

9 h F
MAGISTER

M0036/83A

Présenté à

l'Université des Sciences et de la Technologie d'Alger

Ecole Nationale Polytechnique

الدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE - المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Par

Farida RAHAL épouse MEZIANI

Ingénieur Génie Chimique

**PURIFICATION DES EAUX RESIDUAIRES CONTENANT LE BLEU DE METHYLENE,
L'ECARLATE SOLOPHYNIL BNL, LE JAUNE KOYARUS F5B, LE BLEU ASTRAZON
NBL, A L'AIDE DE LA BENTONITE « ROUSSEL » DE MAGHNIA**

Soutenu le 25 Janvier 1983 devant le jury :

Président	Mr R. BELLABES	Professeur
Rapporteurs	Mr Tz. OBREtenov	Professeur
	Mr SE. CHITOUR	Professeur
Examineur	Mr TICZKOWSKI	Professeur
Invité	Mr AMMARI	Ingénieur

M003683

MAGISTER

Présenté à

l'Université des Sciences et de la Technologie d'Alger

Ecole Nationale Polytechnique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Par

Farida RAHAL épouse MEZIANI

Ingénieur Génie Chimique

**PURIFICATION DES EAUX RESIDUAIRES CONTENANT LE BLEU DE METHYLENE,
L'ECARLATE SOLOPHYNIL BNL, LE JAUNE KOYARUS F5B, LE BLEU ASTRAZON
NBL, A L'AIDE DE LA BENTONITE « ROUSSEL » DE MAGHНИЯ**

Soutenu le 25 Janvier 1983 devant le jury :

Président	Mr R. BELLABES	Professeur
Rapporteurs	Mr Tz. OBREtenov	Professeur
	Mr SE. CHITOUR	Professeur
Examineur	Mr TICZKOWSKI	Professeur
Invité	Mr AMMARI	Ingénieur

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

A mon FILS

A mon mari et mes parents pour leur infinie tendresse .

A Monsieur le professeur Tz OBRETIENOV .

AVANT - PROPOS

oooooooooooooooooooo



Ce travail a été effectué au laboratoire du département Genie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger , sous la direction de Messieurs les professeurs Tz OBRETIENOV et S.E. CHITOUR .

Je tiens à leur témoigner ma reconnaissance pour l'aide et les précieux conseils qu'ils m'ont apportés tout au long de cette étude.

Je remerci Monsieur le professeur R. BELLABES , pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

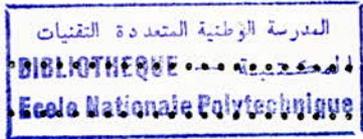
Mes remerciements vont aussi à Monsieur le professeur TYCZKOWSKI et à Monsieur l'Ingénieur AMMARI qui ont bien voulu participer au jury de cette thèse .

Que toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à ce travail, trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude

ooOoo

TABLE DE MATIERES

	Page
I - Introduction	01
II- Partie theorique	03
II-1- La pollution	03
II-2- Les eaux résiduaires	03
II-2-1- Généralités	03
II-2-2- Traitement des eaux résiduaires dans l'industrie	04
II-3- Les colorants	0
II-4- Les argiles	06
II-4-1- Les terres décolorantes naturelles	07
II-4-2- Les terres décolorantes activées	07
II-4-3- Les argiles montmorillonites : la bentonite	12
II-4-3-1- Utilisation	12
II-4-3-2- Propriétés physiques et structure	12
II-4-4- Sorption des colorants sur les minéraux argiloux	15
II-5- Aperçu général sur le mode de fixation de quelques particules organiques sur la bentonite	18
III- Nature et origine des matieres premieres utilisées	21
III-1- La bentonite	21
III-2- Les colorants	21
III-3- Les eaux résiduaires	24
III-4- Les acides	24
IV- Methode de travail . Materiel utilisé	25
IV-1- Activation de la bentonite	25
IV-2- Purification des eaux aux laboratoires	26
IV-2-1- Mode opératoire	26
IV-2-2- Methode d'analyse	26
IV-2-3- Détermination des paramètres optima	26
V - Résultats expérimentaux	28
V-1- Détermination des propriétés physiques et chimiques de la bentonite " Roussel "	28



V-1-1-	La granulométrie	28
V-1-2-	La surface spécifique	28
V-1-3-	Le poids spécifique	29
V-1-4-	Le pH.	29
V-1-5-	Le pouvoir d'adsorption	29
V-1-6-	La teneur en sable	30
V-1-7-	La composition chimique	31
V-2-	Sorption des colorants sur la bentonite à l'échelle labo- ratoire	32
V-2-1-	Le bleu de Methylene	32
V-2-1-1-	Sorption du bleu de Methylene sur la bentonite activée par chauffage	32
V-2-1-2	Sorption du bleu de Methylene sur la bentonite activée par attaque à l'acide sulfurique	36
V-2-1-3-	Sorption du bleu de Methylene sur la bentonite activée par attaque à l'acide chlorhydrique	37
V-2-2-	L'écarlate solophynil BNL	43
V-2-2-1-	Sorption de l'écarlate solophynil BNL sur la bentonite activée par chauffage	43
V-2-2-2-	Sorption de l'écarlate solophynil BNL sur la bentonite activée par attaque à l'acide sulfurique	45
V-2-2-3-	Sorption de l'écarlate solophynil BNL sur la bentonite activée par attaque à l'acide chlorhydrique.....	47
V-2-3-	Le jaune Kayarus F5B.....	58
V-2-3-1-	Sorption du jaune Kayarus F5B sur la bentonite activée par chauffage	58
V-2-3-2-	Sorption du jaune Kayarus F5B sur la bentonite activée par attaque à l'acide sulfurique	58
V-2-3-3-	Sorption du jaune Kayarus F5B sur la bentonite activée par attaque à l'acide chlorhydrique	60
V-2-4-	Le bleu Astrazon NBL	67

V-2-4-1-	Sorption du bleu Astrazon NBL sur la bentonite naturelle et activée par chauffage ou par attaque aux acides sulfuriques et chlorhydriques	67
V-2-5-	Le mélange (Ecarlate solophynil BNL + Jaune Kayarus F5B + Bleu Astrazon NBL)	74
V-2-5-1-	Sorption du mélange sur la bentonite activée par chauffage.....	74
V-2-5-2-	Sorption du mélange sur la bentonite activée par attaque aux acides sulfuriques et chlorhydriques	74
V-3-	Sorption du mélange à l'échelle semi-pilote	81
V-4-	Sorption des eaux résiduaires de la SONITEX à l'échelle semi pilote pilote	83
VI -	Installation de purification des eaux résiduaires colorées	84
VII-	Conclusion	88
	Bibliographie	90

INTRODUCTION

C'est un fait bien connu que le grand développement de l'industrie dans le monde s'accompagne d'une pollution de l'atmosphère et des eaux, et la purification des eaux devient l'une des technologies la plus répandue dans le monde. En effet ces eaux sont généralement déversées dans les rivières ce qui présente de nombreux inconvénients pour la faune et la flore marine. Nous nous sommes intéressés dans notre travail à la purification des eaux résiduaires contenant des colorants.

Mis à part le fait que voir des rivières sales n'est pas du tout du domaine de l'esthétique, il ne faut pas négliger que les pigments colorés sont pour la plus part toxiques et peuvent parfois être mortels. Il est donc non seulement nécessaire mais indispensable de purifier ces eaux avant même leur sortie de l'usine. Pour purifier ces eaux, nous pouvons utiliser certains sorbants dont nous citerons par exemple le charbon actif; cependant ce type de sorbant est coûteux d'une part, d'autre part il est adsorbant et non échangeur d'ions. C'est pourquoi nous allons essayer dans notre étude, d'utiliser un sorbant naturel: la bentonite, disponible en grande quantité dans notre pays (gisements de Maghnia et de Mostaganem).

En Algérie, l'unité SONITEX de Bab Ezzouar utilise des colorants tels que le Bleu Astrazon NDL, l'Ecarlate solophnyl BNL, et le jaune Kayarus F5B et il n'existe pas, à notre connaissance, de publication concernant la sorption de ces colorants sur les bentonites. Le but de notre travail est donc de contribuer à l'étude de la sorption de ces colorants ainsi que du bleu de Méthylène sur la bentonite de Roussel (Maghnia). Une telle étude servirait à déterminer les paramètres optimaux nécessaires pour la mise en place d'une installation de purification des eaux résiduaires colorées. La bentonite "Roussel" est d'abord caractérisée par la détermination de quelques propriétés physiques et chimiques telles que granulométrie, surface spécifique, pouvoir d'adsorption, pH, poids spécifique, teneur en sable ainsi que composition chimique en oxydes de différents éléments.

Nous étudions ensuite la sorption du bleu de Méthylène ainsi que des trois colorants cités (solutions artificielles) pris un à un puis en mélange sur la bentonite "Roussel".

Notons que cette bentonite est utilisée sous différentes formes:

- à l'état naturel

- à l'état activée

* par traitement physique (chauffage)

* par traitement chimique (attaque par les acides sulfurique et chlorhydrique).

La purification des eaux contenant de tels colorants ayant été prouvée, nous appliquons les résultats obtenus à l'échelle laboratoire au traitement des eaux résiduaires de l'Unité SONITEX à l'échelle semi-pilote, puis nous proposons un schéma d'une installation de purification des eaux résiduaires colorées.

II.- PARTIE THEORIQUE

II-1- La pollution (1)

Le mot pollution est res ancien. Il y a environ mille ans ,pollution signifiait tout ce qui était sale et sentait mauvais. A cette époque les citadins jetaient leurs eaux sales dans la plus proche riviere. Actuellement mines et usines deversent aussi leur résidus dans les rivières. Le sens du mot pollution s'est donc bien étendu. Il signifie aujourd'hui tout ce qui altère et qui gâte la terre ou l'atmosphère, les rendant impropre à la vie.

Les causes de la pollution sont nombreuses:

Les explosions atomiques libèrent des particules radioactives; les centrales nucléaires produisent beaucoup trop de chaleur; les agriculteurs utilisent trop d'engrais chimiques, trop d'insecticides; les gaz d'échappement des automobiles polluent l'atmosphère des villes; les usines dégagent des tonnes de fumées; la destruction des ordures par combustion; le pétrole déversé par les pétroliers; les déchets des mines sont déversés dans les lacs et les cours d'eau et enfin les liquides résiduels des usines polluent les fleuves.

II-2- Les eaux résiduaires

II-2-1- Généralités

L'épuration des eaux résiduaires, est un problème aussi important ^{pour} que les communautés et l'industrie que l'approvisionnement et le traitement de l'eau fraîche. 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 riviere sans qu'elles aient été traitées au préalable, et cela dans l'idée que la riviere se chargera de l'épuration. Il est certain qu'une riviere et son contenu (plantes, micro-organismes, poissons) est à même de rendre inoffensive les plantes d'origine organique par l'intermédiaire de la décomposition bacterienne mais celle ci a des limites. Pour remplir ses fonctions, le fleuve a besoin d'oxygène. Or la reserve d'oxygène de l'eau est diminuée par la décomposition des produits impurs ^{qui} s'y trouvent, notamment par celles des produits organiques, et il faut que cette reserve d'oxygène se reconstitue toujours par des prélevement sur l'atmosphère. Si cet équilibre est détruit par un excès d'impuretés, ces impuretés commenceront à se décomposer en dégageant des gaz, la riviere est alors surchargée. Comme elle doit elle même fournir de l'eau brute, il est donc

nécessaire d'épurer aussi fortement que possible les eaux résiduaires. L'évaporation des eaux résiduaires par des puits perdus peut amener une détérioration grave de la nappe souterraine et rendre inutilisable pour la consommation l'eau potable que l'on en retirerait (14).

II-2-2- Traitement des eaux résiduaires de l'industrie.

Le traitement des eaux résiduaires de l'industrie est compliqué. Les méthodes éprouvées du traitement des eaux résiduaires des localités ne donnent souvent pas de résultat. Les corps en suspension peuvent être éliminés à l'aide de bassins de clarification, les acides et les alcalins sont neutralisés. 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 de produits organiques. 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 a été produite.

Il est, en général, plus efficace et plus économique d'épurer les eaux résiduaires avant qu'elles ne soient diluées.

II-3- Les colorants.

On réserve le mot colorant aux produits servant à la teinture des fibres animales ou végétales.

Les premières matières colorantes étaient d'origine végétale (garance, indigo gaude, campeche) ou même animale (cochenille). A l'heure actuelle, la presque totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille.

Les matières colorantes organiques (chromophores et auxochromes) les matières organiques colorées ne sont pas obligatoirement des colorants. Quelques groupes fonctionnels très rares suffisent à rendre la molécule colorée; ce sont les chromophores dans le sens étroit du mot. Mais dans la majorité des cas, la coloration est due non à un chromophore unique, mais à l'accumulation de groupes fonctionnels non saturés absorbant individuellement dans le proche Ultra Violet. Autrefois on réservait le nom de chromophores à des groupes tels que $-N=N-$ (chromophore azoïque) que l'on ne trouve guère qu'associé à deux noyaux benzéniques et on appelait chromogène l'association suivante $C_6H_5-N=N-C_6H_5$ (Azobenzène). Cependant les noyaux benzéniques sont eux même des chromophores faibles. Il vaut donc mieux considérer les chro-

mogènes: comme des chromophores complexes.

Remarque:

L'azobenzène est un corps orangé, mais, ne portant aucun groupe fonctionnel doué d'affinité pour les fibres textiles, ce n'est pas un colorant. Pour transformer l'azobenzène en colorant, il est indispensable d'introduire sur l'un des noyaux benzéniques, un groupe salifiable appelé auxochrome c'est ainsi que l'aminoazobenzène (ou jaune d'aniline) $C_6H_5-N=N-C_6H_4-NH_2$ est un colorant. En dehors de leur rôle de fixateur de colorant sur la fibre, certains auxochromes modifient profondément la couleur, alors que d'autres la laisse pratiquement inaltérée.

Les colorants organiques sembleraient pouvoir être classés d'abord par la nature du chromophore complexe, puis par celle du ou des auxochromes. Le dispositif chromophorique le plus économique est le système de double liaison conjuguées croisées, d'ailleurs peu accessible, et la fusion de deux tels systèmes constituant le noyau quinonique, d'accès plus aisé. La classification chimique des chromophores complexes est très délicate; certains auteurs voient des noyaux quinoniques dans les colorants nitrés (acide picrique) les colorants azoïques (jaune d'aniline), les colorants thiaziniques (bleu de Méthylène), ... etc ... D'autre part si les colorants indigoides ne peuvent être décrits avec de véritables noyaux quinoniques, le chromophore indigo n'a pas une constitution fondamentalement différente de celle du noyau quinonique. Enfin la structure des colorants au soufre est mal élucidée; au contraire il est facile de classer les auxochromes; ils peuvent être

acides $-SO_3H$, $-COOH$, $-OH$.
ou basiques $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$.

les deux premiers ont peu d'effet sur la couleur; les quatre derniers l'approfondissent le plus souvent, c'est à dire déplacent le spectre d'absorption vers les grandes longueurs d'onde.

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

1) les colorants basiques (teignent la laine au bain neutre, mais ne se fixent sur le coton que s'il est mordancé au tanin)

2) Les colorants acides (teignent la laine au bain acide mais sont sans effet sur le coton).

3) Les colorants substantifs ou directs (teignent toutes les fibres au bain salin. Ce sont presque tous des polyazoïques)

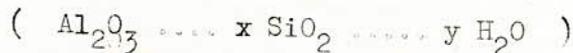
4) Les colorants pour mordant (teignent laines et le coton après mordantage par hydroxyde métallique; la teinte dépend de la nature de l'hydroxyde).

5) Les colorants de cuve; en général très insolubles dans l'eau. Ils doivent être réduits en substance incolore ou peu colorées appelées leucodérivés. Ces derniers sont solubles dans les alcalis dilués. Le tissu imbibé de cette solution, est abandonné à l'air, dont le gaz carbonique neutralisé l'alcali et dont l'oxygène réoxyde le leucodérivé régénérant le colorant sur la fibre.

6) Les colorants au soufre qui redeviennent substantifs après solubilisation par le sulfure de sodium.

II-4- Les argiles

Les roches argileuses sont des polyminéraux d'origine sédimentaire ou volcanique dont la composition chimique est variable; leur formule générale est:



Les différentes argiles sont déterminées en fonction de tel ou tel autre composant minéral. Chaque type d'argile est constituée d'un minéral argileux de base et de certaines impuretés (silice, alumine, carbonate de calcium, carbonate de magnésium, sulfate de calcium, oxyde de fer, sodium, potassium, ... etc.) (2) (3), les noms qui leur sont attribués font allusion parfois à l'aspect, à la couleur, à la structure, au lieu où elles ont été découvertes ... etc.

Les premières classifications des argiles sont basées sur:

- la composition chimique
- le gonflement
- l'interprétation des courbes thermiques
- l'activité des argiles
- la porosité
- la surface spécifique

De nos jours, grâce au progrès des méthodes physiques d'analyses, un classement basé sur les notions structurales a été établi et l'on s'accorde à considérer les argiles comme des silicates de structure cristalline monodimensionnelle

(fibreuse) ou bidimensionnelle (phylliteuse : en feuillets).

II-4-1--Les terres décolorantes naturelles (4)

Ces terres sont constituées par l'attapulгите , de la sépiolite , de la montmorillanite. Elles peuvent également renfermer en faible proportion des minéraux tels que quartz, muscovite , glaucarite, biotite, silice amorphe, etc; ce sont donc des silicates hydratés d'alumine et de magnésium. Ces terres, étant naturellement décolorantes, ne subissent après extraction et avant usage qu'un simple conditionnement physique à savoir séchage et granulation.

Certaines argiles telles que montmorillanite ou sépiolite après chauffage à température modérée pour éliminer l'eau zeolitique possèdent un pouvoir adsorbant pour l'eau ce qui permet leur emploi dans la déshydratation des fluides et en particulier dans l'adsorption de l'humidité des emballages pour éviter la corrosion par l'air humide des pièces métalliques, des instruments de précision et pour la conservation des denrées périssables.

II-4-2- Les terres décolorantes activées (4)

Elles sont généralement le résultat d'une attaque acide d'un matériau argileux qui est le plus souvent une bentonite dont le constituant essentiel est de la montmorillanite. D'autres types d'argiles tels que la glauconite, l'halloysite et quelques kaolinites sont pu être activées à l'acide mais les terres obtenues sont d'une efficacité moindre que celles préparées à partir de la bentonite. Pour activer l'argile , la terre brute séchée ou non, est mélangée avec de l'eau pour former une barbotine à laquelle on ajoute une quantité convenable d'un acide minéral (HCl ou H₂SO₄) la barbotine est ensuite traitée à la vapeur vive (100°C.) pendant (4 à 10) heures , (nous verrons dans la partie expérimentale la méthode adoptée dans nos expériences).

Après ce traitement , l'argile est lavée puis passée au filtre presse ou à la décantation jusqu'à l'élimination quasi totale de l'excès d'acide et des sels solubles. Après cela, les terres activées sont séchées puis broyées pour obtenir une granulation définie. Ces terres ont un pH. voisin de 3,5 - 5 , et une surface spécifique de 250 à 300 m²/g. ; leur pouvoir décolorant est en général bien supérieur à celui des terres naturelles.

Après épuisement , leur régénération très difficile n'est que rarement pratiquée

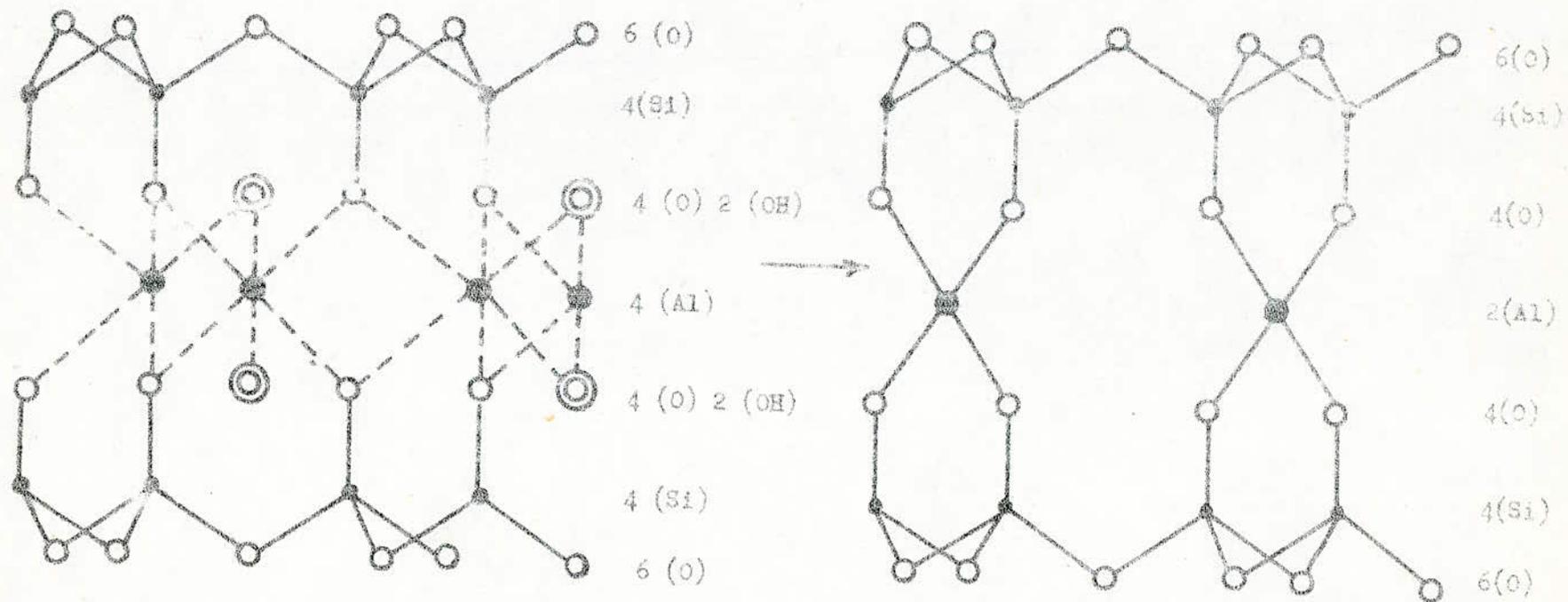


Figure n°01 ; Mécanisme d'activation des montmorillonites

MINERAUX	COMPOSITION CHIMIQUE (1)	TYPE CRISTALLIN
Kaolinite	$Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$	
Dickite	$Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$	Kaolinite
Nacrite	$Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$	
Halloysite	$Al_4(Si_4O_6)(OH)_{16}$	
Metahalloysite	$Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$	
Attapulgite	$Mg_5(Al)(Si_8O_{20})(OH)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$	
Pyrophyllite	$Al_4(Si_6O_{20})(OH)_4$	
Talc	$Mg_6(Si_6O_{20})(OH)_4$	
Montmorillonite	$Al_4(Mg)(Si_8O_{20})(OH)_4 \cdot H_2O$	Montmorillonite
Nontronite	$Fe_4(Mg)(Si_8O_{20})(OH)_4 \cdot H_2O$	
Beidellite	$Al_4(Mg)(Si_8(Al)O_{20})(OH)_4 \cdot H_2O$	
Saponite	$Mg_6(Si_8(Mg)O_{20})(OH)_4 \cdot H_2O$	
Illite	$K_y \cdot Al_4(Fe_4 \cdot Mg_4 \cdot Mg_6)(Si_{8-y} \cdot Aly)O_{20}$ (2)	Illite
Muscovite	$K_2Al_4(Al_2Si_6O_{20})(OH)_4$	Mica

Tableau N°: 01 . Composition et structure cristalline des constituants Argileux d'après HAUSER (1945)

- (1) : les métaux entre parenthèses peuvent se substituer au métal situé à la gauche de la parenthèse.
- (2) : " y " peut varier entre 1 et 1,5 (d'après GRIM).

