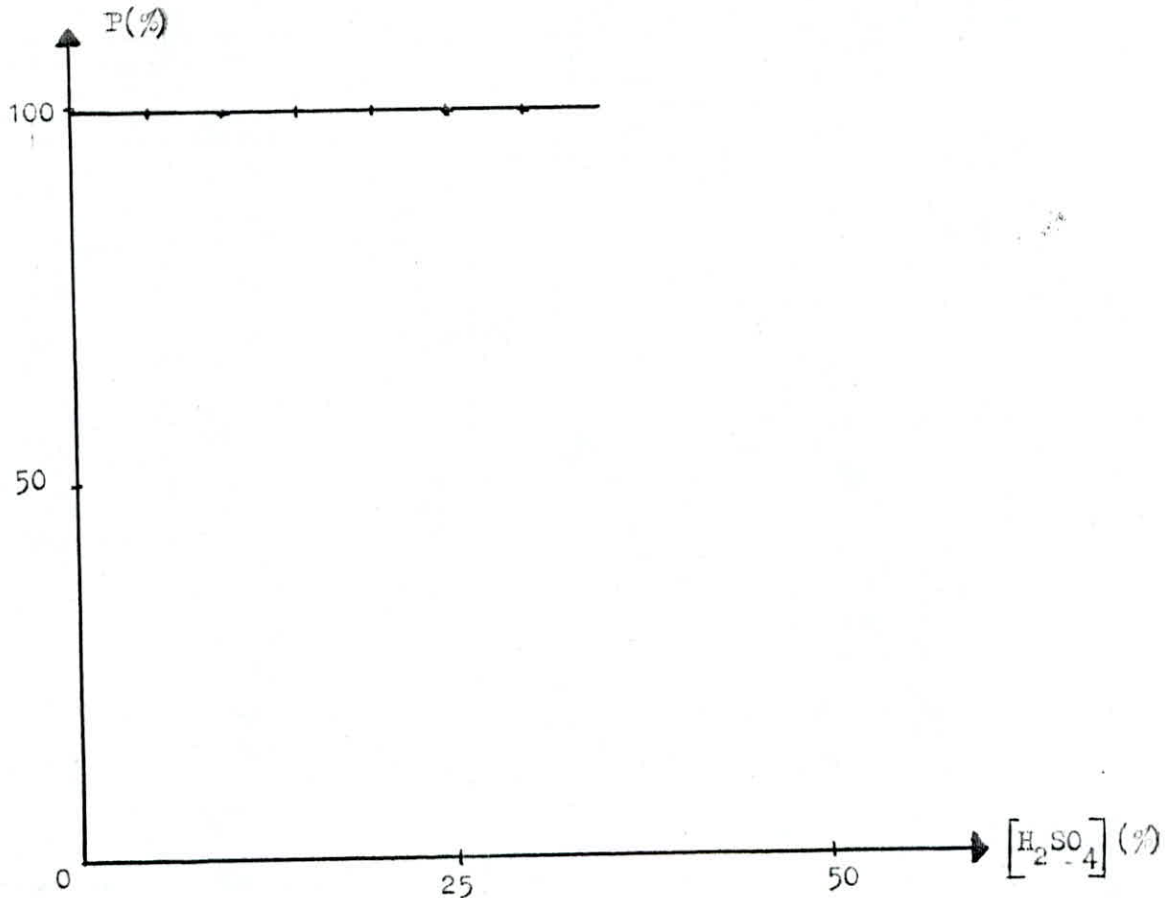


Figure n°25: * Influence de la concentration de l'acide sulfurique sur le pourcentage adsorbé

* C.O: • $m_B = 2\text{ g}$ • $t = 120\text{ mn}$

Nous remarquons que la concentration de l'acide sulfurique n'influe pas sur la décoloration, puisque nous obtenons un pourcentage adsorbé pratiquement constant 99,7%

Donc une décoloration maximale est obtenue en utilisant une bentonite naturelle séchée à 100°C.

III - 4 - 3.3 - décoloration d'une eau contenant le rouge astrazon GTLN à l'aide d'une bentonite activée par l'acide chlorhydrique (HCL)

** Influence de la masse de bentonite sur le pourcentage adsorbé

Pour la décoloration d'une eau contenant le rouge astrazon à 0,1 g/l à l'aide d'une bentonite activée par l'acide chlorhydrique de concentration 5, 10, 15, 20, 25 et 30%, nous avons décidé de déterminer dans un premier temps l'influence de la masse sur le pourcentage adsorbé. Pour cela, nous avons choisi les conditions opératoires suivantes :

- bentonite activée par l'acide chlorhydrique à 5%
- 100 ml de solution rouge astrazon GTLN à 0,1 g/l
- temps de contact: 120 minutes

Nous représentons sur le tableau n° 23 et sur la figure n° 26 l'influence de la masse de bentonite sur le pourcentage adsorbé.

Nous remarquons, dans un premier temps, que le pourcentage adsorbé croît assez vite pour atteindre un pourcentage adsorbé de 79,7% pour une masse de 0,1 g de bentonite activée par l'acide chlorhydrique à 5%, puis il augmente lentement pour atteindre un pourcentage adsorbé de 99,2% pour une masse de 0,35 g de bentonite activée par l'acide chlorhydrique à 5%, ensuite le pourcentage adsorbé croît très lentement jusqu'à l'obtention d'un palier qui correspond à une décoloration maximale exprimée par un pourcentage adsorbé de 99,8% correspondant à une masse optimale égale à 0,5 g de bentonite activée par l'acide chlorhydrique à 5%.

En effet une augmentation de la masse de bentonite permet l'augmentation de la surface spécifique qui influe positivement sur la sorption du colorant.

m(g)	0,1	0,25	0,35	0,5	0,6	1	2
C(mg/l)	20,3	6,8	0,8	0,2	0,2	0,2	0,2
P(%)	79,7	93,2	99,2	99,8	99,8	99,8	99,8