Cependant l'attaque par les acides n'est pas l'unique méthode d'activation , en effet , on peut traiter les terres décolorantes par d'autres agents chimiques tels que bases , sels etc...

Il existe aussi des méthodes physiques d'activation (chauffage , broyage , tamisage ...etc...) , aussi pour l'activation thermique on met le produit à activer dans le four puis on élève peu à peu la température jusqu'à atteindre celle désirée , on laisse alors le produit obtenu séjourner (en général 6 heures) à cette température jusqu'à ce que son poids reste constant. Selon leur pouvoir adsorbant, certains chercheurs classent les terres décolorantes naturelles en deux groupes (43).

Les terres du premier groupe possèdent de bonne qualité d'adsorption à l'état naturel (fluoridine, gumbrine, ..). Celles du deuxième groupe possèdent de faibles qualités d'adsorption mais qui après activation voient leur pouvoir adsorbant multiplié par une grandeur de l'ordre de quatre (4) . La température optimale d'activation varie notablement suivant l'adsorbant.

TETIETOBA (25,44) separe les sorbants naturels en deux groupes;

- les sorbants silicites (possédant SiO_2)
- les sorbants argileux ou glaiseux.

Ceux du premier groupe sont activés à haute température tandis que ceux du deuxième groupe sont activés à une température plus basse. Pour la majorité des sorbants naturels, la température optimale se situe entre 300 et 350°C. D'une façon brève , les chercheurs expliquent le mécanisme d'activation thermique de la façon suivante:

- le pouvoir adsorbant est fonction de la surface libre laissée à l'adsorption. Avant le traitement thermique, l'adsorbant possède une grande quantité d'eau qui couvre la surface potentiellement active et qui diminue donc le pouvoir adsorbant; après traitement thermique, une partie de cette eau se désorbe et libère donc une partie de cette surface potentiellement adsorbante. Ces mêmes chercheurs ont montré qu'une grande élimination d'eau n'augmentait pas forcément le pouvoir adsorbant de l'adsorbant. En effet une grande élévation de température entraîne certes une grande élimination d'eau mais entraîne aussi un effritage et une compression des particules actives de l'adsorbant en d'autres termes une possible restructuration qui peut

diminuer la surface active .

Ainsi les courbes de déshydratation de différentes montmorillanites ont été interprétées de la façon suivante:

- Avant le premier plateau après chauffage, on n'observe pas de variation de la composition de la montmorillanite. Après le premier plateau (760°C.), la montmorillanite perd son eau de structure ainsi que la possibilité d'adsorber de l'eau ou autre liquide organique. Nous avons alors une diminution de l'intervalle entre les couches ou feuillets, le deuxième plateau (960°C.) correspond à la destruction de la montmorillanite..

Des chercheurs sur l'activation thermique de certaines argiles d'Ouzbekistan (45 à 47) ont montré que l'adsorption des colorants dépend du degré de déshydratation de l'argile ; par exemple, le chauffage des argiles jusqu'à 400° C augmente l'adsorption de l'acide naphthénique d'environ deux fois. Si la température est supérieure à 400°C. , l'adsorption diminue (48).

Certains auteurs (48 - 49) ont montrés que les températures optimales pour les argiles d'U.R.S.S. se situaient entre 275 et 500°C. ; celles d'Ukraine (50) entre 300 et 500°C. et pour la région de Grosni (URSS) (51) environ 200°C. Cependant malgré les recherches observées sur le changement de structure après chauffage, rien , à notre connaissance, n'est vraiment établi d'une façon définitive.

De même l'activation des argiles par l'attaque aux acides a fait l'objet de nombreuses études dans le monde. Cependant il n'existe toujours pas de théorie du mécanisme ayant lieu après une telle attaque. Cela est dû au fait que de nombreux facteurs interviennent. Nous citerons entre autre que la vitesse d'activation acide dépend:

- de la granulométrie
- de la nature du sorbant
- de la nature et de la quantité des impuretés
- de la température d'activation
- .. etc...

Les différentes recherches sur l'activation acide des bentonites ont abouti aux résultats suivants:

- Elimination de certaines impuretés (calcaire ,..)

- Elimination de l'eau et des cations métalliques
- Augmentation du diamètre poreux et de la surface spécifique
- Changement de la structure cristalline
- Possibilité d'élimination des ions hydroxyles (OH^-) du réseau cristallin
- Remplacement de l'aluminium (Al_2O_3) par l'hydrogène et passage du fer, de l'Aluminium, du Magnésium en solution.
- Remplacement des cations échangeables par les cations H^+
- Apparition de défautuosité dans la structure cristalline
- Augmentation de l'activité de l'argile due à la présence de SiO_2 libre

Cependant une activation acide peut aussi avoir un effet négatif sur la possibilité de sorber de certaines bentonites

II-4-3- Les argiles montmorillonitiques: la bentonite (11)

Le terme de montmorillanite a été donné en 1847 par Damour et Selvetat. En effet ce type d'argile a été découvert pour la première fois dans les montagnes de Montmorillon près de Vienne en France (5). Cependant cette argile est plus souvent connue sous le nom de bentonite qui dérive du nom de Fort Benton dans le Wyoming (USA) (5)

II-4-3-1- Utilisation de la bentonite.

Du fait de son exploitation peu coûteuse et de ses propriétés physicochimiques intéressantes, la bentonite est utilisée dans plusieurs domaines. Elle est employée comme:

- terre décolorante dans l'industrie des matières grasses,
- boue de forrage,
- catalyseur et échangeur d'ions
- liant dans le génie civil;

elle est aussi utilisée dans la fabrication du savon, dans l'industrie du papier, des peintures, des produits cosmétiques et pharmaceutiques; elle est aussi utilisée en chromatographie (31 - 32) (après modification en bentonite 34) pour la séparation des xylènes et terphényles.

II-4-3-2- Propriétés physiques et structures (12 - 2)

Sous sa forme brute naturelle la bentonite est une roche tendre, ayant à peu près la consistance du Kaolin c'est à dire friable et onctueuse happant fortement à la langue son grain est extrêmement fin. Sa teinte est blanche

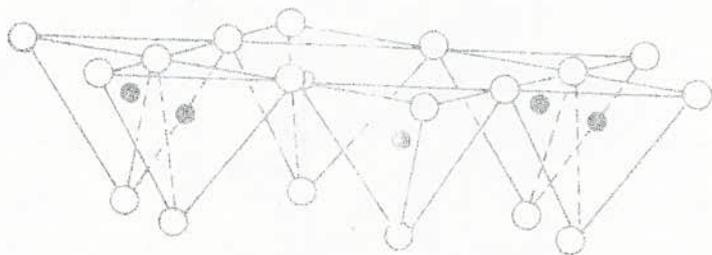
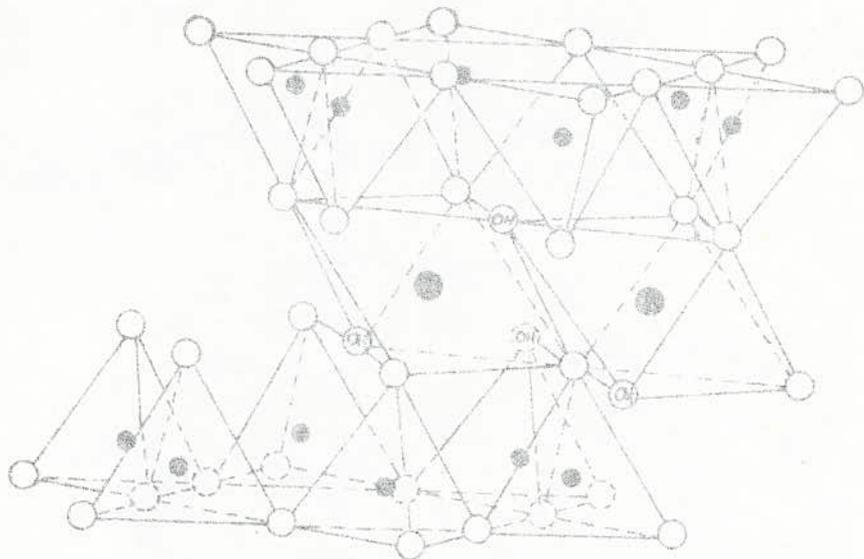
ou légèrement teintée de jaune ,de beige, de vert, de bleu, de rose ...; le poids spécifique à sec de la bentonite varie selon les qualités et origines entre 2,7 et 2,8 .Lorsque le produit est broyé le poids spécifique est inférieur et est de l'ordre de 1,6 à 1,8 . L'une des propriétés physiques la plus remarquable est le gonflement à l'eau ,en effet son volume peut être multiplié de 5à30 fois.

Ces minéraux ne se présentent qu'en particules extrêmement fines.Ils sont formés de feuillets de deux couches de tétraèdres SiO_4 unies par l'aluminium de façon que chaque aluminium est coordonné à deux oxygènes libres de chaque couche tétraédrique et deux groupes OH. Il se présente ensuite une nouvelle couche d'octaèdre dont les sommets sont occupés par quatre oxygènes et deux groupes OH (fig. :01). Entre les feuillets se localisent les cations et les molécules d'eau qui peuvent se détacher et s'installer de manière réversible et entraîner une augmentation ou une diminution de la quantité de cations, des dimensions de la maille et de la teneur en eau absorbée.

La dimension entre les feuillets varie donc et est souvent voisine de 14\AA . La permutation des ions échangeables,le traitement par la chaleur et le traitement par de produits chimiques modifie cette périodicité entre 10\AA et 20\AA . Certains auteurs tels que Merobichvili (6) constatent que les bentonites diffèrent les unes des autres par leurs impuretés: Fe , Ca , Na , Mg , Ti , K , Mn et Si sous forme de Feldspath, gypse, carbonate, biotite, mica , magnétite ,limonite, apatite et silice sous forme de quartz. Ces impuretés influent négativement sur le pouvoir sorbant de ces bentonites . Ce sont les oxydes de silicium et d'aluminium qui représentent l'indice caractéristique de la bentonite (7). Cependant l'une des propriétés chimiques la plus importante des argiles et de la bentonite en particulier est l'affinité sorptionnelle aux liquides polaires. Cette propriété dépend de la forme de liaison de l'eau avec les argiles.

On distinguerait d'après REBINDER (8) :

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



- O
- ⊙ OH
- Al
- Si

Fig. 10. Schema structural de la Montmorillonite

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 (5) on distingue les cinq types d'eau suivants:

- 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 action de surface. Cette eau ne participe pas à la structure de la molécule.

- l'eau zeolithique: 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 groupement OH intégrés dans la structure cristalline et liés à la composition chimique du composé.

II-4-4- Sorption des colorants sur les minéraux argileux

Bikov et Yakovleva (15) 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. Ces auteurs ont étudié l'adsorption du bleu de Méthylène et du rouge congo sur certaines argiles de l'URSS 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 (17 à 19) 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 organiques. Cependant les 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'in-

-tervalle 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 Cesium et de potassium n'influent pas sur l'adsorption.

Dans un autre travail (20) ; certains ont obtenu des isothermes d'adsorption du 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 (23) ont étudié la sorption de différents colorants sur la Kaollinite 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 (24) 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 indépendant de la température.

De nombreux auteurs (25,26,27,28,29,30) soulignent que l'adsorption des colorants dépend beaucoup du traitement préalable des argiles. C'est ainsi que KARTSAKOV (27) a montré que les argiles de Karkov qui n'ont pas subi de traitement ainsi que celles qui ont été traité à 1000°C. n'adsorbent pas le bleu de Méthylène contrairement à celles qui ont été traité 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'interessant à l'adsorption d'autres colorants, OBRETENOV et ses collaborateurs 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 sulfuriques et chlorhydriques (34) la température optimale est de 150°C., une activation acide diminue l'adsorption . Pour 0,1g/l le degré de purification est de 92% pour le chrome bleu.

Les bentonites activées par un acide adsorbent moins que les bentonites naturelles dans le champ des Ultrasons (35). Ils ont montré que la capacité d'adsorber le bleu de Méthylène sur six bentonites Bulgares était augmenté de 10%.

Intensité du champ de l'ultrason : 2 Watts/cm^2

Fréquence de 22 et 500 KHz .

OBRETIENOV et ces collaborateurs (36) ont étudié la possibilité des bentonites préalablement traitées avec éthylène diamine, diéthylène triamine et triéthylène triamine (dans le but de remplacer les résines synthétiques 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 les solutions n'influe pas sur la décoloration;

4°) le degré de purification atteint 97% pour une solution de concentration 0,1g./l.

Ils ont d'autre part étudié (37) l'adsorption du bleu de Méthylène et du méthyl violet sur les bentonites Bulgares non activées 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'OBRETIENOV (38), lors de l'adsorption des colorants directs sur la bentonite de Kardjali, a trouvé que l'adsorption est maximale pour une bentonite activée par de l'acide sulfurique à 20%. Ces mêmes auteurs (39) 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 (40) où ils étudient l'adsorption du bleu de Méthylène sur les bentonites Bulgares (0,5g. de bentonite / 50ml. de solution), ils ont vérifié que l'équation de Langmuir correspondait aux résultats obtenus. Ils ont de plus montré que la bentonite au sodium échange mieux que la bentonite au calcium .

II-5- Aperçu général sur le mode de fixation de quelques particules 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, les pesticides 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 octaèdres (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 (9) nous avons ,

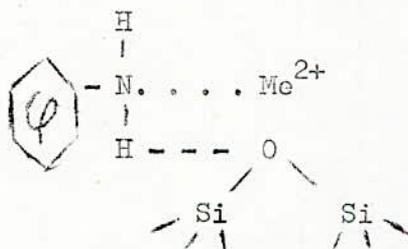


le groupe ($-NH_2$) s'accroche au métal par l'intermédiaire de l'eau fixe sur le métal.

** - D'après Heller et Yariv (10) le groupe ($-NH_2$) s'accroche directement sur le cation échangeable sans eau intermédiaire.



** - D'après Tanaka et Odasawara (13), le groupe (-NH₂) 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:



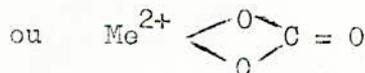
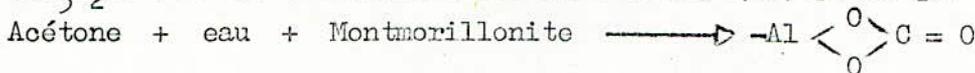
on peut aussi avoir formation de complexes tels que $(\text{Me}(\text{nC}_6\text{H}_9\text{NH}_2)_4)^{2+}$ d'après Basvinok(21) et $(\text{Me}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2)^{2+}$ d'après Ablov (22).

-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... (33). L'intervalle peut atteindre 4 Å.

Ce type de molécule ne se fixe pas bien. Ainsi d'après Littel nous avons:

$(\text{CH}_3)_2\text{CO} \dots \text{HOH}$. Bentonite et Daniuchevsky (41) pense que :



-4) Molécules contenant le groupe (-CN) (exemple : l'acétonytril CH_3CN)

L'acétonytril pénètre entre les feuillets de montmorillonite et se fixe verticalement, on peut même avoir deux couches d'après Tarasevitch(42) et l'intervalle entre les feuillets peut atteindre 19,8 Å.

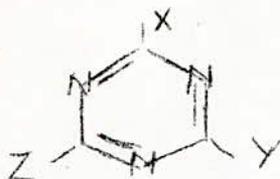
Les molécules d'acétonytril entourent les cations de valence deux (2) se trouvant sur la bentonite en formant des octaédres (déformés) (Pauling) et on peut obtenir des complexes tel que $(\text{Me}(\text{CH}_3\text{CN})_n)^{m+}$.

-5) Molécules contenant le groupe $(-\text{N} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{matrix})$

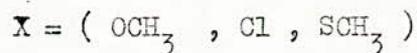
D'après Saltzman et Yariv (52) nous avons soit $-\text{N} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{matrix} - \text{H} \begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{O} \end{matrix} \dots \text{Me}$ avec eau intermédiaire. Soit une liaison directe avec le métal échangeable



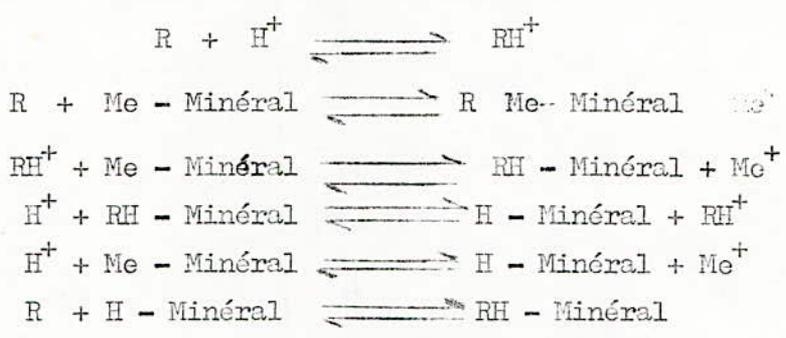
-6) Molécules triazones



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 (53)



III- NATURE et ORIGINE des MATIERES PREMIERES UTILISEES

III-1- La bentonite:

L'échantillon de bentonite utilisée provient du gisement de Hammam Boughrara dans le site Roussel. Ce gisement est situé sur la rive droite de la Tafna, au sud est de la ville de Maghnia. Il comporte une série de carrières : Dar El Hamra , Dar Embarek, Roussel , Torba , etc..., exploitées depuis 1930 . Les réserves pour les sites Roussel et Dar Embarek sont évaluées à plus de huit (8) millions de tonnes.

Le site Roussel a une forme cylindrique de 550 à 600 mètres de diamètre et sa superficie est de 0,25 Km². Du point de vue morphologique, ces argiles reposent presque horizontalement, leur puissance varie de 15 à 40 mètres. Les bentonites de ce site ont une couleur qui varie du gris clair au gris foncé. Elles ont gardé la structure des gravelites sous jacents, ce qui laisse à penser qu'elles se sont formées à partir de rhyolites sous l'effet de processus exogènes. Ce site se caractérise par une transformation progressive (du centre vers la périphérie) des roches primaires aux bentonites et les dépôts d'argile bentonitique délimitent presque tous les côtés d'extrusion rhyolitique de base.

On caractérisera la bentonite de Roussel par l'étude de certaines de ses propriétés telles que:

- la granulométrie,
- la surface spécifique,
- le pouvoir d'adsorption,
- le pH
- le poids spécifique,
- la teneur en sable,
- et la composition chimique.

Les résultats obtenus seront donnés ultérieurement.

III-2- Les colorants

Nous avons utilisés d'une part le bleu de Méthylène, d'autres parts trois colorants qui nous ont été fournis par la SONITEX de Bab Ezzouar.

Gradual contact of
Rhyolite to Clay

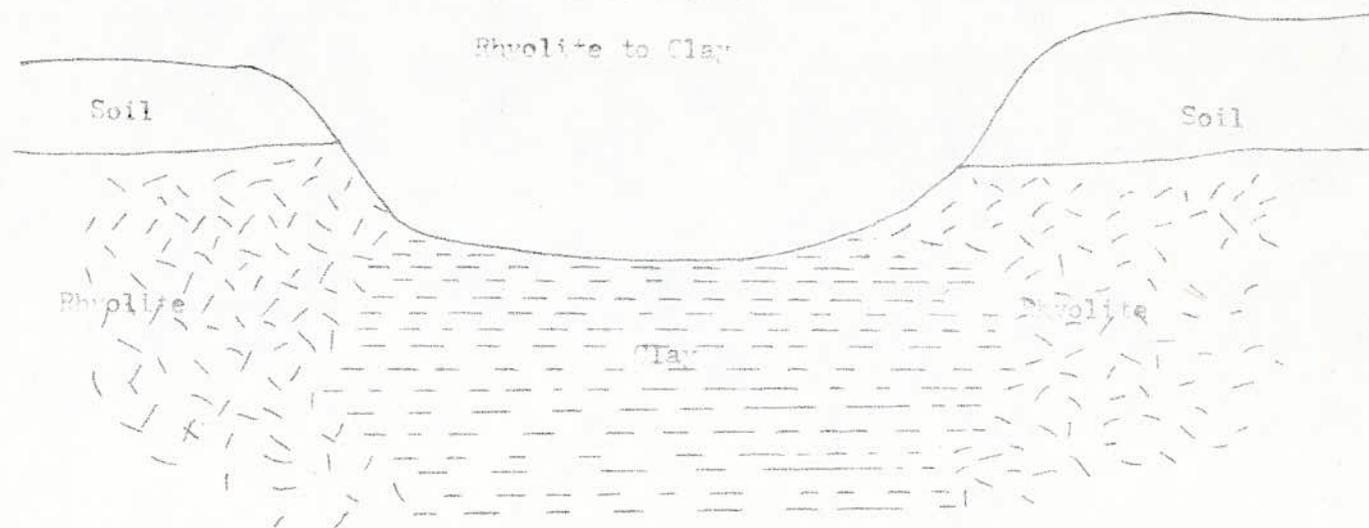


Fig: 03 Gisement de Marohnia.

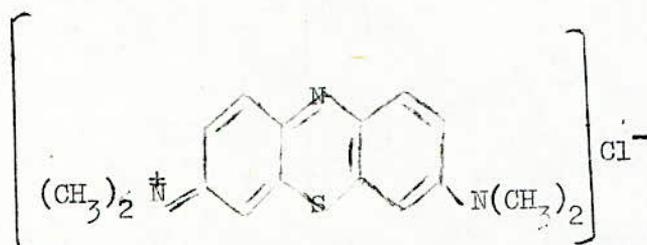
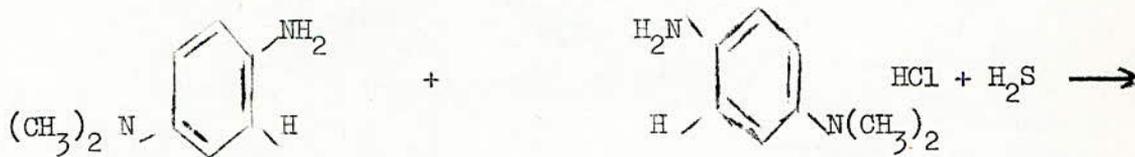
Ce sont les colorants suivants:

BLEU ASTRAZON NBL	BAYER (Allemagne Fédérale)
ECARLATE SOLOPHYNIL BNL	SANDOZ (Suisse)
JAUNE KAYARUS F5B	CITOH (Japon)

Ce sont les trois colorants qui étaient utilisés et qui étaient contenus dans les eaux résiduaires qui nous ont été fournies.