Tableau n°23: * Influence de la masse de bentonite sur le pourcentage adsorbé

* C.O: • bentonite activée par HCl à 5%
• t = 120 mn

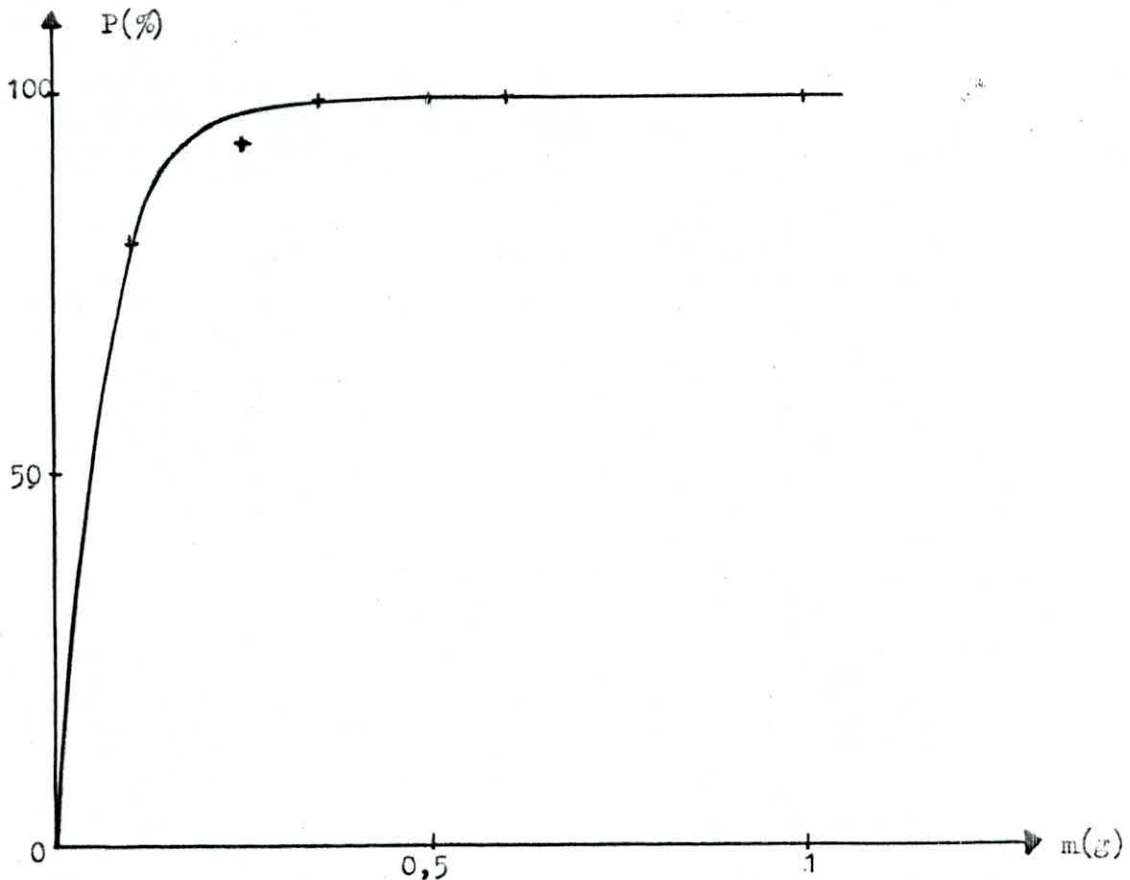


Figure n°26: * Influence de la masse de bentonite sur le pourcentage adsorbé

* C.O: • bentonite activée par HCl à 5%
• t = 120 mn

* * Influence du temps de contact sur le pourcentage adsorbé

Ayant déterminé la masse optimale, nous étudions l'influence du temps de contact sur le pourcentage adsorbé.

Les paramètres opératoires que nous fixons sont :

- 0,5 g de bentonite activée par l'acide chlorhydrique à 5%
- 100 ml de solution rouge astrazon GTLN à 0,1 g/l

D'après le tableau n° 24 et la figure n° 27 nous constatons que le pourcentage adsorbé croît vite, en effet nous obtenons un pourcentage adsorbé de 97,3% au bout de 5 minutes, ensuite le pourcentage adsorbé croît lentement pour atteindre un pourcentage adsorbé de 99,4% au bout de 10 minutes. Enfin, le pourcentage adsorbé augmente très lentement jusqu'à l'obtention d'un palier qui correspond à un pourcentage adsorbé maximum 99,8% qui traduit une décoloration maximale au bout de 15 minutes, qui est un temps de contact optimal supérieur à celui obtenu dans le cas du bleu de méthylène (10 minutes). Donc la cinétique du rouge astrazon GTLN est plus lente par rapport à celle du bleu de méthylène.

t(mn)	5	10	15	20	30	40	60
C(mg/l)	2,7	0,6	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
P(%)	97,3	99,4	99,8	99,8	99,8	99,8	99,8