*- Le Bleu de Méthylène

Il fait partie des colorants thiazine (remplacement de l'oxygène par le soufre dans la formule des oxazines). Une des synthèses du bleu de Méthylène est la suivante:



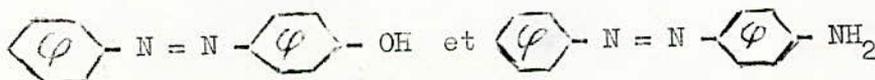
Le bleu de Méthylène teint en bleu vif le coton mordancé en tannin ou en Katanol de même que la soie naturelle.

En ce qui concerne les colorants Bleu Astrazon NBL, Ecarlate Solophynil BNL et Jaune Kayarus F5B, nous n'avons pas beaucoup d'indications.

Nous savons cependant que le bleu Astrazon est un sel basique possédant un cation actif, que le rouge et le jaune sont des colorants directs faisant partie du groupe des azoïques. Ce sont des colorants du groupe diazoïques.

Les colorants du groupe azoïque sont caractérisés par la présence du groupe

-N=N-, la substance de base est l'Azobenzène obtenu par la réduction alcaline du Nitrobenzène $\text{C}_6\text{H}_5\text{---N}=\text{N---C}_6\text{H}_5$, il se forme intermédiairement de l'azoxybenzène $\text{C}_6\text{H}_5\text{---N}=\text{N}^+\text{---C}_6\text{H}_5$, l'introduction d'un groupe auxochrome (-OH ou -NH₂) dans l'azobenzène même aux colorants azoïques les plus simples



III-3 Les eaux résiduaires

Les eaux résiduaires purifiées sont celles que nous a fourni la SONITEX de Bab Ezzouar et qui contenaient les trois colorants que nous avons utilisés (Bleu ,Rouge ,Jaune). Nous que dans cette usine on utilise 5Kg de colorant pour une cuvée de 8000litres d'eau (soit 0,625g/l) et ce pour teindre 1000Kgs de matiere (le plus suuvent de la laine) et ce à raison de trois (3) cuvées par 24heures .Cela revient à dire que l'on a un débit de 24000 litres par jour. La teinture de la laine se fait jusqu'à épuisement maximum du colorant dans la cuve de coloration c'est à dire jusqu'à ce qu'il ne reste qu'environ 10% du colorant utilisé dans l'eau résiduaire. On aurait donc une eau résiduaire contenant un maximum de $\frac{1}{10} \times 0,625 \text{ g/l}$ soit 0,0625g/l.

III-4- Les Acides

Les acides que nous avons utilisé sont l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique qui nous sont quelque peu été imposés par leur utilisation fréquente lors de l'activation des bentonites dans le but de décolorer les eaux.

IV-1- Activation de la bentonite

A l'état brute, la plus part des bentonites naturelles ont de faibles capacités sorptionnelles; c'est pourquoi on fait subir à notre bentonite des traitements physiques ou chimiques. Signalons que quelque soit le traitement que nous faisons subir à notre bentonite (physique ou chimique), il est indispensable de préparer l'échantillon tout venant (celui ci se présente en bloc).

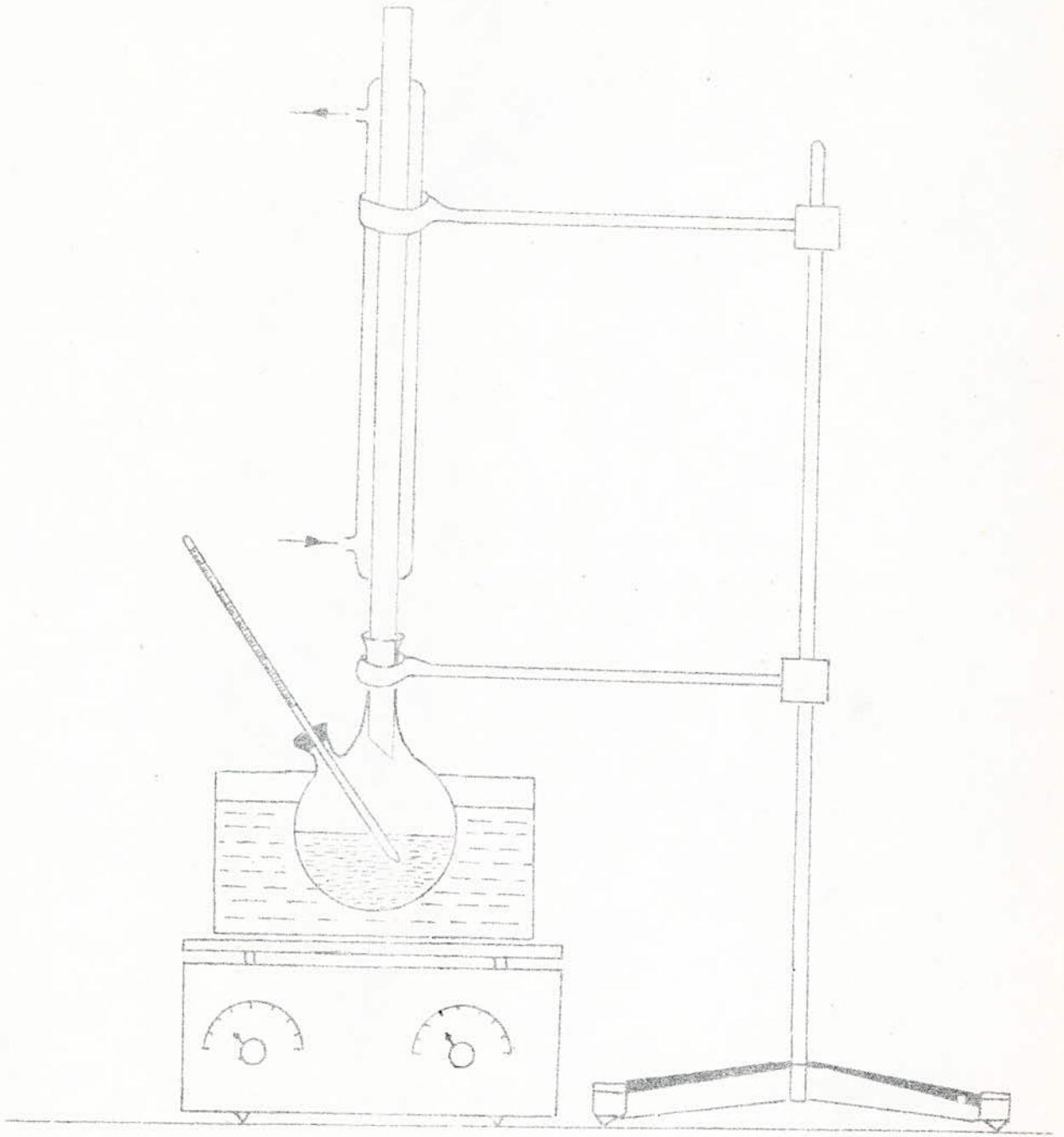
La préparation de l'échantillon consiste à le concasser, le sécher à l'étuve réglée à 105°C. , le broyer puis le tamiser jusqu'à une granulométrie de 0,1mm. C'est seulement après cela que nous passons à l'activation proprement dite. Au cours de notre travail, nous avons choisi trois (3) modes d'activation : activation thermique , activation par attaque à l'acide sulfurique ou à l'acide chlorhydrique.

*** Activation Thermique.

Il s'agit de mettre les échantillons de bentonites dans un four réglé à une température donnée et ce jusqu'à poids constant. Des essais préliminaires sur notre échantillon nous ont permis de constater que le poids demeurerait constant pour une durée inférieure à six(6) heures. Nous avons donc activé notre bentonite pendant 24 heures aux températures suivantes: 110°C. , 150°C. , 175°C. , 200°C. , 250°C. , 400°C. . Le four utilisé était un four à moufle de marque HEREAUS.

*** Activation Acide.

Il s'agit de mettre en contact la bentonite avec une solution d'acide. Dans un ballon de 500ml, muni d'un thermomètre et d'un réfrigérant , on introduit la solution acide puis la bentonite. On met à l'intérieur de ce réacteur un barreau magnétique puis on dispose le système à l'intérieur d'un bain marie au dessus d'une plaque magnétique et chauffante. On procède alors à l'attaque acide sous agitation constante et continue. Le temps d'activation est déterminé à partir de l'instant où la température de la suspension a atteint la température maximum , dans notre cas 97°C. (le système était dans un bain marie contenant de l'eau) . La durée d'activation a été fixée à 6 heures; l'agent d'activation a été l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique.



Appareil d'activation acide.

Les concentrations de l'acide utilisé ont été successivement : 15% , 10% 15% , 20% , 25% et 30% . Les quantités utilisées ont été de 25g de bentonite pour 250 ml. de solution acide. La bentonite activée est ensuite filtrée sur Büchner puis lavée avec de l'eau distillée jusqu'à disparition complète des traces de l'acide; c'est à dire jusqu'à ce que le filtrat ne donne plus la réaction des sulfates avec le chlorure de Baryum ou de chlorure avec le nitrate d'argent . Cela suivant que l'on a utilisé de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique.

IV-2- Purification des eaux au laboratoire.

IV-2-1- Mode opératoire.

Dans un premier temps, nous préparons des eaux artificielles avec les colorants bleu de Méthylène , bleu jaune et rouge. La concentration choisie est de 0,1g/l. , ce qui est une concentration légèrement supérieure à celle des eaux résiduelles de l'unité SONITEX. Puis nous faisons alors le contact eau artificielle -colorée-bentonite et ce dans un erlen de 200ml. avec une agitation magnétique continue.

Nous avons arbitrairement mis 2g. de bentonite dans 100ml. de solution à 0,1g/l. et ce pendant une durée de deux heures(2) et ce pour les bentonites activées de différentes façons. Nous filtrons ensuite notre solution dont nous déterminons la concentration par colorimétrie .

IV-2-2- Méthode d'analyse.

Les eaux colorées sont analysées à l'aide d'un colorimètre de type Métrohm . Le principe de la colorimétrie étant d'envoyer un faisceau de lumière à travers une solution colorée et de déterminer la teneur du produit provoquant la coloration en mesurant l'intensité de la lumière qui a traversé cette solution.

IV-2-3- Détermination des paramètres optima .

Pour chacun des modes d'activation étudiés, nous déterminons le point où la solution est décolorée au maximum. Ce paramètre étant connu on fait varier la masse de bentonite à mettre dans la solution lors du contact. On obtient alors une masse qui donne une décoloration maximum; on fixe alors ces deux paramètres puis nous faisons varier la durée de contact .

C'est ainsi que pour chacun des colorants nous aurons déterminé les différents paramètres permettant d'obtenir une meilleure décoloration . Cette même étude sera faite pour un mélange des trois(3) colorants dans le pourcentage de 1/3 chacun . Signalons que ces résultats seront repris dans le chapitre suivant.

Avant l'étude de la sorption des colorants sur la bentonite nous avons jugé utile de caractériser la bentonite Roussel en déterminant sa composition chimique ainsi que quelques unes de ses propriétés physiques.

V -1- Détermination des propriétés physiques et chimiques de la bentonite Roussel

V-1-1- La granulométrie

On entend par granulométrie la détermination de la dimension des grains et de leur distribution dans le matériau.

La méthode utilisée est la méthode par sédimentation qui est un procédé dynamique permettant la séparation des fractions inférieures à 50 μ .

Son principe est basé sur la dispersion puis la précipitation des particules au sein d'un fluide. Les résultats obtenus sont les suivants:

Répartition des particules (%) en fonction de leur dimension (mm)

1 à 0,06	0,06 à 0,01	0,01 à 0,005	0,005 à 0,001	< 0,001
0,72	16,01	5,99	20,20	57,08

V-1-2- La surface spécifique.

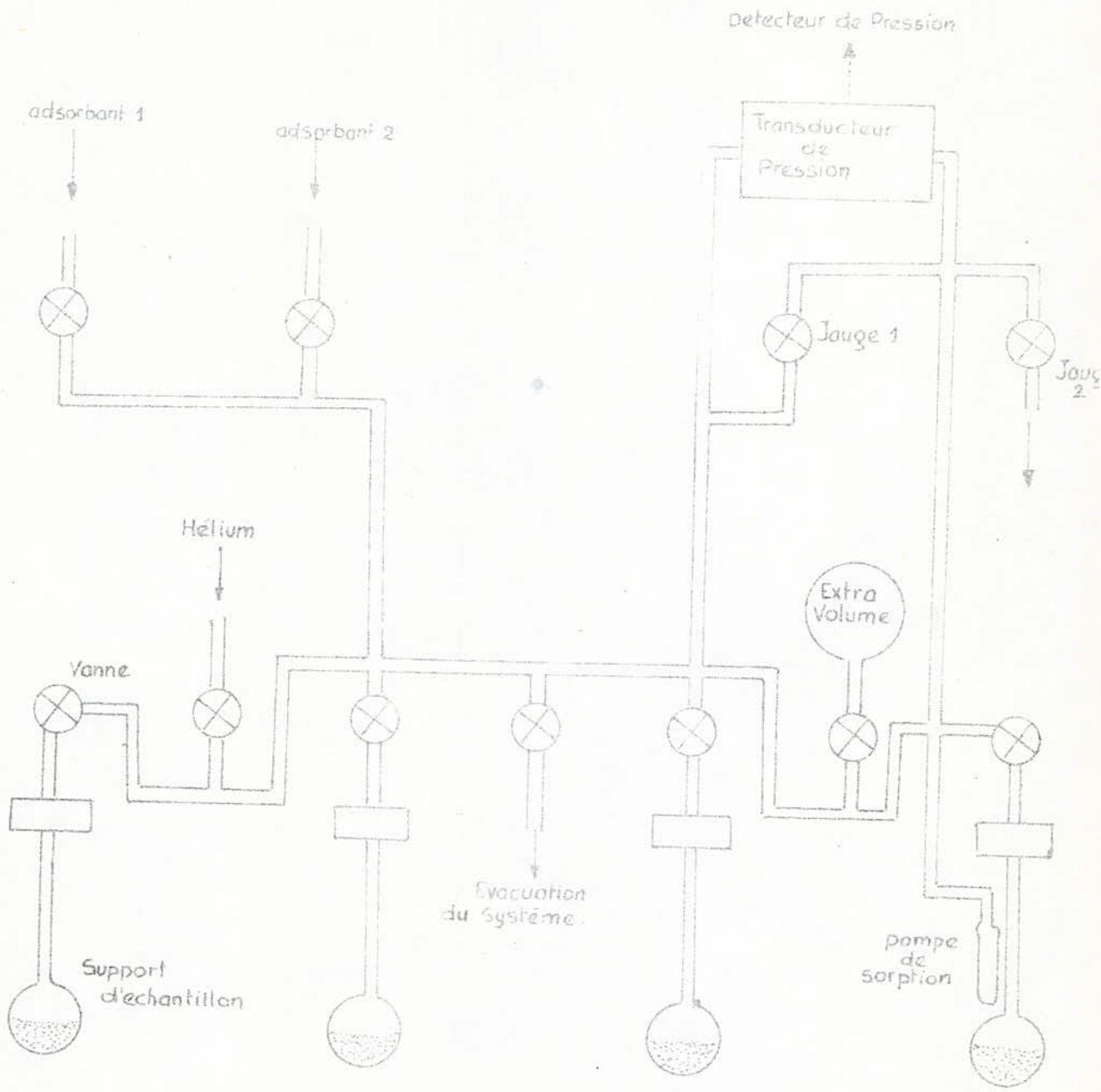
La détermination de la surface spécifique a été réalisée à l'aide d'un appareil utilisant la méthode de Brunauer Emenet et Teller (B.E.T), le principe de cette méthode consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'Argon à une température voisine de sa température d'ébullition soit à moins 195°C. L'isotherme d'adsorption est une droite d'équation:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0}$$

Avec:

V : Volume total de l'adsorbat

V_m : Volume de gaz nécessaire pour recouvrir l'adsorbant d'une couche monomoléculaire.



SCHEMA DE L'APPAREIL D'ADSORPTION

P : Pression d'équilibre d'adsorption.

P₀ : Pression saturante de l'adsorbat

C : Constante caractéristique du gaz

Si on trace la courbe $\frac{P}{V(P_0-P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$, connaissant la pente et l'ordonnée à l'origine, on déterminera alors la surface spécifique

Nous trouvons pour notre échantillon de bentonite une surface spécifique de : 69,9 m²/g.

V-1-3- Le poids spécifique

La détermination du poids spécifique a été réalisée par la picnométrie en phase liquide; méthode s'appliquant particulièrement aux corps pulvérulents. A l'intérieur du picnomètre, nous introduisons une masse de bentonite broyée puis séchée à 105°C. Après dégazage sous vide, on remplit le picnomètre de benzène (liquide qui pénètre entre les pores de la bentonite), le poids spécifique se calcule alors par la formule suivante:

$$P_s = \frac{m}{V - \frac{m_1}{\rho(T)}}$$

avec:

m : poids de la bentonite (g)

m₁ : poids total tare+ bentonite (g)

V : volume du picnomètre (cm³)

ρ(T) : masse volumique du benzène à la température T du contenu du picnomètre (g . cm⁻³)

On trouve alors la valeur du poids spécifique:

$$P_s = 2,608 \text{ g/cm}^3$$

V-1-4- Mesure du pH

La mesure du pH des suspensions argileuses se fait par des méthodes électrométriques employant l'électrode d'hydrogène d'antimoine ou de verre. Pour notre mesure du pH, nous avons utilisé un appareil à électrode de verre, on trouve alors un pH de: 5,25

V-1-5- Le pouvoir d'absorption

La méthode utilisée est basée sur la détermination de la quantité de bleu de méthylène absorbée par un(1) gramme de bentonite.

La technique de dosage est la suivante :

On fait bouillir pendant 2 à 3 minutes la bentonite additionnée de 25ml d'eau. Après refroidissement on ajoute 1ml d'acide sulfurique 0,5N . Le contenu est alors agité puis titré avec une solution de bleu de Méthylène concentrée à 3g/l. . Le titrage se fait de la façon suivante :

Le titrage se fait de la façon suivante:

Toutes les 20 secondes ,on verse 1ml. de bleu de Méthylène ,on agite, puis à l'aide d'une fine baguette on fait tomber une goutte de la suspension sur du papier filtre disque bleu , l'indice d'un excès de colorant libre fera ressortir autour de la tache sombre de la goutte une auréole bleue.On agite de nouveau durant deux minutes puis on laisse de nouveau tomber une goutte de la suspension sur le papier.

Le titrage est déterminé lorsque l'auréole bleue autour de la goutte ne disparaît pas au bout de deux minutes.

L'indice d'absorption "A" de la bentonite s'obtient par application de la formule suivante:

$$A = \frac{C V}{m} \text{ en } (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$$

avec:

m : poids de la bentonite en (g)

C : concentration du bleu de Méthylène en (mg/ml)

V : Volume de bleu de Méthylène utilisé en (l)

on trouve alors : A = 265 mg/g

V-1-6- La teneur en sable

Dans un long récipient vertical en verre ,on abandonne à la sédimentation une suspension d'une masse (m) de bentonite .

Toutes les particules qui ne se sont pas déposées sont séparées des grains grossiers en même temps que le liquide au moyen d'une ouverture latérale; dans la couche inférieure il reste encore des particules d'argiles qu'on doit éliminer. On répète alors l'opération jusqu'à ce que le liquide surnageant la partie sédimentée soit claire.

On trouve alors une teneur en sable de 0,3%

V-1-7- Composition chimique de la bentonite Roussel

La composition chimique a été déterminé par la methode classique d'analyse. Les éléments suivants ont été successivement décelés:

Si ; Ca ; Mg ; Fe ; Al ; Ti ; Na et K

la silice totale a été dosée par gravimétrie après fusion au carbonate de sodium à 1000°C pendant 15 minutes.

Le calcium , le magnésium, le Fer et l'aluminium ont été dosés par complexométrie à l'E D T A .

Le titrage a été dosé par colorimètre.

Le sodium et le potassium ont été dosés par spectrophotométrie à flamme.

Le quartz libre a été dosé à l'aide de Rayon X.

Les résultats obtenus sont les suivants:

la composition chimique en pourcent est donnée dans le tableau suivant.

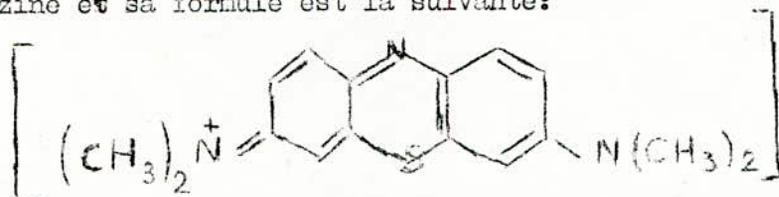
Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ca O	Mg O	Ti O ₂
58,58	20,87	2,22	1,42	5,05	0,19

Na ₂ O	K ₂ O	P.A.F.
1,50	0,56	9,35

V-2 Sorption des colorants sur la bentonite:

V-2-1- Le Bleu de Méthylène.

Comme nous l'avons déjà signalé, le bleu de Méthylène fait partie des colorants thiazine et sa formule est la suivante:

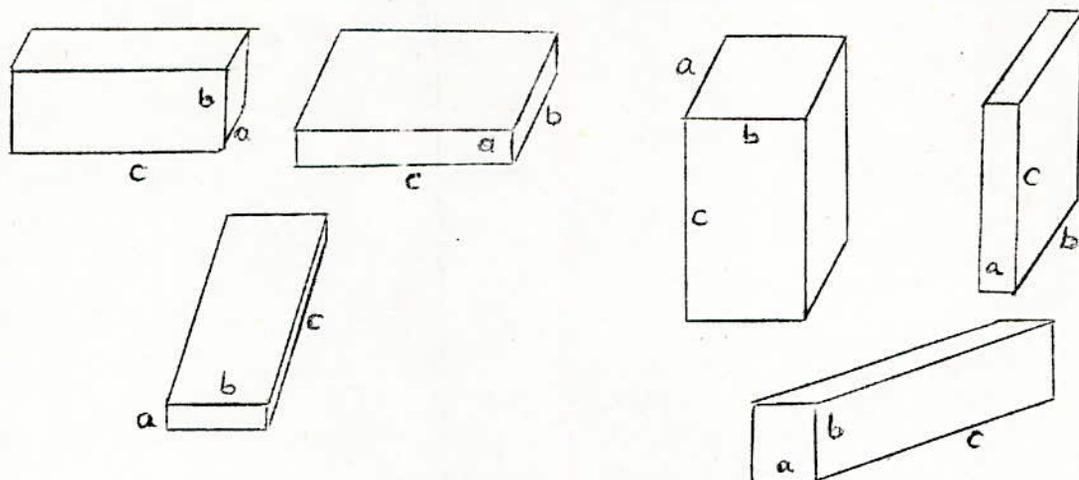


Nous constatons en particulier que nous avons un groupe $(-NR_2)$ dont nous avons vu l'importance. Nous étudions donc la sorption du bleu de Méthylène sur la bentonite naturelle, sur la bentonite activée par chauffage puis par attaque aux acides sulfurique et chlorhydrique.