Tableau n°24: * Influence du temps de contact sur le pourcentage adsorbé

* C.O: • $m_B = 0,5$ g de bentonite activée par HCl à 5%

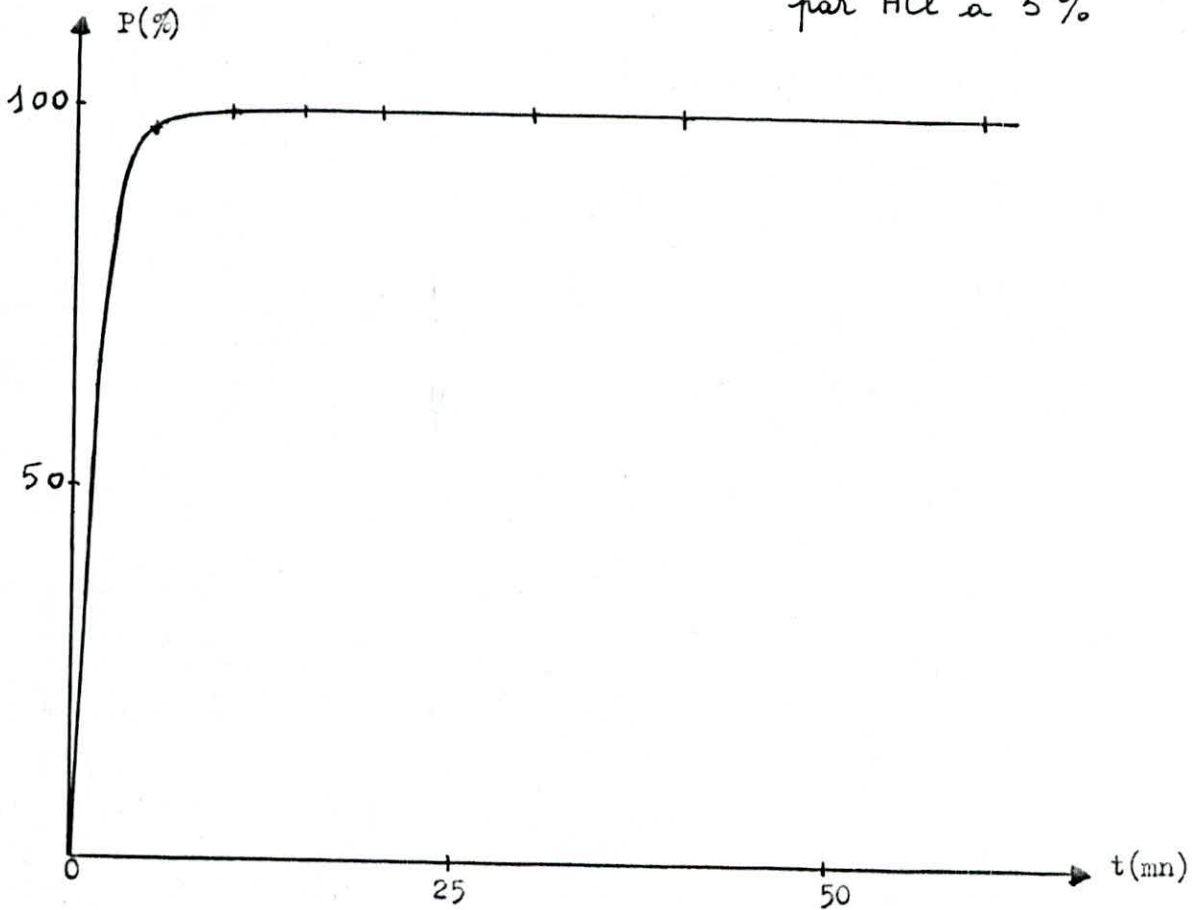


Figure n°27: * Influence du temps de contact sur le pourcentage adsorbé.

* C.O: • $m_B = 0,5$ g de bentonite activée par HCl à 5%

** Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique
sur le pourcentage adsorbé :

Après avoir déterminé la masse et le temps de contact optimums, nous allons étudier, dans une dernière étape, l'influence de la concentration de l'acide chlorhydrique sur le pourcentage adsorbé. Dans ce cas, nous fixons les paramètres suivants :

- 0,3 g de bentonite activée par l'acide chlorhydrique
- 100 ml de solution rouge astrazon GTLV à 0,1 g/l
- temps de contact : 15 minutes

Sur le tableau n° 25 et la figure n° 283 nous représentons l'influence de la concentration de l'acide chlorhydrique sur le pourcentage adsorbé.

Nous remarquons, dans un premier temps, que le pourcentage adsorbé est constant 99,1 % pour une bentonite naturelle séchée et pour une bentonite activée par l'acide chlorhydrique à 5%. Ensuite le pourcentage adsorbé diminue assez vite jusqu'à un pourcentage adsorbé de 67,4 % pour une bentonite activée par l'acide chlorhydrique à 30%.