V-2-1-1- Sorption du bleu de Méthylène sur la bentonite activée par chauffage.

Sur la bentonite naturelle (séchée à 105°C) et sur la bentonite activée aux températures 110, 150, 175, 200, 250, et 400°C ., nous étudions la sorption du bleu de méthylène contenu dans 100ml de solution de concentration 0,1g/l. Nous fixons expérimentalement les paramètres suivants: masse de bentonite (2g), durée de contact (60mn), ainsi sur le tableau N°02 et la figure N°04, nous représentons le pourcentage décoloré en fonction de la température d'activation des bentonites. Nous constatons qu'une activation de la bentonite à différentes températures n'a pas d'influence sur le pourcentage décoloré et nous obtenons une décoloration presque totale pour une bentonite naturelle. En effet, le pourcentage décoloré est de 99,9% ce qui correspond à une capacité de sorption de la bentonite de 4,98 mg/g. Ces résultats nous permettent de dire qu'il est inutile de procéder à une activation thermique au delà du séchage et si l'on compare nos résultats à ceux obtenus par d'autres chercheurs (54) on constate que la bentonite Roussel est relativement bonne vis à vis de ce colorant. D'autre part, un tel taux de décoloration ne surprend pas si nous admettons comme de nombreux auteurs tels que Keltsev(55) que les molécules de bleu de Méthylène peuvent être représentées par un parallépipède de dimension $1,76 \times 0,76 \times 0,42$ nm. et si l'on considère que les feuillets de montmorillonite peuvent être distant de 20 \AA soit 2nm. Lors d'un gonflement optimal. On pourra alors dire que la molécule peut pénétrer entre les feuillets suivant

différentes directions dont les plus probables sont représentées ci-dessous,



ainsi que suivant toutes les positions intermédiaires possibles. Cependant, quelque soit la position présentée, la plus grande hauteur correspond à la dimension de la diagonale soit à $h = (a^2 + b^2 + c^2)^{\frac{1}{2}} = 1,96 \text{ nm}$. : dimension qui reste toujours inférieure à 2 nm.

C'est donc, qu'en plus de la fixation sur la surface latérale, la bleu de Méthylène peut pénétrer entre les pores. D'autre part on sait que le bleu de Méthylène peut se présenter aussi bien sous forme de molécules neutres que sous forme de cations. Si on admet (36) que 80 % du bleu de Méthylène se fixent sous forme de cations et que 20 % se fixent sous forme de molécules neutres, on voit que ce colorant va aussi bénéficier des positions d'échanges mises à nu par le séchage.

Ayant déterminé qu'une activation thermique n'influe pas sur le pourcentage décoloré, nous utilisons donc la bentonite naturelle séchée pour déterminer la masse optimale à utiliser. Ainsi sur le tableau n°03 et la figure n°05 nous représentons l'influence de la masse de bentonite sur le pourcentage décoloré lorsque nous prenons 100ml. de solution de concentration 0,1g/l et pour un temps de 60 mn à vitesse d'agitation constante. On constate que la courbe croît assez vite dans un premier temps, et que pour une masse de 0,1g nous obtenons déjà une décoloration de 90 % puis la courbe croît plus lentement pour atteindre un palier correspondant à une décoloration quasi-totale pour une masse de 0,2g.

En effet nous avons alors un pourcentage décoloré de 99,9% et la capacité de sorption est de 49,95mg/g .

Si on compare nos résultats à ceux de M. Sibus et collaborateurs (57) qui trouvent que pour une concentration de 10mg/l il est nécessaire 25 à 30 mg de bentonite par litre, on voit que pour une concentration cent(100) fois plus grande, on utilise une quantité 40 à 80 fois plus grande seulement.

En ce qui concerne l'allure de la courbe , elle était prévisible. En effet une augmentation de la quantité de bentonite correspond évidemment à une augmentation de la surface d'échange ainsi qu'au nombre des positions d'échange et donc à une augmentation du pourcentage décoloré; le palier étant obtenu lorsque pratiquement tout le colorant a été sorbé.

Ayant fixé ce paramètre qui est la masse optimale de bentonite , nous déterminons alors la durée de contact minimale pour obtenir une telle décoloration.

Ainsi sur le tableau N°:04 et la fig: N°:06, représentant l'influence du temps de contact sur le pourcentage décoloré, nous constatons que la courbe croit assez vite pour atteindre une décoloration de 89% au bout de 5mn puis croit plus lentement pour atteindre un palier correspondant à la décoloration maximale au bout de 10 mn .

Le pourcentage décoloré est alors de 99,6% et la capacité de sorption de la bentonite est de 49,8mg/g .

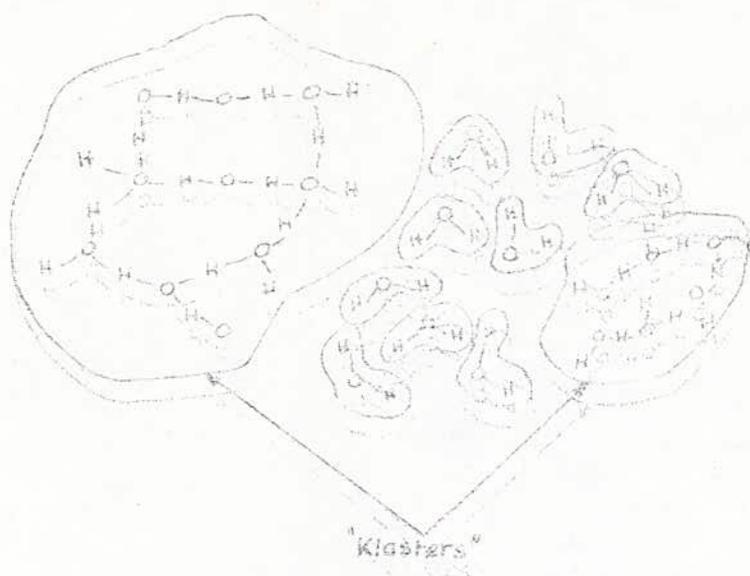
Comparé au temps obtenu par d'autres chercheurs , 10 minutes est relativement court.

Pour expliquer l'allure de cette courbe , il est nécessaire de connaître le mode de présentation des molécules d'eau .

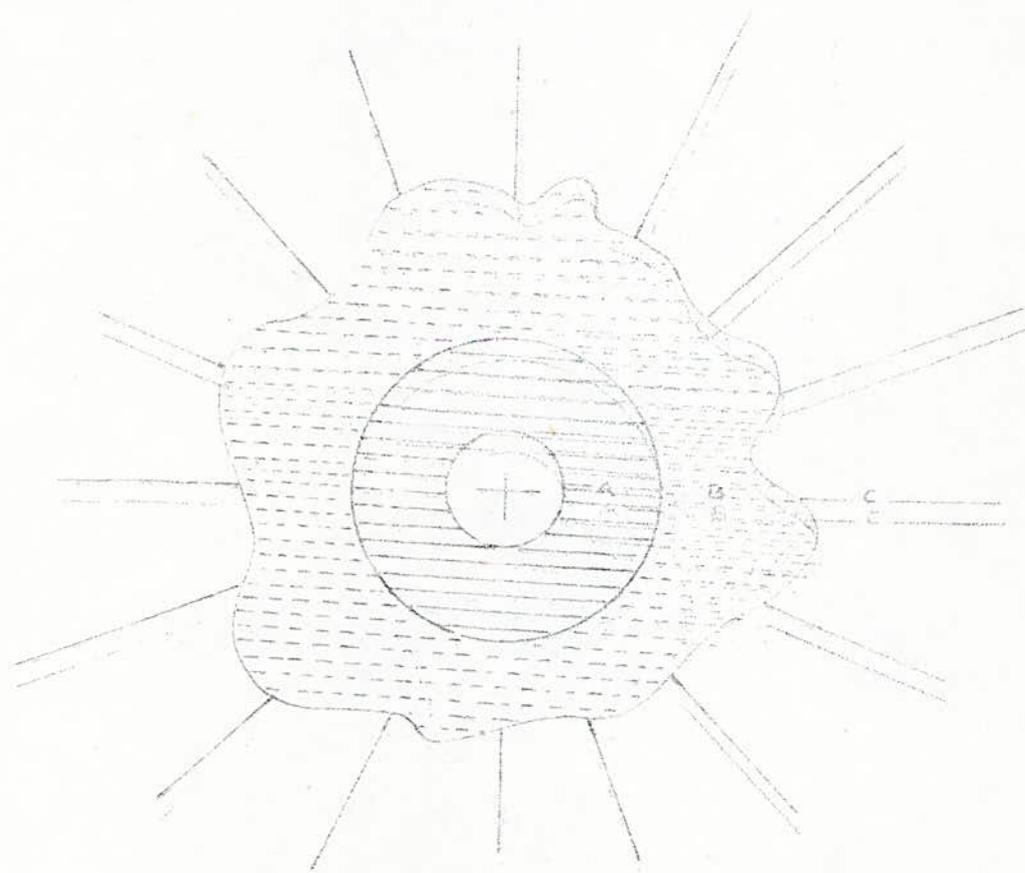
Il existe de nombreuses théories concernant cette présentation et celle que nous avons retenue dit que l'eau se présente sous deux aspects présentant différentes formes de liaisons hydrogène . Ainsi le premier groupe de molécules d'eau présente une structure quasi cristalline , et le deuxième groupe de molécules d'eau présente des molécules à l'état libre.

Frank et Wenn (58) ont proposé un modèle de " klaster scintillant" .

D'après ces auteurs , l'eau liquide se présente en conglomérat 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 de molécules d'eau à l'état



Structure de l'eau liquide d'après le modèle "Klasters" scintillants



Modèle de structure de l'eau dans la zone entourant la particule argileuse

monomeres (non liées).

Il existe un équilibre entre les molécules d'eau se trouvant dans les klaster 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 Methylene de la façon suivante:

1^{ere} 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 Klaster 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 Klaster.

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

2^{eme} étape.

Diffusion dans la couche limite:

autour de chaque particule de bentonite, il ya 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 $d=1,2$ (59) .Les particules de colorant traversent difficilement cette pellicule.

3^{eme} 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'ion, 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.

Le calcul théorique de la vitesse de diffusion dans les pores exige une connaissance parfaite de la géométrie si compliquée des pores. Cependant dans le cas d'échange d'ion, les étapes déterminantes sont:

- la simultanéité de la diffusion des ions qui s'échangent dans les pores (cinétique de gel) et la simultanéité de la diffusion des ions qui s'échangent dans la pellicule ou sous couche de Nernst (cinétique de Nernst).

D'après Vielstich (60) :

* dans la cinétique de Gel;

la vitesse d'échange est inversement proportionnelle au carré du rayon des particules de la bentonite et ne dépend pas de la concentration dans la solution.

* dans la cinétique de Nernst;

la vitesse d'échange est proportionnelle à la concentration de la solution et inversement proportionnelle au rayon des particules, et dépend de la vitesse d'agitation.

En résumé les paramètres optimums obtenus pour décolorer une solution de bleu de Méthylène de concentration 0,1g/l sont les suivants:

- bentonite naturelle séchée,
- masse de bentonite 2g/l,
- temps de contact 10mn

V-2-1-2- Sorption du bleu de Méthylène sur la bentonite Roussel activée par attaque à l'acide sulfurique.

Nous étudions la fixation du bleu de Méthylène sur la bentonite activée par attaque à l'acide sulfurique de concentration 5, 10, 15, 20, 25 et 30%. On fixe arbitrairement les paramètres $m_B = 2g$, $t = 60mn$ pour 100ml de solution à 0,1g/l.

On représente alors sur le tableau N°: 05 et la figure N°: 07, l'influence de la concentration acide sur le pourcentage décoloré et on constate qu'une activation à l'acide sulfurique n'influe pas sur le pourcentage décoloré et nous obtenons, comme prévu, une décoloration maximale pour une bentonite naturelle séchée.

V-2-1-3-Sorption du bleu de Methylene sur la bentonite activée par attaque à l'acide chlorhydrique.

De la même façon que pour la sorption de ce colorant sur la bentonite activée par attaque à l'acide sulfurique, on voit sur le tableau N°:06 et la figure N° 08 que la concentration de l'acide chlorhydrique n'a pas d'influence sur le pourcentage décoloré.

En résumé , nous pouvons dire que, vis à vis du bleu de Methylene , la bentonite naturelle de Roussel donne des résultats satisfaisants. En effet , une masse de 2g de bentonite naturelle permet en 10 mn. d'obtenir un pourcentage décoloré de 99,6 % , ce qui représente une capacité de sorption pour la bentonite de 49,8 mg/g

LE BLEU DE METHYLENE

T (°C.)	110	150	175	200	250	400
C (mg/l)	0,016	0,460	0,440	0,630	0,630	0,250
A (mg/g)	4,99	4,99	4,99	4,99	4,99	4,99
P (%)	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,7

Tableau N°: 02 . Influence de la température d'activation (°C) sur le pourcentage décoloré (%)

-Conditions opératoires: $m_B = 2g.$; $t = 60mn.$

m_B (g.)	0,11	0,2	0,4	0,6	1
C (mg/l)	10	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-4}	10^{-2}
A (mg/g)	90	49,95	24,99	16,66	9,99
P (%)	90	99,9	99,9	99,9	99,9

Tableau N°: 03 . Influence de la masse de bentonite (g.) sur le pourcentage décoloré (%)

-Conditions opératoires: bentonite naturelle ; $t = 60mn.$

t (mn.)	5	10	20	30	45	60
C (mg/l)	11,000	0,398	0,400	0,398	0,398	0,398
A (mg/g)	4,45	49,8	49,8	49,8	49,8	49,8
P (%)	89,0	99,6	99,6	99,6	99,6	99,6

Tableau N°: 04 . Influence du temps de contact (mn.) sur le pourcentage décoloré (%)

- Conditions opératoires: bentonite naturelle $m_B = 0,2g.$

LE BLEU DE METHYLENE

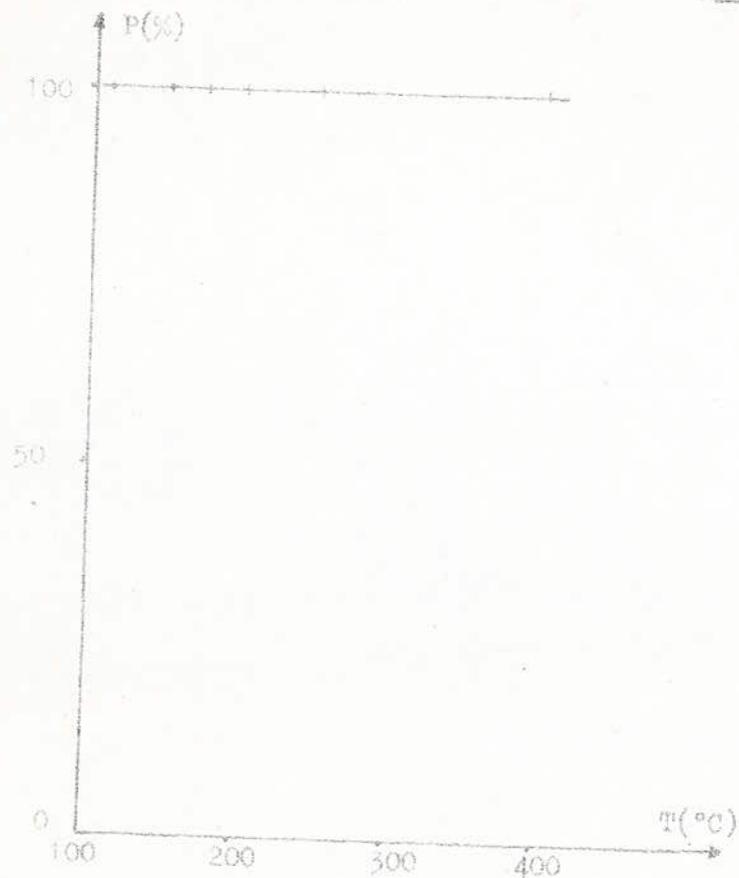


Fig: 04 Influence de la température d'activation sur le pourcentage décoloré.

C.O.: $m_B = 2g.$; $t = 60mn$

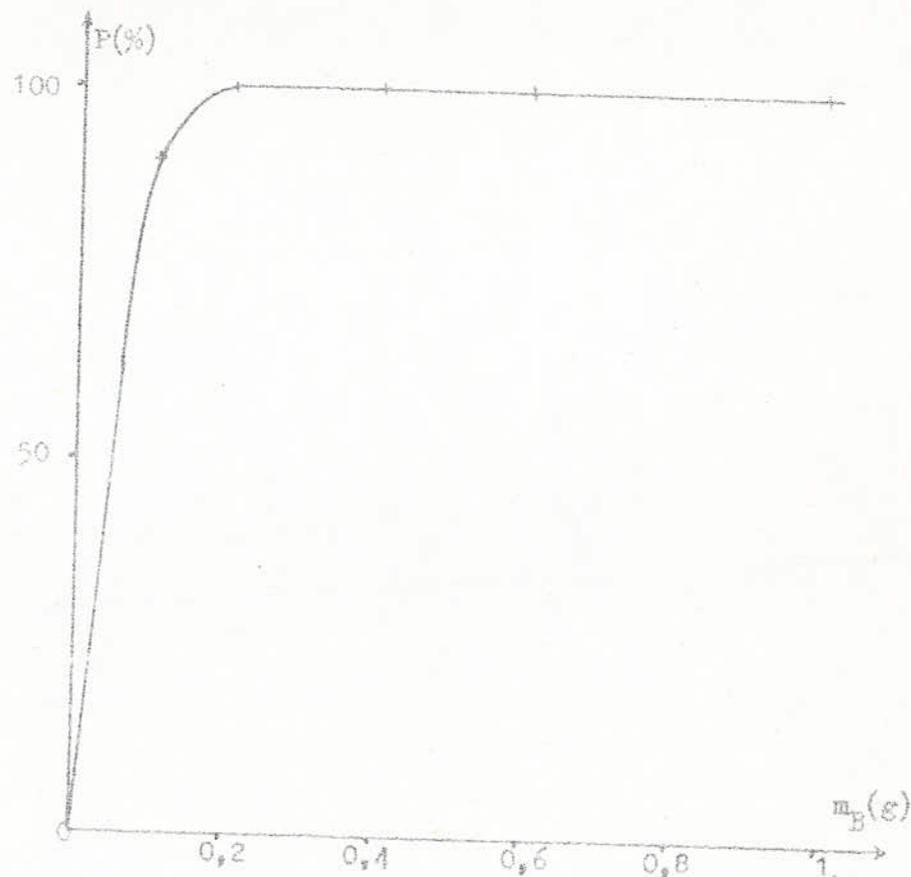


Fig: 05 Influence de la masse de bentonite sur le pourcentage décoloré.

C.O.: bentonite naturelle; $t = 60mn$

LE BLEU DE METHYLENE

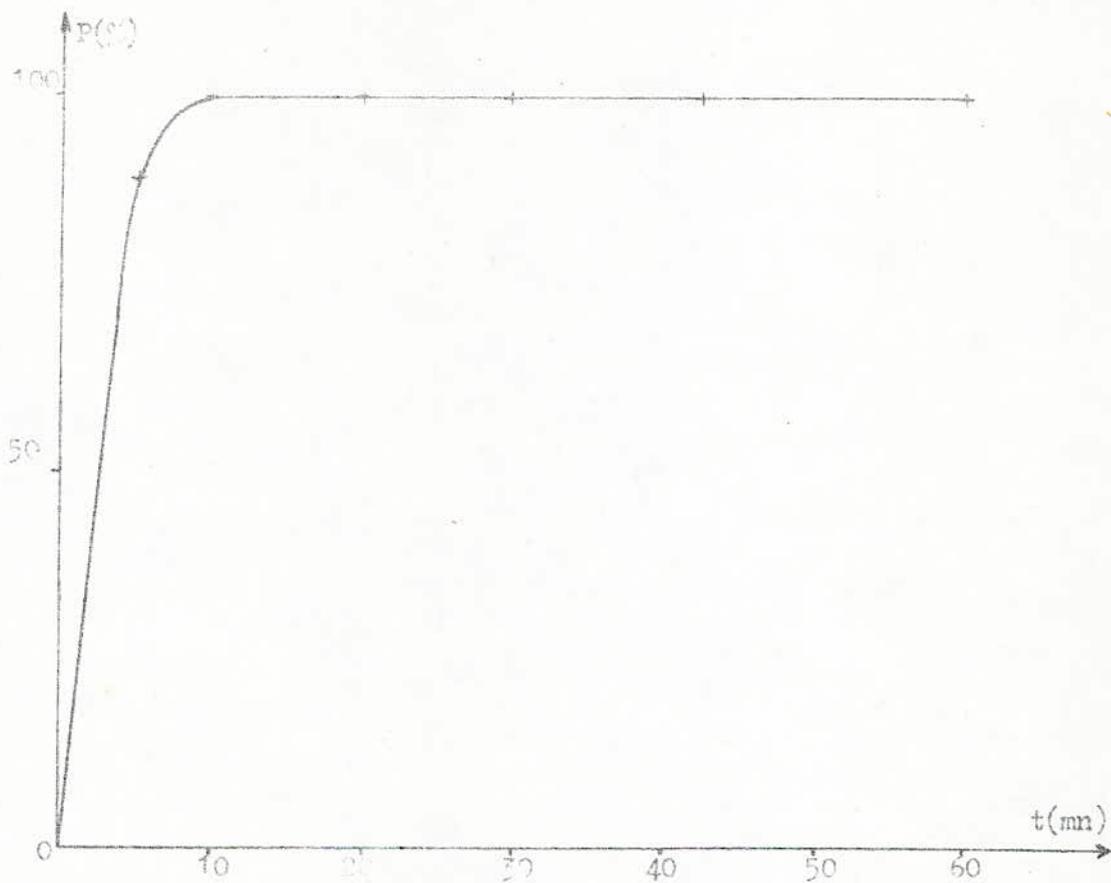


Fig: 06 Influence du temps de contact sur le pourcentage décoloré.