[HCL](%)	5	10	15	20	25	30
C(mg/l)	0,9	17,3	24	28,8	31	32,6
P(%)	99,1	82,7	76	71,2	69	67,4

Tableau n°25: * Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique sur le pourcentage adsorbé

* C.O: • $m_B = 0,3 \text{ g}$ • $t = 15 \text{ mn}$

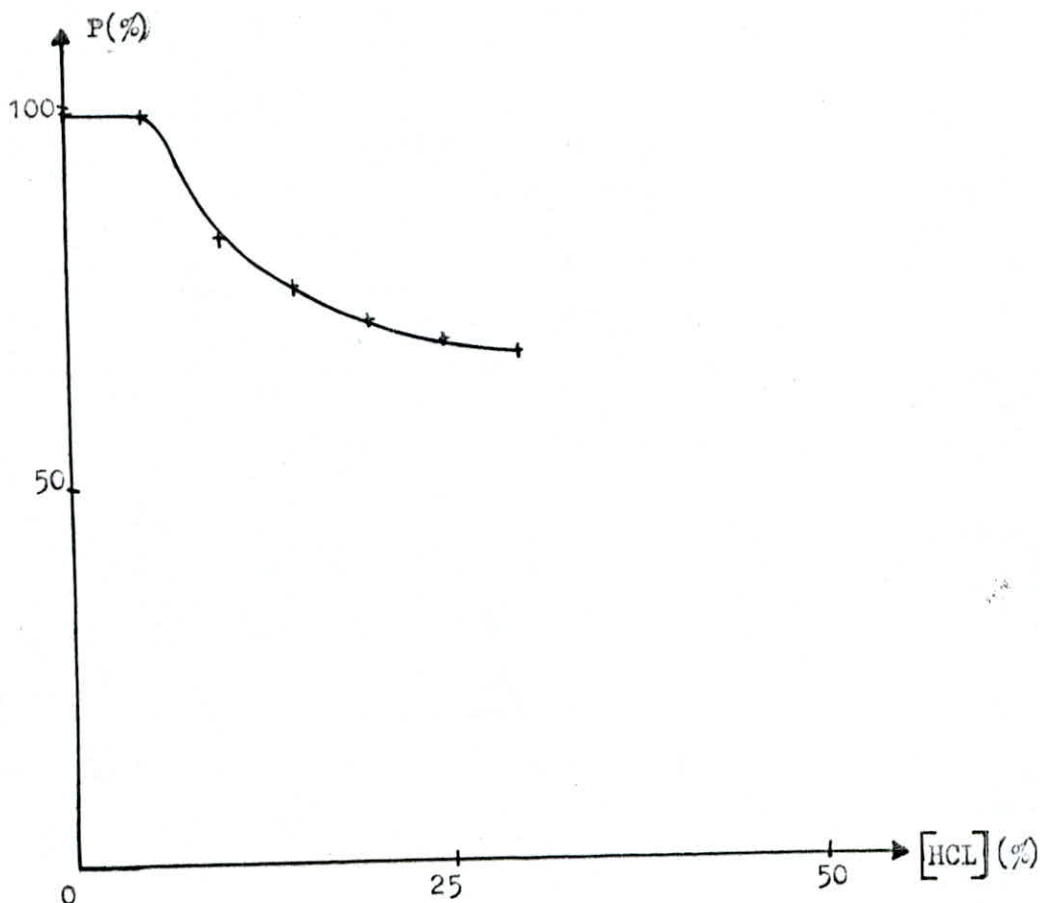


Figure n°28: * Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique sur le pourcentage adsorbé

* C.O: • $m_B = 0,3 \text{ g}$ • $t = 15 \text{ mn}$

Nous pensons que cette diminution du pourcentage adsorbé est due probablement :

- soit à une destruction des pores et à la diminution de la surface d'échange
 - soit à une saturation d'échange d'ions
- ce qui influe négativement sur la fixation des particules du colorant sur la bentonite.