Conditions opératoires; bentonite naturelle;

$$m_B = 0,2g$$

Le BLEU DE METHYLENE

(H ₂ SO ₄) (%)	5	10	15	20	25	30
C (mg/l)	7,9.10 ⁻⁵	6,3.10 ⁻⁵	7,9.10 ⁻³	10 ⁻⁷	6,3.10 ⁻⁶	10 ⁻⁶
A (mg/g)	4,99	4,99	4,99	4,99	4,99	4,99
AP (%)	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9

Tableau N°: 05

.Influence de la concentration de l'acide sulfurique (%) sur le pourcentage décoloré(%)
- Conditions opératoires: m_B = 2g. ; t = 60mn.

(HCl) (%)	5	10	15	20	25	30
C (mg/l)	2,0	0,1	1,4	0,1	2,2	0,1
A (mg/g)	4,90	4,99	4,93	4,99	4,89	4,99
P (%)	98,0	99,9	98,6	99,9	97,8	99,9

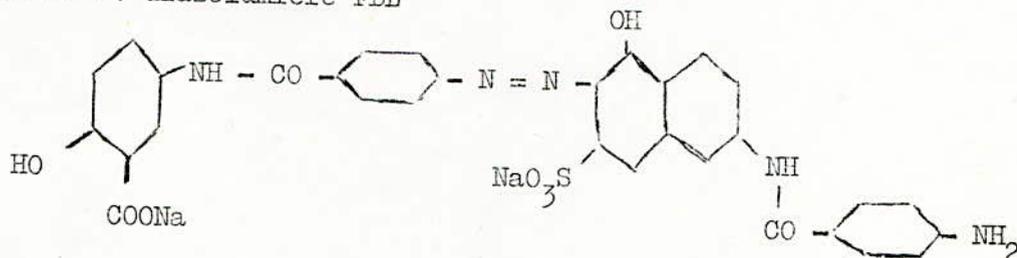
Tableau N°: 06

.Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique (%) sur le pourcentage décoloré(%)
- Conditions opératoires: m_B = 2g. ; t = 60mn.

V-2-2- L'écarlate solophynil BNL

Nous rappelons que ce colorant est un colorant direct faisant partie des colorants diazoïques . Nous n'avons pas pu avoir d'indication concernant la formule chimique de ce colorant. Cependant nous donnons la formule d'un colorant du même groupe et fabriqué par la même firme (BAYER).

L'écarlate diazolumiere FBL



Nous constatons que si ^{cette} molécule est du même type que celle étudiée , elle a une dimension beaucoup plus grande que celle du bleu de Méthylène et qu'elle possède de nombreux groupements tels que -NH₂ , -SO₃⁻ , -CO₂⁻ , etc... dont nous avons vu l'importance . Nous pensons que l'écarlate solophynil a probablement une grande dimension comparée à celle du bleu de Méthylène et a beaucoup de chance de posséder dans sa structure au moins l'un des groupements contenus dans l'écarlate Diazolumiere FBL.

V-2-2-1- Sorption de l'écarlate solophynil BNL sur la bentonite de Roussel activée par chauffage.

Nous étudions la sorption de ce colorant sur la bentonite activée aux températures 110 , 150 , 175 , 200 , 250 et 400°C. en fixant expérimentalement les paramètres suivants: 100ml de solution à 0,1g/l , masse de bentonite = 2g, durée de contact = 120mn. .Ainsi sur le tableau n°7 et la figure n°9 on représente l'influence de la température d'activation sur le pourcentage décoloré. On remarque, dans un premier temps, que le pourcentage décoloré croit rapidement en fonction de la température , en effet on passe d'un pourcentage décoloré de 35 % pour la bentonite naturelle séchée à un pourcentage de 74,9 % à 150°C. ensuite le pourcentage décoloré continue à augmenter mais plus lentement pour atteindre un maximum de décoloration de 79 % pour une température d'activation de 200°C..Au delà de 200°C. le pourcentage décoloré diminue assez rapidement.

Si on compare ces résultats à ceux obtenus par certains chercheurs () lors de la sorption d'autres colorants sur d'autres bentonites, on constate qu'ils obtiennent une capacité de sorption maximum aux environs de 150 à 200°C. Ainsi pour le jaune de Kardjali $T = 180^{\circ}\text{C}$ et pour Enthes $T = 150^{\circ}\text{C}$. L'allure de cette courbe peut s'expliquer de la façon suivante: l'augmentation du pourcentage décoloré est lié avec la quantité d'eau désorbée, or les molécules d'eau, contenues entre les couches, ne sont pas liées si bien qu'un grand nombre est désorbé lorsqu'on augmente la température jusqu'à 150°C., ce qui entraîne une augmentation de la surface d'échange et donc une augmentation de la sorption du colorant. Après avoir obtenu une surface considérable à 200°C., un chauffage supplémentaire entraîne une diminution du pourcentage décoloré. En effet de 200 à 250°C. on passe d'un pourcentage décoloré de 79 à 60%. Nous pensons que la sorption est diminuée à cause de la diminution de la surface spécifique qui est due à la destruction de certains pores. Une autre possibilité est qu'un chauffage entraîne un changement de structure de la montmorillonite et probablement une diminution de l'intervalle entre les couches ce qui influe négativement sur la possibilité pour le colorant de pénétrer entre les couches, d'aurant plus qu'apparemment le colorant écarlate solophynil a de grandes dimensions. En fait, nous observons un phénomène global qui est le résultat de plusieurs processus qui influent dans un sens ou dans l'autre et donc sur la sorption du colorant.

Une élimination de l'eau ainsi qu'une destruction de CaCO_3 sont profitables à la sorption du colorant, une destruction de la structure influe négativement sur la capacité sorptive de la bentonite. Il existe peut être en plus de nombreux processus tels que l'élimination des impuretés organiques ainsi que d'autres carbonates. Au delà de 200°C., la résultante de tout ces processus entraîne une diminution du pouvoir adsorbant et donc du pourcentage décoloré ; vraisemblablement par destruction de la structure.

Ayant déterminé la température d'activation permettant une décoloration maximum. Nous fixons ce paramètre et nous étudions l'influence de la masse de bentonite sur le pourcentage décoloré. C'est ce que nous représentons sur le tableau n°8 et sur la figure n° 10.

Ainsi lorsqu'on fixe la température d'activation à 200°C. et pour un temps de 120mn; avec une vitesse d'agitation assez importante de telle façon qu'elle ne soit pas l'étape limitante. On constate que la figure n°10 a une même allure que la figure correspondante pour le bleu de Méthylène (fig: 05). C'est à dire que nous avons une augmentation du pourcentage décoloré jusqu'à l'obtention d'un palier. Cependant cette augmentation n'est pas aussi rapide, en effet le pourcentage décoloré maximum (environ 88 %) n'est obtenu que pour une masse de 3g. c'est à dire 30g/l soit 15 fois plus que la quantité nécessaire pour le bleu de Méthylène .Ce qui s'explique par le fait que le colorant écarlate solophynil ayant des dimensions peut être plus grande ne pénètre pas ou pénètre difficilement entre les pores si bien que la surface d'échange est nettement diminuée (la vitesse d'agitation étant maintenue constante dans ces expériences).

Le deuxième paramètre étant déterminé ($m_p = 30g/l$), nous déterminons la durée de contact optimum (tableau n°09). Nous représentons sur la figure n°11 l'influence du temps de contact sur le pourcentage décoloré. Lorsque nous utilisons une masse de 3g. de bentonite, activée à 200°C., pour décolorer 100 ml de solution d'écarlate solophynil de concentration 0,1g/l, nous constatons que la courbe obtenue a même allure que celle correspondante du bleu de Méthylène (fig: 06) c'est à dire qu'on a augmentation du pourcentage décoloré jusqu'à l'obtention d'un palier .Cependant la cinétique est beaucoup plus lente , en effet le pourcentage décoloré maximum (environ 92 %) n'est obtenu qu'au bout de 60 mn. la capacité de sorption est alors de 3,08 mg/g.

En résumé les paramètres optimums à fixer pour décolorer une solution d'écarlate solophynil BNL de concentration 0,1g/l sont les suivants:

- température d'activation 200°C. ,
- masse de bentonite 30 g/l.,
- durée de contact 60 mn.

Ce procédé sera plus coûteux que celui concernant la décoloration du bleu de Méthylène vu que d'une part il faut utiliser 15 fois plus de bentonite durant un temps 6 fois plus long d'autre part il faut chauffer la bentonite jusqu'à 200°C

V-2-2-2- Sorption de l'écarlate solophynil sur la bentonite activée par attaque à l'acide sulfurique.

Cette étude systématique s'est tout d'abord portée sur l'influence de la concen-

-tration de l'acide sulfurique sur le pourcentage décoloré. Les résultats sont présentés sur le tableau n°10 et la figure n° 12 . Pour la bentonite naturelle nous avons obtenu un pourcentage décoloré de 35 % et nous voyons que ce pourcentage est de 97 % pour une activation à l'aide de l'acide sulfurique à 5% seulement et on atteint une décoloration de 99,9 % pour une concentration de l'acide sulfurique de 10 % ,ce qui nous prouve que la bentonite est capable de décolorer presque entièrement une telle solution et ce pour une activation à l'aide de l'acide sulfurique peu concentré. Une augmentation de la concentration acide au delà de 10 % n'influe pas sur le pourcentage décoloré, mais il semble que nous nous rapprochons peu à peu à une décoloration totale. Comparativement à d'autres chercheurs () la concentration de l'acide était souvent plus élevée. Nous expliquons cette augmentation du pourcentage décoloré, lors de l'utilisation d'une bentonite activée par attaque à l'acide par rapport à l'utilisation d'une bentonite naturelle, par le fait que l'acide , en détruisant le calcaire (les différents carbonates de calcium ,magnésium , potassium , sodium , etc...) forme d'autres cavernes et laisse donc une surface d'adsorption ainsi que des positions d'échanges supplémentaires. On fixe alors ce paramètre , concentration de l'acide sulfurique à 10 % ,et on détermine la masse optimale de bentonite. Ainsi sur le tableau n°11 et la figure n°13 , on représente l'influence de la masse de bentonite sur le pourcentage décoloré. On constate que la courbe a même allure que celle représentée sur la figure n°10 . On voit qu'une décoloration de 83 % est atteinte lorsqu'on utilise 1g de bentonite et l'équilibre est atteint lorsque nous utilisons 2g de bentonite pour 100 ml de solution . A ce moment là ,le pourcentage décoloré est de 97,8 %, ce qui correspond à une capacité de sorption de 4,89 mg/g. Cette valeur de la masse est inférieure à celle obtenue à l'aide d'une bentonite activée par chauffage. On fixe alors ce deuxième paramètre et on détermine la durée de contact optimum. Ainsi sur le tableau n°12 et la figure n°14 , on représente l'influence du temps de contact sur le pourcentage décoloré lorsque la bentonite est activée par attaque à l'acide sulfurique concentré à 10 % et qu'on utilise 20g de bentonite par litre de solution. Si on compare cette courbe à celle obtenue sur la figure n°10 , nous constatons qu'elles ont même allure mais que le procédé est plus lent. En effet l'équilibre est atteint qu'au bout de 90 mn.,le pourcentage décoloré est alors de 96,1 % et la capacité de sorption est de 4,80 mg/g.

En résumé, les paramètres à fixer sont les suivants:

- concentration de l'acide sulfurique 10 %
- masse de bentonite 20 g/l
- durée de contact 90 mn

V-2-2-3 Sorption de l'écarlate solophnyl sur la bentonite activée par attaque à l'acide chlorhydrique.

De même que pour l'activation par attaque à l'acide sulfurique, le paramètre le plus important à déterminer est la concentration de l'acide chlorhydrique. Ainsi sur le tableau n°13 et sur la figure n° 15, on représente l'influence de la concentration de l'acide sur le pourcentage décoloré. On constate que cette courbe à même allure que celle obtenue sur la figure n° 12. Cependant l'équilibre est atteint pour une concentration de l'acide de 10 % et le pourcentage décoloré est de 97 %, valeur légèrement inférieure à celle obtenue lors d'une activation par attaque à l'acide sulfurique.

De même si l'on compare les figures n°16 et n°17 aux figures n°13 et n°14, on constate que nous obtenons respectivement des courbes ayant même allure.

Les paramètres optimums obtenus sont alors: concentration de l'acide chlorhydrique (10 %), masse de bentonite (30 g), durée de contact (120 mn.)

En résumé les paramètres optimums obtenus pour décolorer une eau contenant de l'écarlate solophnyl sont:

mode d'activation	thermique	par attaque à l'acide sulfurique	par attaque à l'acide de chlorhydrique
T (°C)	200	—	—
(Acide) (%)	—	10	10
m _B (g/l)	30	20	30
t (mn)	60	90	120
A (mg/g)	3,08	4,80	3,20
P (%)	92	96,1	97

Nous constatons au vu de ces résultats qu'une activation acide de la bentonite entraîne un pourcentage décoloré plus élevé ; et qu'il n'existe pas une nette dif-

-ference , en ce qui concerne le pourcentage décoloré , lorsqu'on active la bentonite par l'acide chlorhydrique ou par l'acide sulfurique . Cependant , à concentration égale d'acide , la quantité de bentonite et le temps optimum trouvé sont inférieurs lors de l'utilisation de l'acide sulfurique. Du point de vue industriel , le mode d'activation choisi sera celui jugé le plus économique.

L'ECARLATE SOLOPHYNIL B N L

T (°C)	105	110	150	175	200	250	400
C (mg/l)	65,0	63,1	27,1	21,9	20,9	39,8	79,4
A (mg/g)	1,75	1,84	3,74	3,90	3,95	3,01	1,03
P (%)	35,0	36,9	74,9	78,1	79,1	60,2	20,6

Tableau N°: 07

. Influence de la température d'activation (°C.)
sur le pourcentage décoloré (%).

-Conditions opératoires: $m_B = 2g.$; $t = 120 mn.$

m_B (g)	11	2	3	4	5
C (mg/l)	54,9	29,2	12,0	15,1	10,4
A (mg/g)	4,51	3,54	2,93	2,12	1,79
P (%)	45,1	70,8	88,0	84,9	89,6

Tableau N°: 08

. Influence de la masse de bentonite (g)
sur le pourcentage décoloré (%)

-Conditions opératoires: $T = 200°C.$; $t = 120mn.$

t (mn)	5	15	30	60	120	180
C (mg/l)	55,0	45,7	25,7	7,6	12,0	5,5
A (mg/g)	1,50	1,81	2,48	3,08	2,93	3,15
P (%)	45,0	54,3	74,3	92,4	88,0	94,5

Tableau N°: 09

. Influence du temps de contact (mn)
sur le pourcentage décoloré (%)

-Conditions opératoires: $T = 200°C$; $m_B = 3g.$

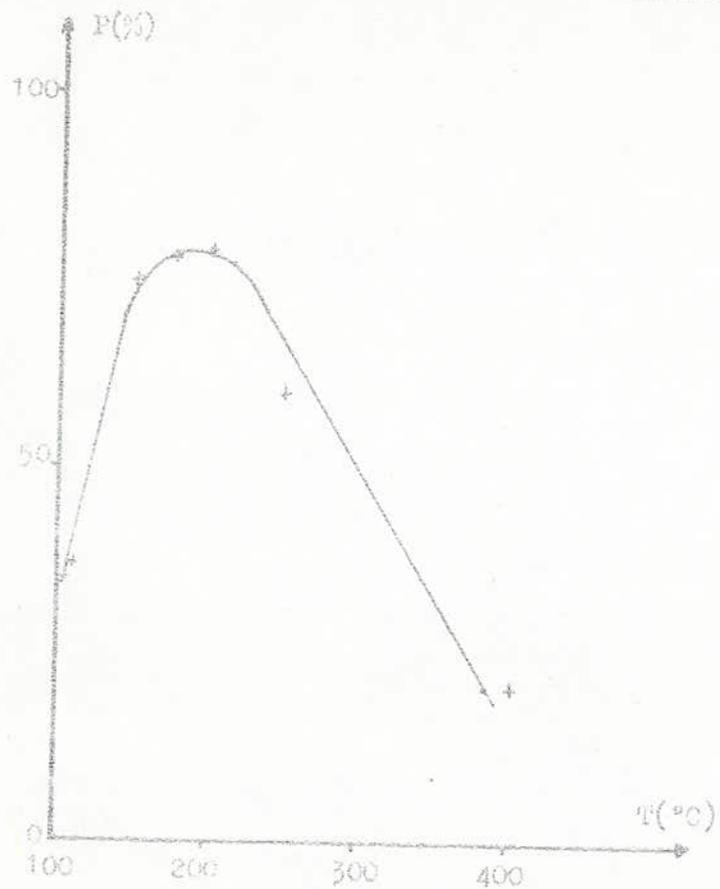


Fig: 09 Influence de la température d'activation sur le pourcentage décoloré.

C.O.: $m_B = 2g$; $t = 120mn$

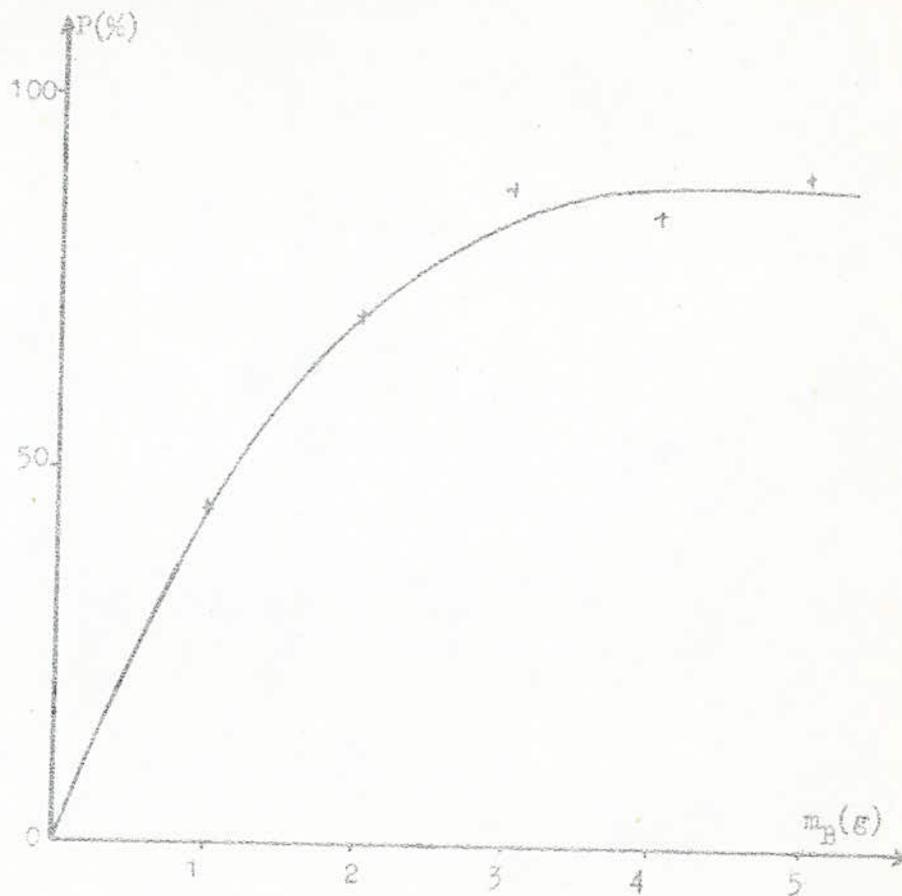


Fig: 10 Influence de la masse de bentonite sur le pourcentage décoloré.

C.O.: $T = 200^{\circ}C$; $t = 120mn$.

L'ACARIATE SMOBYN'LL ENL

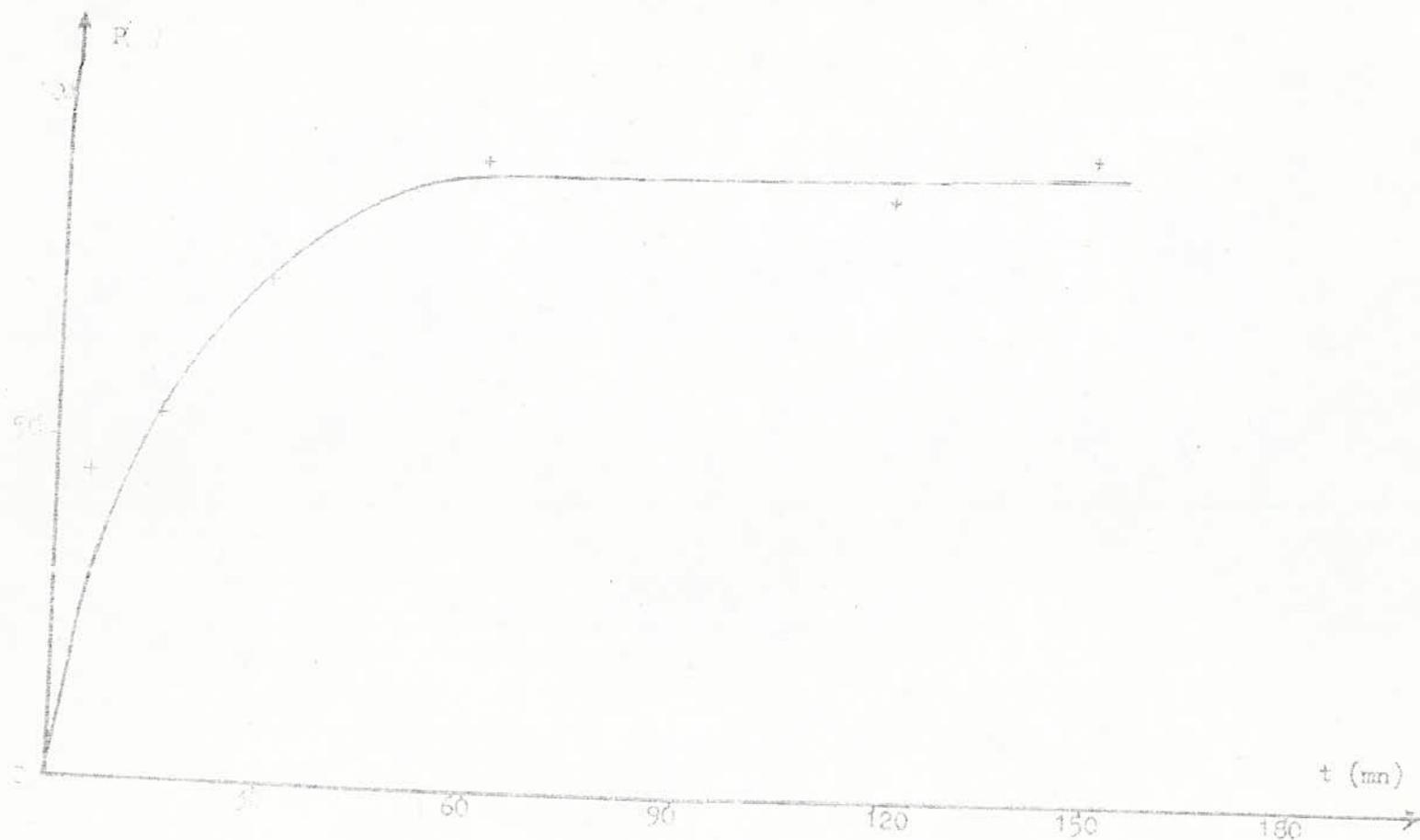


Fig. 11

Influence du temps de contact sur le pourcentage décoloré.