Les paramètres optimums obtenus pour la décoloration d'une eau contenant le rouge astrazon GTLN à 0,1 g/l à l'aide d'une bentonite activée par l'acide chlorhydrique sont :

- bentonite activée par l'acide chlorhydrique à 5%
- masse de bentonite : 5 g/l
- temps de contact : 15 minutes

III.4.3.4. conclusion

Les paramètres optimums obtenus pour décolorer une eau contenant du rouge astrazon GTLN à 0,1 g/l à l'aide d'une bentonite activée par les trois modes d'activation sont résumés dans le tableau n° 26

Tableau n°26

MODE D'ACTIVATION PARAMETRES	Thermique	Par attaque à H_2SO_4	Par attaque à HCl
T (°C)	100	—	—
Acide (%)	—	—	5
m_B g/l	5	—	5
t (mn)	10	—	15
P (%)	99,7	99,7	99,8

D'après le tableau n°26 nous constatons qu'il est préférentiel d'utiliser une bentonite naturelle séchée à 100°C afin d'obtenir une décoloration quasi-totale d'une eau contenant le rouge astrazon à 0,1 g/l.

IV CONCLUSION

CONCLUSION

Le but de notre travail était de déterminer :

- le meilleur mode d'activation de notre bentonite, afin d'obtenir une décoloration maximale d'une eau contenant respectivement : le bleu de méthylène, le bleu marine maxilon FRL et le rouge astrazon GTLN utilisés en industrie textile.
- quelques caractéristiques physiques, diffraction X et analyse par microscope électronique.

Ainsi, les analyses effectuées montrent que les caractéristiques physiques de notre échantillon sont :

- densité apparente : 0,6728
- densité réelle : 2,2205
- PH = 7,92
- surface spécifique : 28,82 m²/g

La diffraction X et le microscope électronique montrent que l'échantillon utilisé est une terre décolorante qui appartient à la famille montmorillonite.

La terre activée par chauffage aux températures successives : 110 - 150 - 175 - 200 - 250 et 400°C, activée par l'acide sulfurique ou par l'acide chlorhydrique

à des concentrations : 5 - 10 - 15 - 20 - 25 - 30 %, ne permet pas d'améliorer la décoloration puisque la maximale est obtenue à l'aide d'une terre séchée à 100°C et cela pour les trois colorants.

Donc, d'après les tableaux n°: 8, 18, 26, nous concluons la terre utilisée à l'état naturel et séchée à 100°C est suffisante pour décolorer une eau contenant le bleu de méthylène, le bleu marine maxilon FRL, le rouge astrazon GTLN, pris un par un.

Cependant les paramètres optimums nécessaires pour une décoloration maximale sont :

* Bleu de méthylène :

- 4 g/l de bentonite naturelle séchée à 100°C
- temps de contact : 10 minutes
- pourcentage adsorbé : 99,2%

* Bleu marine maxilon FRL :

- 4 g/l de bentonite naturelle séchée à 100°C
- temps de contact : 10 minutes
- pourcentage adsorbé : 99,2%

* Rouge astrazon GTLN :

- 5 g/l de bentonite naturelle séchée à 100°C
- temps de contact : 10 minutes
- pourcentage adsorbé : 99,7%

BIBLIOGRAPHIE

[1]. - Technique de l'ingénieur -
K 350 - Colorants textiles par Jean Jacques DONZE - 1986

[2]. - P. CARRE

"Précis de technologie et de chimie industrielle"

Tome 3 - Edition Librairie J-B. Baillière et fils 1939

[3]. - B.P. PURI et L.R. SHARMA

"Princ of physical chemistry"

Edition . S. Naquin et Co. Delhi 1979

[4]. - S.W. BAILEY - Clay Min ., 1980, 15, 85-93

[5]. - C.A. JOUENNE

"Traité de la céramiques et matériaux minéraux"

ed. sept. Paris . 1975.

[6]. - G. MILLOT

"Relation entre la structure et la genèse des roches
sédimentaires argileuses"

Géol. Appl. Prop. Mines, 1949, 2, 352 p

[7]. - U. HOFFMAN, K. ENDEL and D. WILM - Zeit. f. Krist., 1933, 86, 40

- [E3] E. MAEGDEFRAU and U. HOFFMAN - Zeit f. Krist., 1938, 57, 299-323
- [9] C.E. MARSHALL. Zeit f. Krist., 1936, 91, 433-439
- [10] S.B. HENDRICKS - J. Geol., 1942, 50, 276-290
- [11] M.C. MERABICHVILI
 "Les argiles bentonites" M. Gosqueol IZDAT-1962
- [12] F.D. OVTCHARENKO
 "Hydrophilie des argiles et des minéraux argileux"
 Kiev, izd Am USSR - 1961
- [13] V.T. BIKOV - M.V. IAKOVLEVA
 Compte rendu de l'institut KOMAROV, serie de chimie n°4
 page 68 - 1960
- [14] HOFFMAN, H. KOTTENHAHN, S. MORTOS
 Angewandte chimie, Tome 78, n° 3, page 208 - 1966
- [15] U. HOFFMAN, D. SCHALLER, H. KOTTENHOHN
 J. Daunler S. Mocos giesserei, Tome 54, n° 4, page 97 - 1967
- [16] U. HOFFMAN
 J. Daunler chimia, Tome 23, n° 12, page 467 - 1969
- [17] BRIDLEY GW, TO THOMPSON
 JSC. J chem, Tome 8, n° 3, page 409 - 1970
- [1E3] DE DK, SK. CHAKRAVARTI, SK. UNXHERJEE
 Jour. India chem Soc, Tome 46, page 119 - 1969.

- [19] - DE DK, SK CHAKRAVARTI SK UNXHERJEE
 Jour. India Soc, Tome 45, n° 7, page 566 - 1968
- [20] - ZULFOIGAROV ZG
 "Recherche des ppts physiques et chimiques des argiles
 d'Azarbeïdjan et de Gombrin"
 Académie de sciences de la république socialiste Soviétique
 d'AZERBAÏDJAN. BAKY - 1957
- [21] - ARIBOV EA
 "Les sorbants naturels, leur activation et leur modification"
 Ed. FAN, RSS OUBÉKISTAN TACHKENT - 1970
- [22] - KARTZAKOV FM
 Compte rendu de l'institut polytechnique de Karkov
 Tome 26 page 77 - 1959
- [23] - JANCIK V Chem listy, Tome 52, n° 6, page 1035 - 195
- [24] - GREGOR U, J NASAR, S MOCIK
 Chemické zvesti, Tome 13, n° 9, page 524 - 1959
- [25] - MOCIK S, Chemické zvesti, Tome 18, n° 10, page 777 - 1964
- [26] - OBRETENOV TE, PANAYOTOVA T
 Annale de l'école supérieure de chimie industrielle de Bourgas
 Tome 10, page 238-245 - 1973

- [27] - OBREtenov . Tz , PANAYOTOV . T
Annale de l'école supérieure de chimie de Burgas
Tome 10 , page . 375 - 384 - 1973
- [28] - OBREtenov . Tz , PANAYOTOV . T
Annale de l'école supérieure de chimie de Burgas
Tome 11 , page . 41 - 46 - 1976
- [29] - OBREtenov . Tz , PANAYOTOVA . T
chimia industria , n° 6 , Tome XII , page 254 - 258 - 1975
- [30] - PANAYOTOVA . T , OBREtenov . Tz , PANAYOTOV . P
Annale de l'école supérieure de chimie industrielle de Burgas
Tome XII , livre 1 , page 171 - 1977
- [31] - PANAYOTOVA , OBREtenov , PANAYOTOV
Annale de l'école supérieure de chimie industrielle de Burgas
Tome XI , page . 47 - 52 - 1976
- [32] - TARASEVITCH OFTCHARENKO
"Adsorption sur les minéraux argileux" Kiev - 1975
- [33] - HELLERL et YARIV S
"Proc international clay conference"
Vol I , 741 , Tokyo - 1969
- [34] - TANAKA M , ODA SAWARA S . J Catalysis , Vol . 25 , page . 111 ,
1972 .