Conditions Opératoires: $T = 200^{\circ}\text{C.}$; $m_2 = 30$.

(H_2SO_4) (%)	5	10	15	20	25	30
C (mg/l)	2,2	1,4	1,0	0,1	0,1	1,2
A (mg/g)	4,89	4,93	4,95	4,99	4,99	4,94
P (%)	97,8	98,6	99,0	99,9	99,9	98,8

Tableau N°: 10

. Influence de la concentration de l'acide sulfurique (%) sur le pourcentage décoloré (%)

- Conditions opératoire: $m_B = 2g$; $t = 120mn$.

m_B (g)	0,25	0,5	1	2	3	4	5
C (mg/l)	55,0	48,0	17,4	2,2	4,6	3,4	4,4
A (mg/g)	18	10,4	8,26	4,89	3,18	2,41	1,91
P (%)	45	52	82,6	97,8	95,4	96,6	95,6

Tableau N°: 11

. Influence de la masse de bentonite (g) sur le pourcentage décoloré (%).

- Conditions opératoires: (H_2SO_4) = 10% ; $t = 120mn$

m_B (g)	20	40	60	90	120	180
C (mg/l)	51,7	21,0	12,9	3,9	3,0	3,0
A (mg/g)	2,41	3,95	4,36	4,80	4,85	4,85
P (%)	48,3	79,0	87,1	96,1	97,0	97,0

Tableau N°: 12

. Influence de la durée de contact (mn) sur le pourcentage décoloré (%).

- Conditions opératoires: (H_2SO_4) = 10% ; $m_B = 2g$.

L'ÉCARLATE SOLOPTYNIL BNL

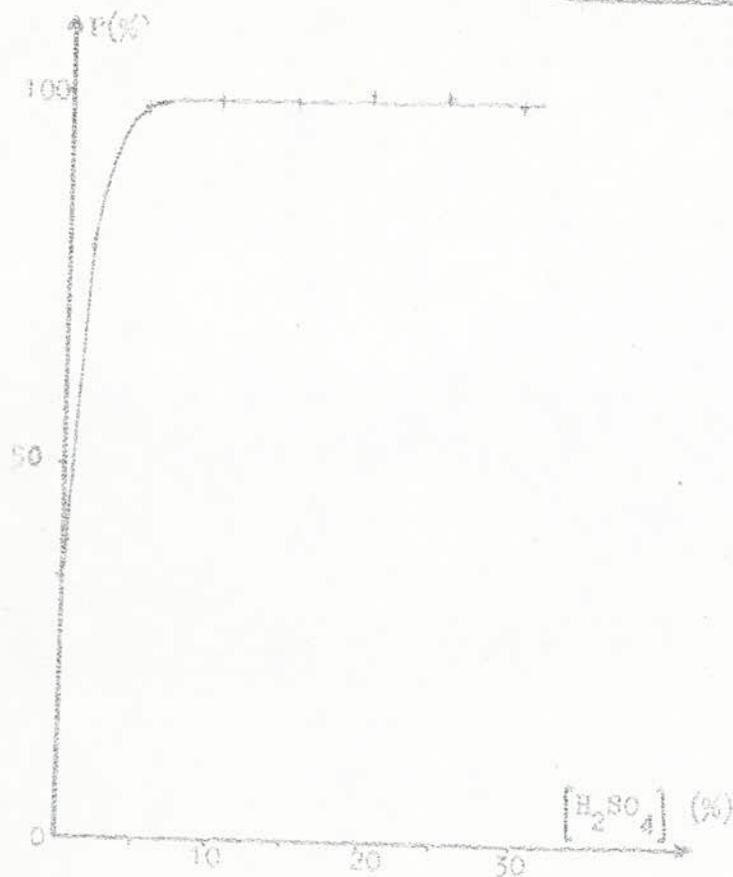


Fig: 12

Influence de la concentration de l'acide sulfurique sur le pourcentage décoloré.
 C.O.: $m_B = 2g$; $t = 120mn$

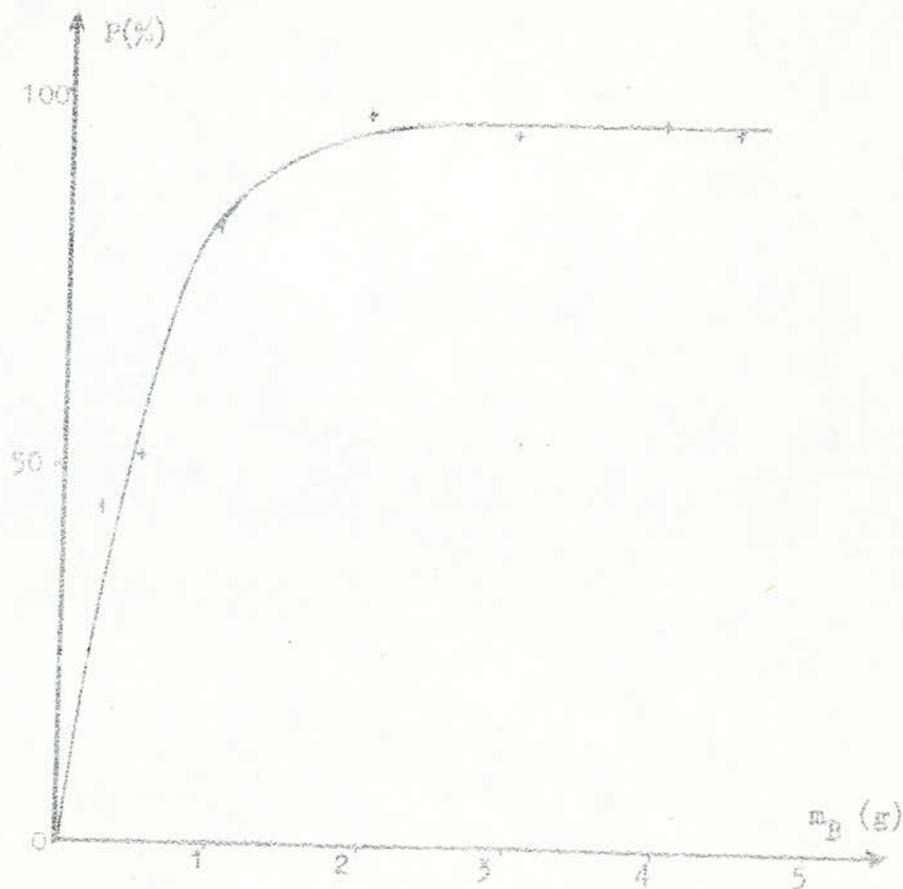


Fig: 13

Influence de la masse de bentonite sur le pourcentage décoloré.
 C.O.: $[H_2SO_4] = 10\%$; $t = 120mn$

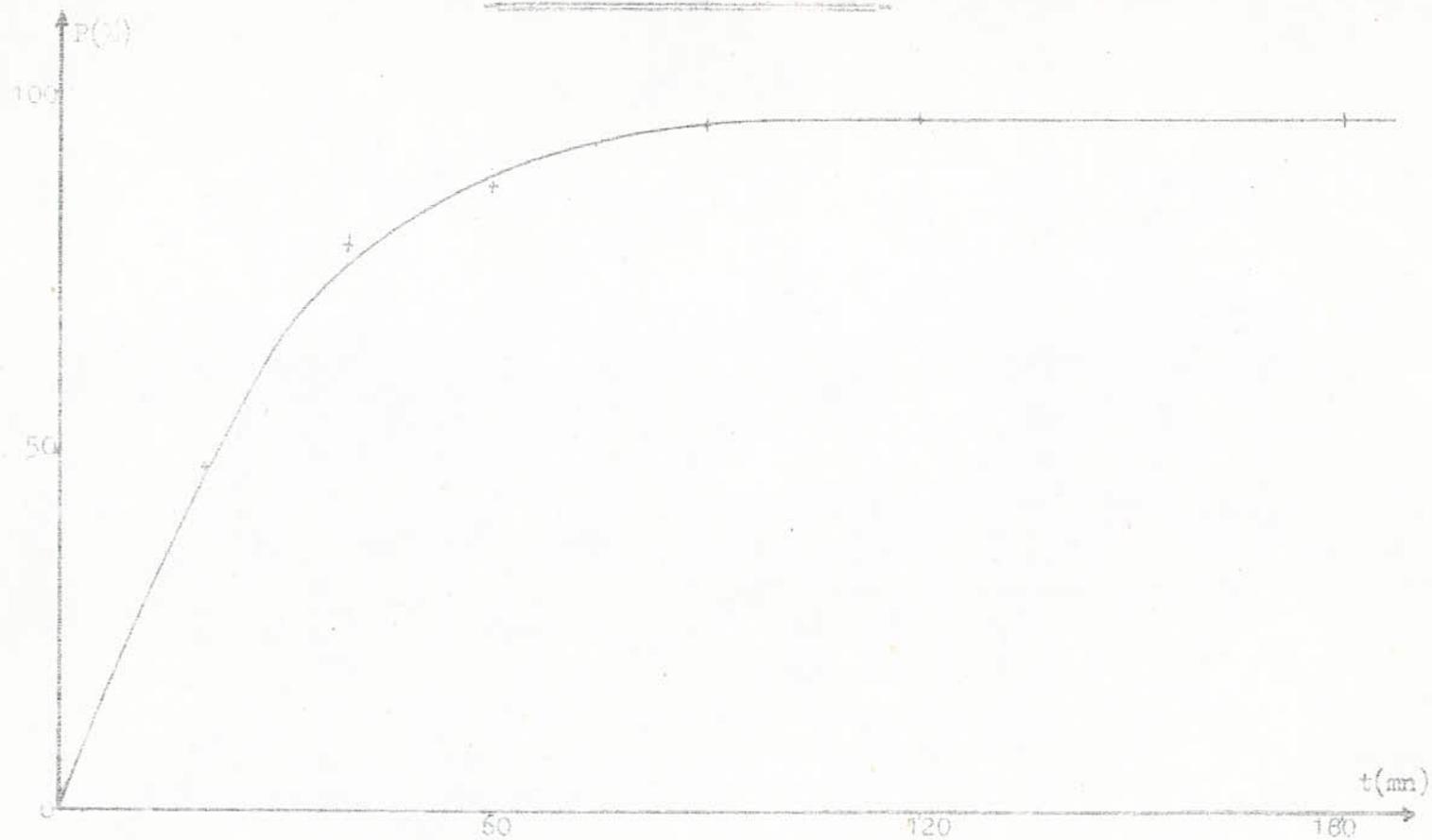


Fig: 14 Influence de la durée de contact sur le pourcentage décoloré.

Conditions opératoires: $[H_2SO_4] = 10\%$; $m_B = 2g$

L'ECARLATE SOLOPHYNI B N L

(HCl) (%)	5	10	15	20	25	30
C (mg/l)	10,7	4,2	2,9	6,3	3,0	2,7
A (mg/g)	4,46	4,79	4,85	4,68	4,85	4,86
P (%)	89,3	95,8	97,1	93,7	97,0	97,3

Tableau N°:13

. Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique (%) sur le pourcentage décoloré (%).
- Conditions opératoires: $m_B = 2g$; $t = 120mn.$

m_B (g)	0,5	1	1,5	2	3	4	5
C (mg/l)	68,8	50,0	25,9	6,8	4,0	3,0	3,0
A (mg/g)	6,24	5,00	4,94	4,66	3,20	2,42	1,94
P (%)	31,2	50,0	74,1	93,2	96,0	97,0	97,0

Tableau N°:14

. Influence de la masse de bentonite (g) sur le pourcentage décoloré (%).
- Conditions opératoires: (HCl) = 10% ; $t = 120mn.$

t (mn.)	30	60	90	120	150	240	300
C (mg/l)	51,9	20,8	13,0	5,9	4,0	2,9	3,0
A (mg/g)	1,60	2,64	2,90	3,14	3,20	3,20	3,23
P (%)	48,1	79,2	87,0	94,1	96,0	97,1	97,0

Tableau N°:15

. Influence du temps de contact (mn.) sur le pourcentage décoloré (%).
- Conditions opératoires: (HCl) = 10% ; $m_B = 3g.$

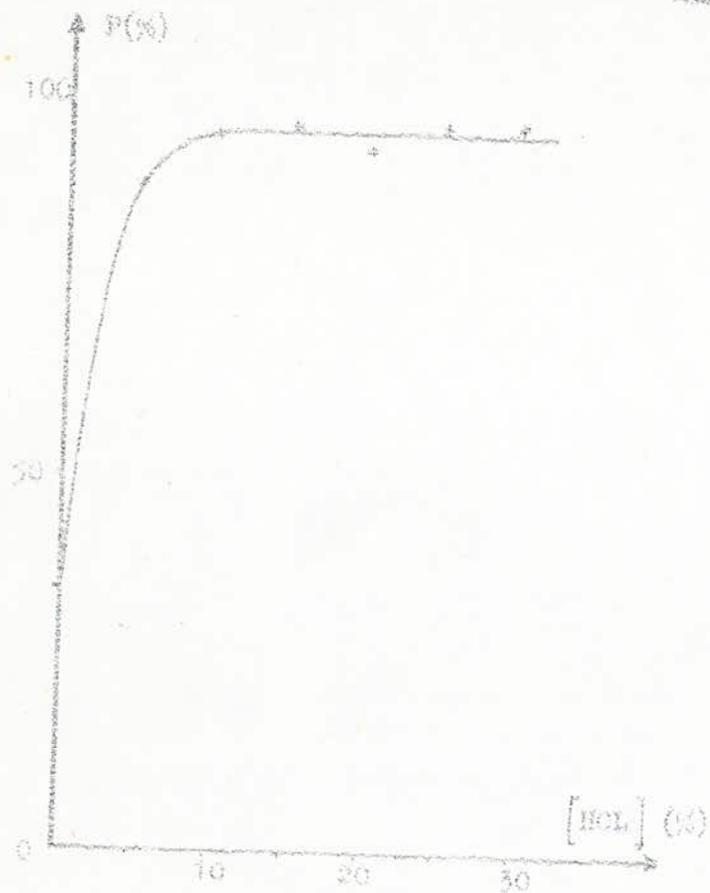


Fig: 15 Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique sur le pourcentage décoloré.
C.O.: $m_B = 2g$; $t = 120mn$

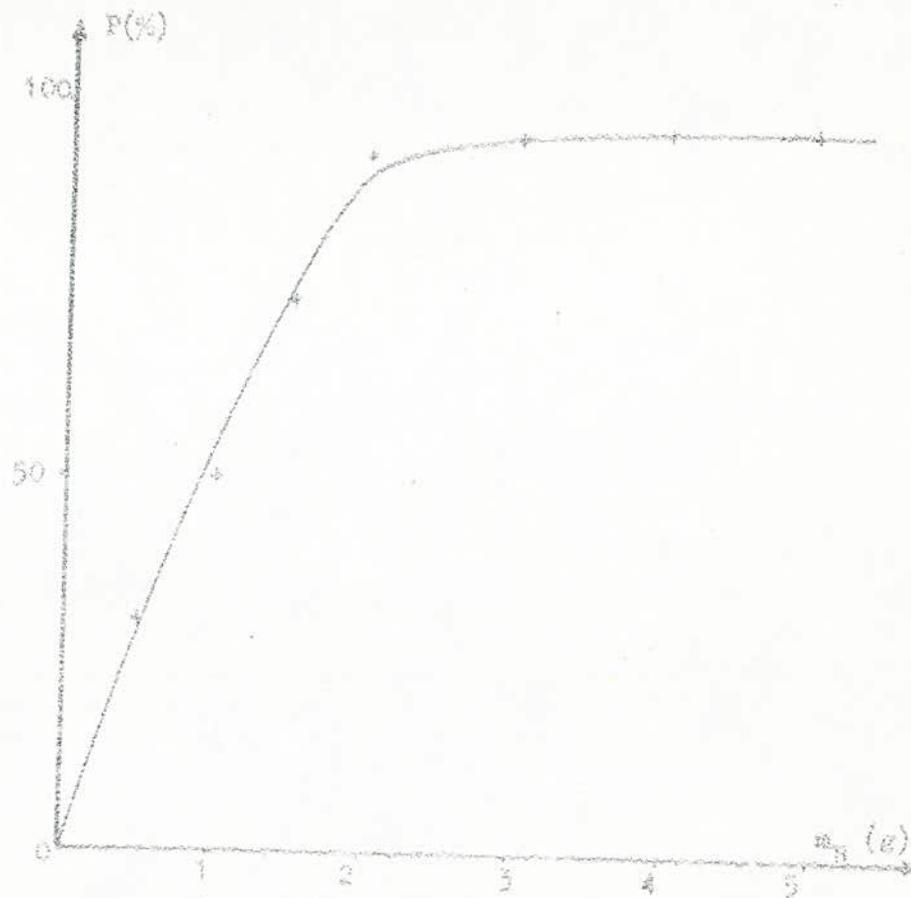


Fig: 16 Influence de la masse de bentonite sur le pourcentage décoloré.
C.O.: $[HCL] = 10\%$; $t = 120mn$

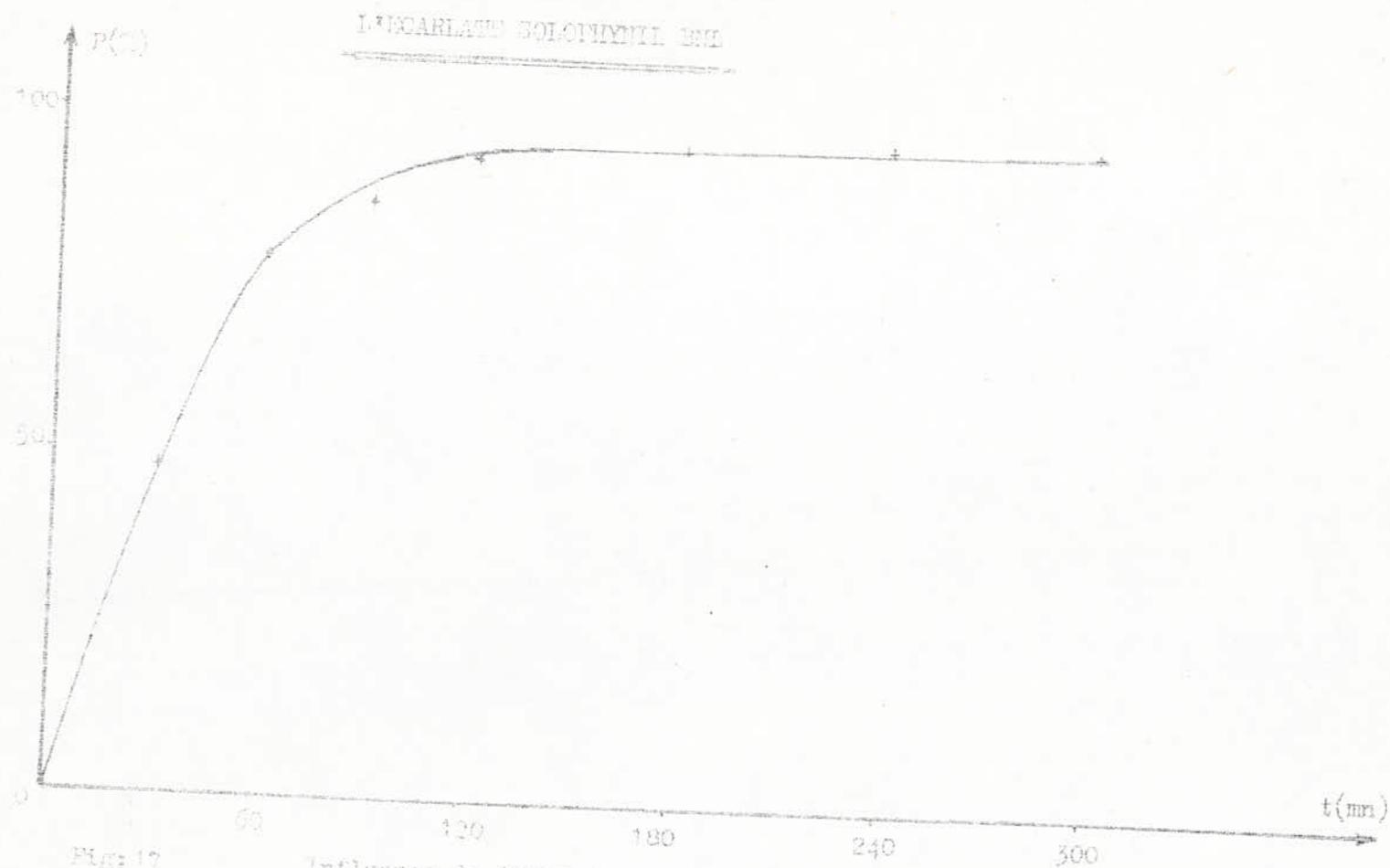


Fig: 17

Influence du temps de contact sur le pourcentage décoloré.

Conditions opératoire : $[HCL] = 10\%$; $m_B = 3g$

V-2-3- Le Jaune Kayarus F5B

Ce colorant fait partie des colorants directs diazoïques. La substance de base des colorants de groupe est l'Azobenzene $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N-C}_6\text{H}_5$ et les colorants de ce groupe les plus répandus sont ceux possédant un groupement (-OH) ou un groupement (-NH₂).

V-2-3-1-Sorption du jaune Kayarus F5B sur la bentonite activée par chauffage.

Lorsqu'on met en contact une solution de jaune Kayarus de concentration 0,1g/l avec la bentonite activée par chauffage aux températures de 105 , 110 , 150 , 175 , 200 , 250 et 400°C., nous constatons qu'il n'y a aucune influence notable et que le colorant n'est apparemment pas sorbé sur la bentonite. Ce résultat est surprenant ; car même si la particule de colorant est si grande qu'elle ne peut pénétrer entre les feuillets de bentonite , il lui reste toujours la possibilité de se fixer sur la surface latérale de la bentonite. On pense cependant qu'une très faible quantité de colorant a été tout de même sorbée et qu'une dilution importante des solutions après contact , aurait pu permettre de quantifier l'influence d'une telle activation . Toutefois il reste certain qu'une activation thermique de la bentonite n'influe que très peu sur le pourcentage décoloré.

V-2-3-2- Sorption du jaune Kayarus sur la bentonite activée par attaque à l'acide sulfurique.

Ayant constaté qu'une activation thermique de la bentonite ne suffisait pas nous essayons donc d'interpréter ce que nous obtenons comme résultats lorsque nous procédons à une activation à l'acide sulfurique . Ainsi sur le tableau n°16 et la figure n°18 , on représente l'influence de la concentration acide sur le pourcentage décoloré lorsqu'on met en contact 2g de bentonite activée avec une solution de concentration 0,1 g/l durant un temps de contact de 120mm. On constate que le pourcentage décoloré augmente dans un premier temps et on obtient une décoloration de 74,9 % pour une concentration de l'acide de 10 % puis le pourcentage décoloré continu à augmenter mais de façon plus lente jusqu'à l'obtention d'un palier correspondant à une décoloration d'environ 50% pour une concentration acide de 20 % .

Si nous comparons ce résultat à celui obtenu pour l'écarlate solophynil, on

constate qu'il est nécessaire d'activer la bentonite avec de l'acide sulfurique beaucoup plus concentré et de plus nous obtenons un pourcentage décoloré plus faible, en effet pour l'écarlate solophynil une concentration de 10 % permet d'obtenir une décoloration d'environ 99 % . Un tel résultat nous permet d'avancer que le jaune Kayarus a des dimensions plus grandes que celle de l'écarlate solophynil si le mode de pénétration des deux colorants est le même.

Ayant déterminé qu'une activation acide permettait de sorber ce colorant , nous étudions alors l'influence de la masse de bentonite sur le pourcentage décoloré. C'est ce que nous représentons sur la figure n°19 et le tableau n°17 . Nous constatons évidemment une augmentation du pourcentage décoloré en fonction de la masse de bentonite . Ainsi pour 2g de bentonite , le pourcentage décoloré est de 82 % , puis au delà de 2g le pourcentage décoloré continue à augmenter mais de façon plus lente jusqu'à l'obtention d'un palier correspondant à une décoloration maximum de 97 % pour une masse de 4g. (valeur plus élevée que celle obtenue pour l'écarlate solophynil).

Nous fixons alors ce nouveau paramètre et nous étudions l'influence du temps de contact sur le pourcentage décoloré. Ce que nous représentons sur le tableau n°18 et la figure n°20 . On constate que la cinétique est assez rapide dans un premier temps. En effet 60 % du colorant est fixé au bout de 15 mn., puis le procédé devient plus lent et le palier correspondant à un pourcentage décoloré de 97 % n'est obtenu qu'au bout de 120 mn.. Il est possible que la grosseur de la particule de colorant explique la faible diffusion, donc un temps de contact long . Ainsi la diffusion du jaune Kayarus entre les Klusters , dans la pellicule , puis à l'intérieur des pores sera plus difficile. En résumé, les paramètres à fixer sont les suivants :

- concentration de l'acide sulfurique 20 %
- masse de bentonite 40 g/l.
- durée de contact 120 mn.

le pourcentage décoloré est alors de 97 % et la capacité de sorption est de 2,43 mg/g .

V-2-3-3- Sorption du jaune Kayarus F5B sur la bentonite activée par attaque à l'acide chlorhydrique.

De la même façon que pour la bentonite activée par attaque à l'acide sulfurique, nous déterminons la concentration de l'acide chlorhydrique dont l'influence sur le pourcentage décoloré est représenté sur le tableau n°19 et la figure n°21 .

Ainsi pour une concentration de 5 % nous obtenons déjà un palier correspondant à une décoloration d'environ 99 % . D'autre part sur les tableau n°20 et n°21 et sur les figures n°22 et n°23 représentant respectivement l'influence de la masse de bentonite et de la durée de contact , nous constatons qu'une masse de un gramme durant un temps de contact de 90 mn suffisait pour obtenir une décoloration de 90 % et la capacité de sorption est alors de 9,2 mg/g.

En résumé, nous pouvons avancer que pour ce colorant les paramètres optimums à fixer sont les suivants:

mode d'activation	attaque par l'acide sulfurique	attaque par l'acide chlorhydrique
(acide) (%)	20	5
m_B (g/l)	40	10
t (mn)	120	90
A (mg/g)	2,43	9,2
P (%)	97	92

Nous constatons au vu de ces résultats qu'une activation à l'aide de l'acide sulfurique donne un pourcentage décoloré supérieur à celui obtenu lors d'une activation par l'acide chlorhydrique . Cependant il semble préférable ,pour purifier une telle solution , d'activer la bentonite à l'aide de l'acide chlorhydrique . En effet ,cela necessite une concentration plus faible d'acide ainsi qu'une quantité de bentonite et un temps de contact plus faibles.

(H ₂ SO ₄) (%)	5	10	15	20	25	30
C (mg/l)	50,1	25,1	21,4	19,0	17,8	20,0
P (%)	49,9	74,9	78,6	81,0	82,2	80,0
A (mg/g)	2,49	3,74	3,93	4,05	4,11	4,00

Tableau N°:16 . Influence de la concentration de l'acide sulfurique(%) sur le pourcentage décoloré (%).
- Conditions opératoires: m_B = 2g ; t = 120mn.

m _B (g)	0,5	1	1,5	2	4	6	8
C (mg/l)	79,4	64,8	29,0	18,0	3,3	3,8	3,0
A (mg/g)	4,12	3,52	4,73	4,10	2,42	1,60	1,21
P (%)	20,6	35,2	71,0	82,0	96,7	96,2	97,0

Tableau N°:17 . Influence de la masse de bentonite (g) sur le pourcentage décoloré (%).
- Conditions opératoires:(H₂SO₄)= 20% ; t = 120mn.

t (mn)	5	15	30	60	120	180
C (mg/l)	66,1	40,5	28,8	18,0	2,8	3,0
A (mg/g)	0,85	1,49	1,78	2,05	2,43	2,42
P (%)	33,9	59,5	71,2	82,0	97,2	97,0

Tableau N°:18 . Influence du temps de contact (mn) sur le pourcentage décoloré (%).
-Conditions opératoires:(H₂SO₄)= 20% ; m_B = 4g

LE JAUNE KAYARUS F5B

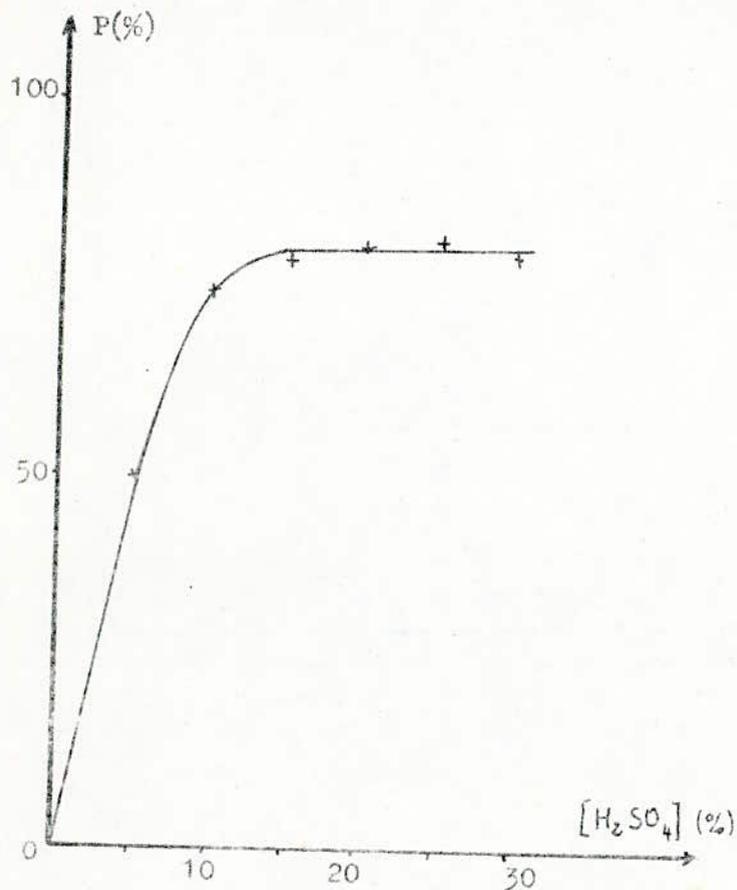


Fig:18 Influence de la concentration de l'acide sulfurique sur le pourcentage décoloré.

C.O.: $m_B = 2g$; $t = 120mm$

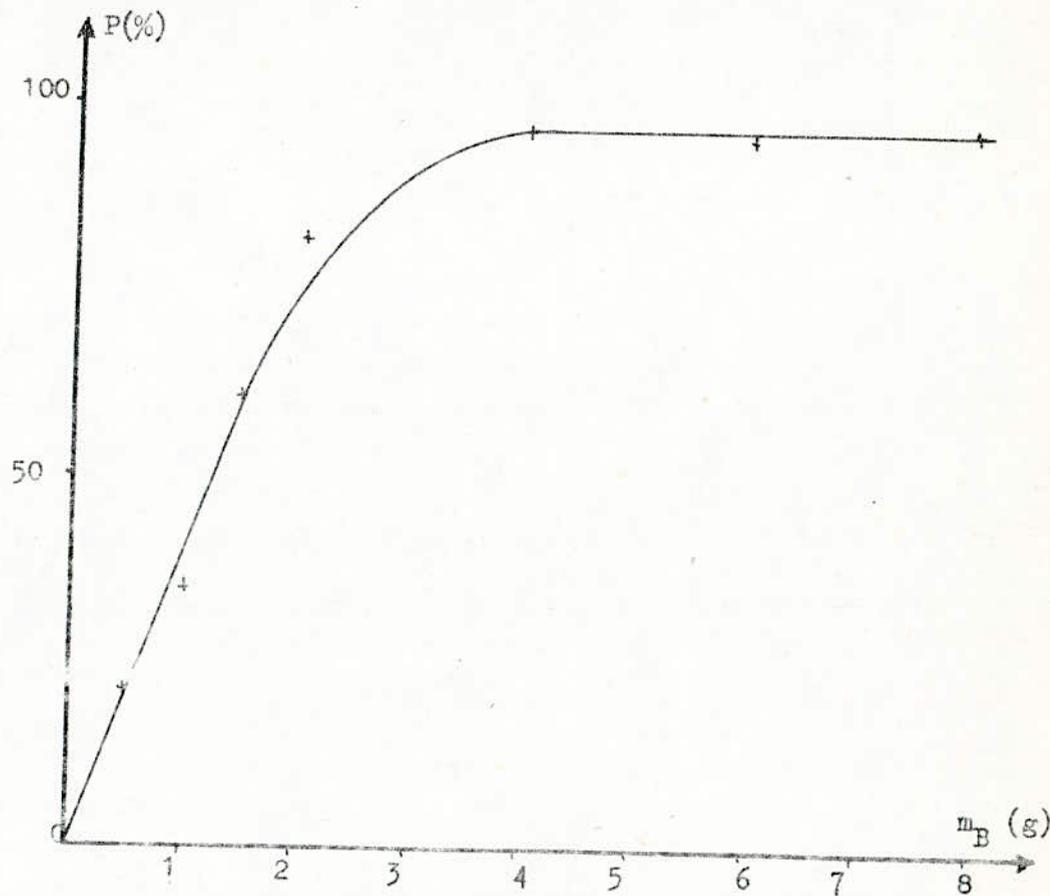


Fig:19 Influence de la masse de bentonite sur le pourcentage décoloré.

C.O.: $[H_2SO_4] = 20%$; $m_B = 4g$

LE JAUNE ZAVANTIS 15P

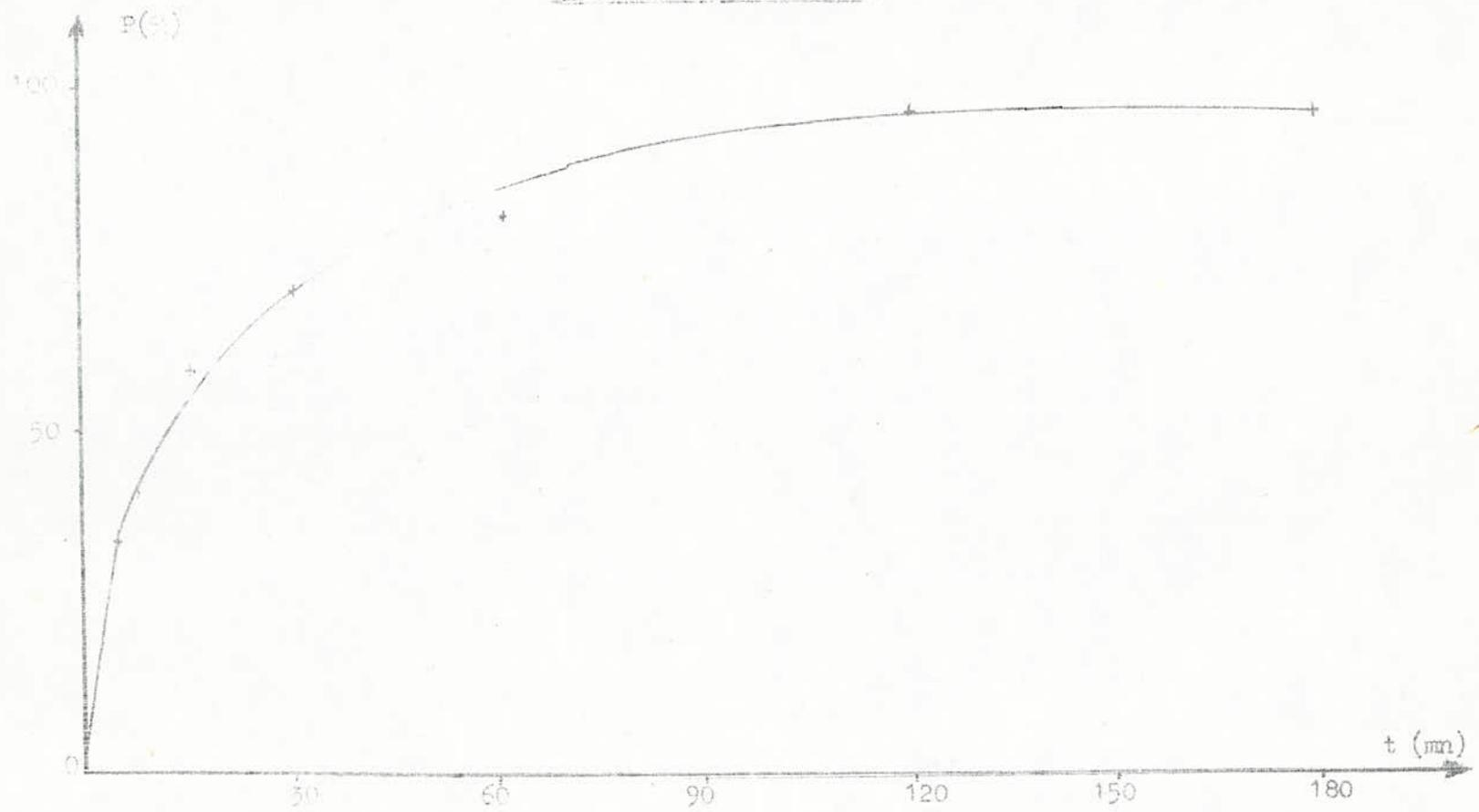


Fig. 20 Influence du temps de contact sur le pourcentage décoloré.

Conditions opératoires: $[H_2SO_4] = 20\%$; $m_D = 4g$

(HCl) (%)	5	10	15	20	25	30
C (mg/l)	1,4	1,1	1,3	1,7	1,2	1,3
A (mg/g)	4,93	4,94	4,93	4,91	4,94	4,93
P (%)	98,6	98,9	98,7	98,3	98,8	98,7

Tableau N°:19

. Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique (%) sur le pourcentage décoloré(%).
- Conditions opératoires: $m_B = 2g$; $t = 120$ mn.

m_B (g)	0,5	1	2	3	5
C (mg/l)	30	8,6	8,5	5,0	8,2
A (mg/g)	14,00	9,14	4,57	3,17	1,84
P (%)	70	91,4	91,5	95	91,8

Tableau N°:20

. Influence de la masse de bentonite (g) sur le pourcentage décoloré (%).
- Conditions opératoires: (HCl) = 5% ; $t = 120$ mn.

t (mn)	15	30	45	60	90	120	180
C (mg/l)	70,0	54,8	36,9	25,0	8,0	10,0	9,0
A (mg/g)	3,00	4,52	6,31	7,50	9,20	9,00	9,10
P (%)	30,0	45,2	63,1	75,0	92,0	90,0	91,0

Tableau N°:21

. Influence du temps de contact (mn) sur le pourcentage décoloré (%).
- Conditions opératoires: (HCl) = 5% ; $m_B = 1g$.

LE JAUNE KAYARUS

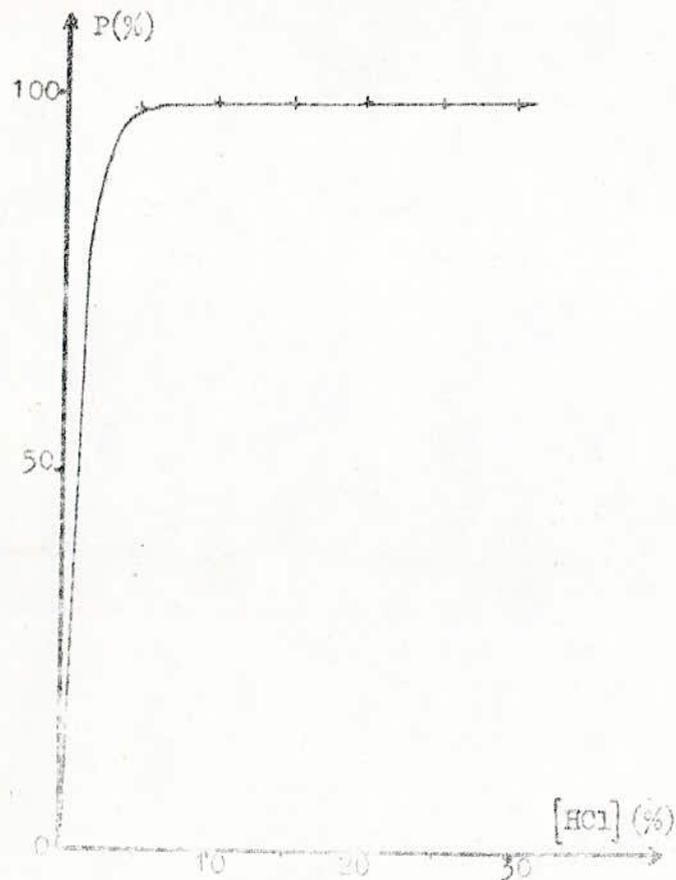


Fig:21 Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique sur le pourcentage décoloré.

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

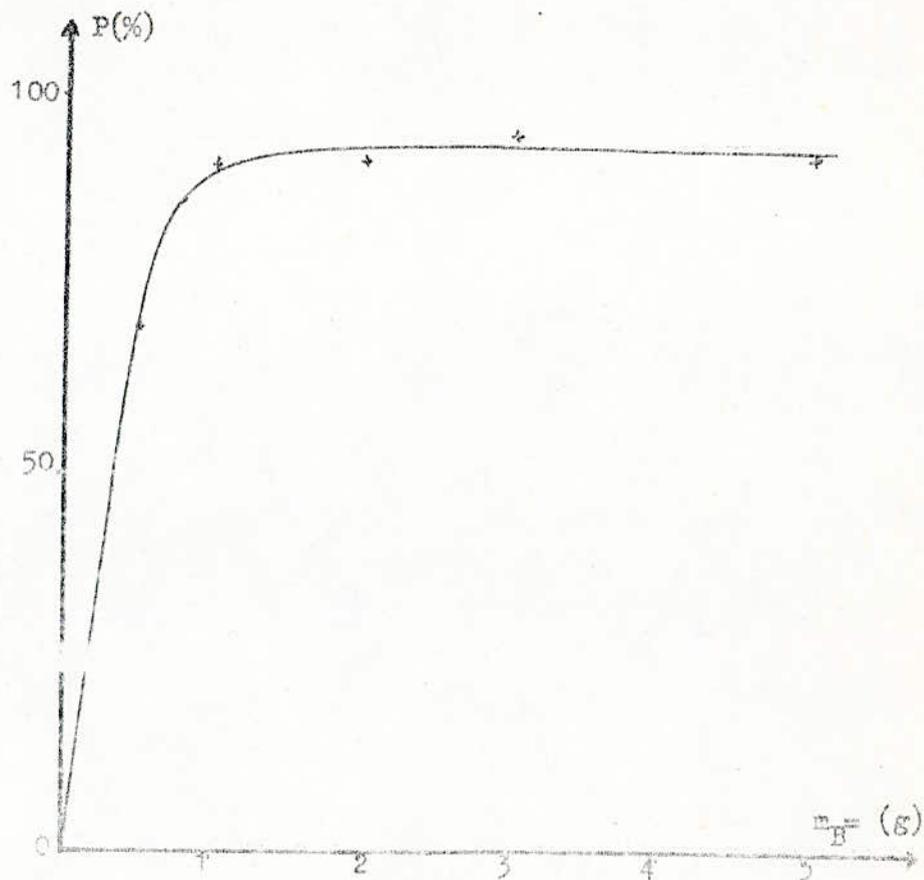


Fig:22 Influence de la masse de bentonite sur le pourcentage décoloré.

C.O.: [HCL] = 5% ; $t = 120 \text{ mn}$.