- [35] - PARFITT RL MORTAND MM
Soil Sci Soc Amer Proc, 1968, Vol 32, page 335
- [36] - TARASEVITCH
Revue chimique d'ukraine 1971, Vol 37, page 895 (en Russe)
- [37] - SALTZMAN S, YARIV S
"Infrared and x-Ray study of parathion montmorillonite sorption complexes".
Soil Sci Soc Amer J, 1976, Vol 40, n° 1, page 34-38
- [38] - WEBER J. B
"Molecular structure and PH effects en the adsorption
135 triazino compounds on montmorillonite clay Amer
Miner" Volume 51, page 1657-1670 - 1966
- [39] - Etude: "Application industrielle des matières premières
non métalliques algériennes"
ONUDI - programme commun - Tchécoslovaquie
n° J. P. - 335 - Juin 1987.
- [40] - A. BENDJAMA (Thèse de magister): "Etude des bentonites
algériennes: application à la décoloration des huiles".
E.N.P. Génie chimique. Juin 1981 -

- [41] - H. VAN OLPHEM - J. J. FRIPAT
 Data handbook for clay materials and other
 non - mettalic minerals
 Edition PERGAMON - PRESS 1979.
- [42] - PHAM THI HANG , BRINDLEY GN
 Méthylene bleu absorption by clay minerals
 Détermination of surface areas and cation échange
 capacities clay and clay miner . 1970, 18, N4, p. 203 à 208.
- [43] FARUQI FA, OKUDA S, WILLIAMSON W.O
 chemisorption of méthylene bleu by kaolinite. clay
 mineral . 1967, 7, N1, p 19-31
- [44] - FRANK H.S , WEN WY III
 Ion solvant interaction structural aspect of ion
 solvant interaction in aqueous solution : a suggeste
 of water structure
 Disc . Faraday soc , 1957, N24 , p. 133 - 140
- [45] - MISTCHENKO Kp et coll
 "La thermodynamique et la structure des solutions
 aqueuses et non aqueuses". 1968 , p. 352 .
- [46] - K. WINNACKER et L. KÜCHLER
 "Chimie organique" 3^{eme} partie, Tome 7. Editions Eyrolles 1968

- [47] - A. VATAN
"Manuel de sédimentologie". Edition Techniq - 1967
- [48] - V. KIRÉEV
"Cours de chimie physique". Edition MIR. Moscou 1968.
- [49] - K. WINNACKER et L. KÜCHLER
"Technologie minérale". Tome II, 1^{ère} partie. Editions Eyrolles
1962
- [50] - K. WINNACKER et L. KÜCHLER
"Technologie minérale". Tome IV, 3^{ème} partie. Editions Eyrolles
1965
- [51] - S. CAILLÈRE, S. HENIN, M. RAUTUREAU
"Minéralogie des argiles"
- 1. Structure et propriétés physico-chimiques
- 2. Classification et nomenclature
Edition. Masson - 1982.
- [52] M^{me} MEZIANI (Thèse de magister): "Purification des eaux résiduaires contenant le bleu de méthylène, l'éclarte solophynil BNL, le jaune koyarus F₅B, le bleu astrazon NBL, à l'aide de la bentonite "ROUSSEL" de "MAGHNIA"
E.N.P. Génie chimique. Janvier 1983.

- [53] - D. DAOUFI (Mémoire de fin d'étude): "Adsorption du porcion rouge éclarte en milieu aqueuse sur charbon actif". U.S.T.H.B - Septembre 1988
- [54] - I. MAHANE (Mémoire de fin d'étude): "Traitement à la bentonite des eaux polluées par le chrome - unité S.N.V.I. Rouiba". E.N.P. Janvier 1987.
- [55] - N. LAOUFI (Projet de fin d'étude): "Contribution à l'étude de l'adsorption du Cu^{2+} sur charbon actif". E.N.P. Janvier 1986
- [56] - S. ZEBOU DJ (Projet de fin d'étude): "Transfert de matière avec échange d'ions". E.N.P. Juin 1983
- [57] - Revue: "L'eau, l'industrie, les nuisances" N° 13. sept 1989.
- [58] - A. ACHIRI
"Utilisation de la bentonite pour l'amélioration des sols sableux"
I.N.R.A.A. 1987

[59] - J. KACIN

"Activated bentonite for wastewater purification"

Technical workshop, U.N.I.D.O, Mai - Juin 1989