LE JAUNE MAYANUS P5B

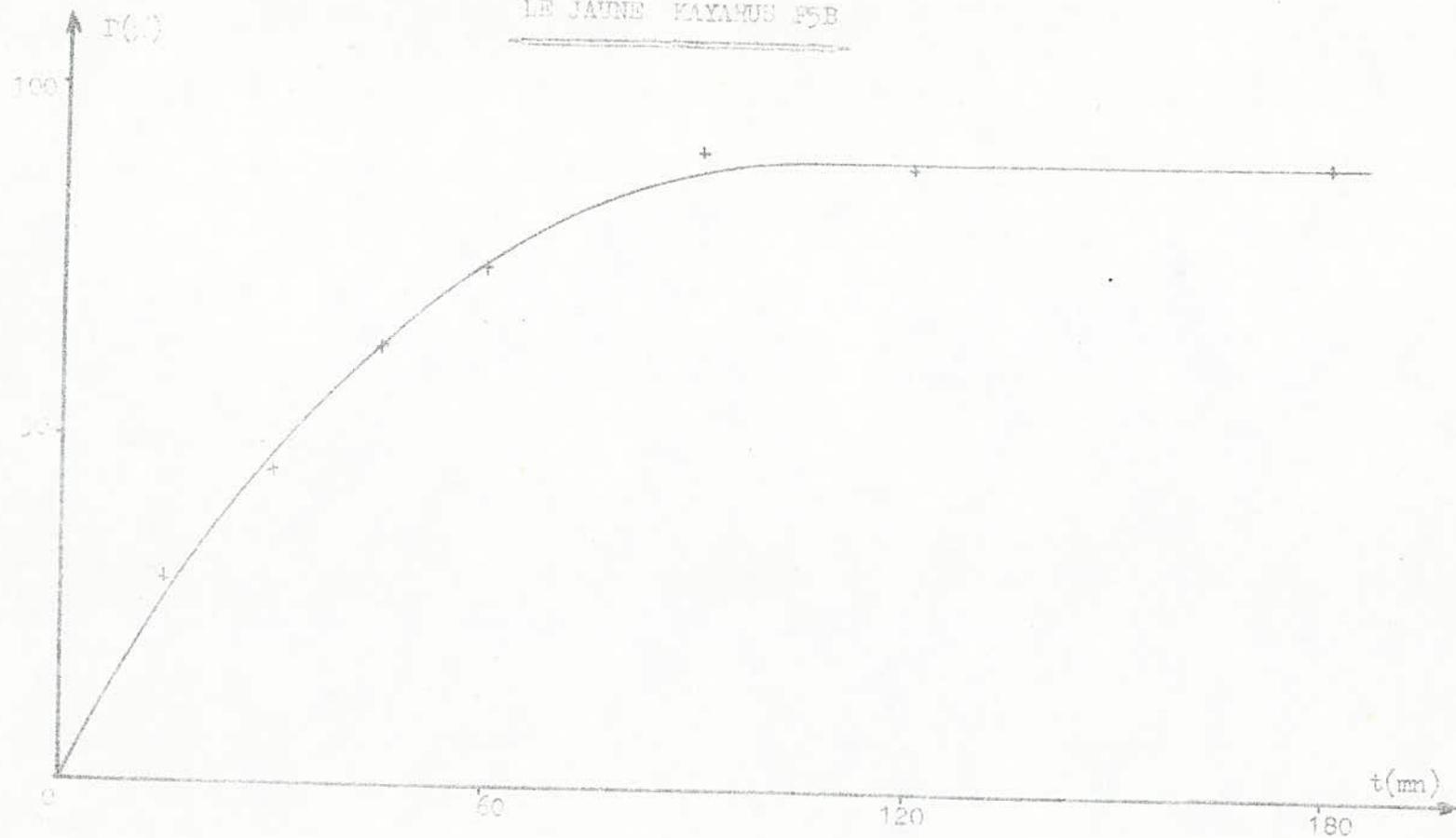


Fig:23 Influence du temps de contact sur le pourcentage décoloré.
Conditions opératoires : $[HCl] = 5\%$; $m_B = 1g$

V-2-4- Le Bleu Astrazon NBL

En ce qui concerne ce colorant , nous savons seulement qu'il fait partie tel que le jaune Kayarus du groupe des colorants diazoïques.

V-2-4-1- Sorption du bleu Astrazon NBL sur la bentonite naturelle et activée par chauffage ou par attaque aux acides sulfurique et chlorhydrique.

De la même façon que pour le bleu de Méthylène; sur les tableaux 22 , 25 , 26 et les figures 24 , 27 , 28 , représentat respectivement l'influence de la température d'activation, de la concentration de l'acide sulfurique et de la concentration de l'acide chlorhydrique sur le pourcentage décoloré lorsqu'on met en contact 2g de bentonite avec 100 ml de solution concentré à 0,1 g/l durant un temps de 60 mn. Nous constatons qu'il est inutile de procéder à une activation au dela du séchage et que la bentonite naturelle permet d'obtenir une décoloration de 98 % . Nous utilisons alors la bentonite naturelle pour déterminer la masse et le temps de contact optimum.

Ainsi sur le tableau n°23 et la figure n°25 représentant l'influence de la masse de bentonite sur le pourcentage décoloré , nous constatons que le palier correspondant à une décoloration d'environ 99 % est obtenu pour une masse de 0,25g (nous remarquerons , en particulier , qu'une masse de 0,1 g permet déjà d'obtenir une décoloration de 90 %).

Ayant déterminé la masse optimum, on détermine la durée de contact permettant d'obtenir le maximum de décoloration.

Ainsi , sur le tableau n°24 et la figure n°26 représentant l'influence du temps de contact sur le pourcentage decoloré ; on voit que le palier (correspondant à une décoloration de 99 %) est atteint en moins de 5minutes.

En résumé; pour décolorer une solution de bleu Astrazon NBL , les paramètres à fixer sont les suivants:

- bentonite naturelle
- masse de bentonite 2,5g/l
- durée de contact 5 mn

Le pourcentage décoloré est alors de 99 % et la capacité de sorption est de 39,6 mg/g .

Comparé aux résultats obtenus pour les colorants étudiés précédemment. On constate que le bleu Astrazon se fixe beaucoup mieux que le jaune Kayarus F5B et que l'écarlate solophynil et environ autant que le bleu de Méthylène et nous pensons que si le temps de contact est plus court que le bleu Astrazon. C'est que peut être que ce colorant a des dimensions inférieures à celles du bleu de Méthylène.

T (°C.)	105	110	150	175	200	250	400
C (mg/l)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
A (mg/g)	4,90	4,90	4,90	4,90	4,90	4,90	4,90
P (%)	98,0	98,0	98,0	98,0	98,0	98,0	98,0

Tableau N°: 22

. Influence de la température d'activation(°C.)
sur le pourcentage décoloré (%).
- Conditions opératoires; $m_B = 2g$; $t = 60mn.$

m_B (g)	0,1	0,25	0,5	0,75	1,0	1,5	2
C (mg/l)	10,0	1,2	1,0	1,7	1,0	1,7	5,1
A (mg/g)	90,00	39,5	19,8	13,1	9,9	6,55	4,74
P (%)	90,0	98,8	99,0	98,3	99,0	98,3	94,9

Tableau N°: 23

. Influence de la masse de bentonite (g) sur
le pourcentage décoloré (%).
- Conditions opératoires: bentonite naturelle ;
 $t = 60 mn.$

t (mn)	5	15	30	45	60	120	180
C (mg/l)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,5	1,1	1,1
A (mg/g)	39,6	39,6	39,6	39,6	39,4	39,5	39,5
P (%)	99,0	99,0	99,0	99,0	98,5	98,9	98,9

Tableau N°: 24

. Influence du temps de contact (mn) sur le
pourcentage décoloré (%).
- Conditions opératoires: bentonite naturelle;
 $m_B = 0,25 g.$

LE BLEU ASTRAZON NBL

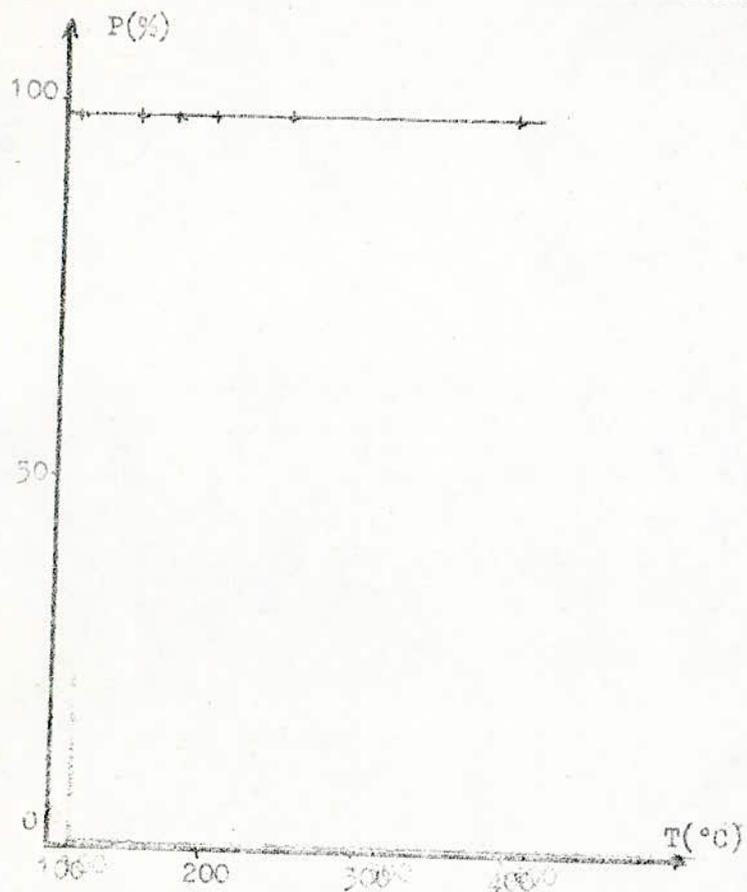


Fig. 24 : Influence de la température sur le pourcentage décoloré.

C.O. : $m_B = 2g$; $t = 60mn$

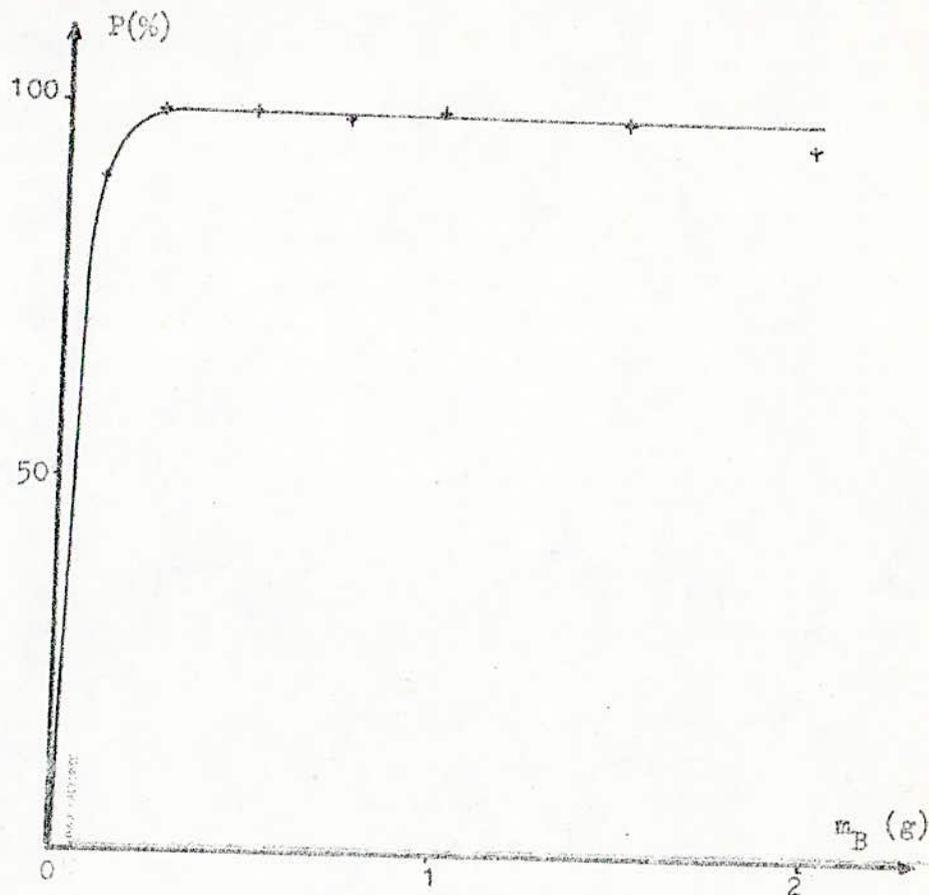


Fig. 25 : Influence de la masse de bentonite sur le pourcentage décoloré.

C.O. : Bentonite naturelle; $t = 60mn$.

LE BLEU AZURAZON NBL

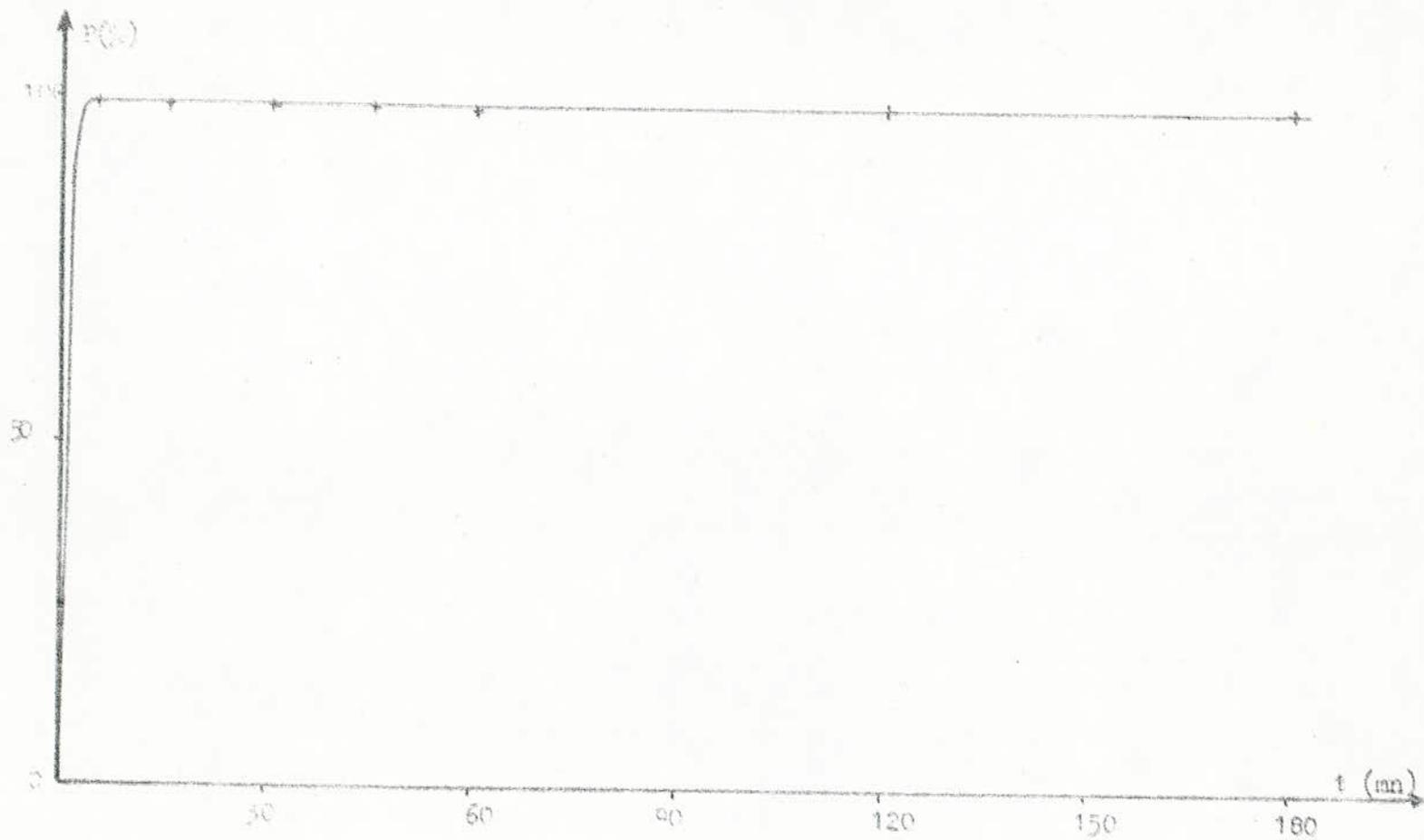


FIG. 4 20 Influence du temps de contact sur le pourcentage de colorant
conditions opératoires : bentonite naturelle ; $\alpha_p = 0,25g$

LE BLEU ASTRAZON N B L

(H ₂ SO ₄) (%)	5	10	15	20	25	30
C (mg/l)	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
A (mg/g)	4,90	4,90	4,90	4,90	4,90	4,90
P (%)	98,1	98,1	98,1	98,1	98,1	98,1

Tableau N°:25

. Influence de concentration de l'acide sulfurique(%) sur le pourcentage décoloré (%).
 - Conditions opératoires: m_B = 2g ; t = 60 mn.

(HCl) (%)	5	10	15	20	25	30
C (mg/l)	1,9	2,8	1,4	2,9	1,7	1,7
A (mg/g)	4,90	4,86	4,93	4,85	4,91	4,91
P (%)	98,1	97,2	98,6	97,1	98,3	98,3

Tableau N°:26

. Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique(%) sur le pourcentage décoloré (%).
 - Conditions opératoires; m_B = 2g ; t = 60mn.

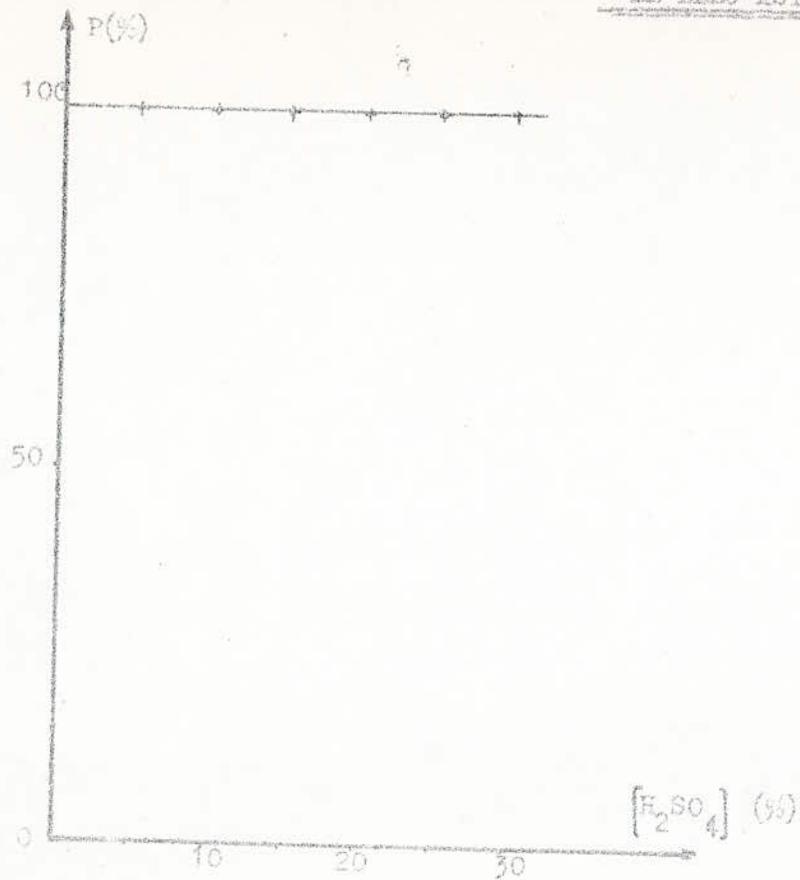


Fig: 27 Influence de la concentration de l'acide sulfurique sur le pourcentage décoloré.

C.O. : $m_B = 2g$; $t = 60mn$.

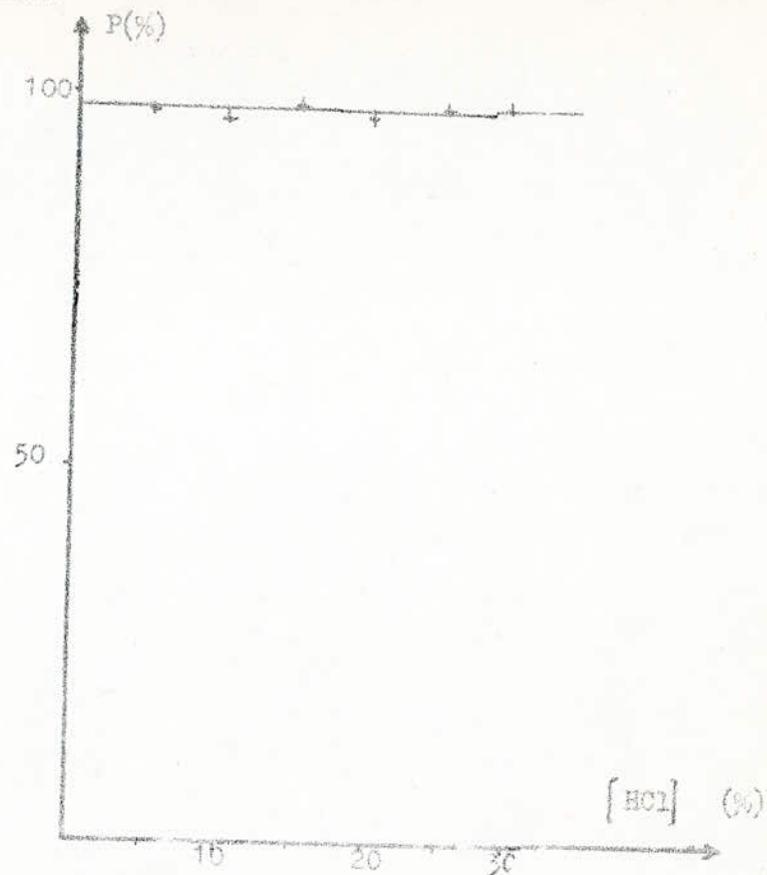


Fig: 28 Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique sur le pourcentage décoloré.

C.O. : $m_B = 2g$; $t = 10mn$

V-2-5- Le mélange (Ecarlate solophynil BNL + Bleu Astrazon NBL + Jaune Kayarus F5B).

Après avoir étudié la sorption des colorants pris séparément , nous étudions la sorption du mélange des trois colorants dans le pourcentage de 1/3 chacun de façon à ce que la concentration de la solution soit de 0,1 g/l.

Une telle étude est nécessaire car dans l'industrie nous avons toujours un mélange de colorant. D'autre part , le fait que les colorants soient pris en mélange peut entraîner une influence sur le pourcentage décoloré du fait qu'ils peuvent soit réagir entre eux ; soit être des obstacles les uns vis à vis des autres.

V-2-5-1- Sorption du mélange sur la bentonite activée par chauffage.

L'influence de la température d'activation sur le pourcentage décoloré est représentée par le tableau n°27 et la figure n°29. Ainsi on constate que le pourcentage décoloré augmente avec la température jusqu'à atteindre un palier aux alentours de 175 à 200°C.

En effet , on passe d'un pourcentage décoloré de 44 % pour une bentonite naturelle séchée à un pourcentage décoloré de 59 % pour une bentonite activée à 175 °C. Une telle allure de la courbe ne nous surprend pas puisqu'on sait que pour les colorants pris séparément, le pourcentage décoloré diminue au delà de 200°C. pour le colorant ecarlate solophynil , et que le jaune Kayarus n'est que faiblement sorbé lorsque la bentonite est activée thermiquement . Le résultat obtenu est relativement faible et une telle eau est encore trop concentrée pour être rejetée dans la nature. Il faudrait pour la purifier soit procéder à un deuxième contact , soit augmenter la masse de bentonite.

V-2-5-2- Sorption du mélange sur la bentonite activée par attaque aux acides sulfurique et chlorhydrique.

Lorsqu'on étudie la sorption du mélange sur la bentonite activée à l'acide sulfurique ou chlorhydrique (voir les tableaux n°28 et n°30 et les figures n°30). On constate que dans ces deux cas , le pourcentage décoloré augmente avec la concentration de l'acide et que nous obtenons un palier correspondant à un pourcentage décoloré de 70 % dans le cas de l'acide chlorhydrique et de 80 % dans le cas de l'acide sulfurique ; et cela pour une concentration des

des acides égale à 20 % .

Le mécanisme permettant la décoloration est pratiquement le même que celui proposé pour la purification des colorants pris un à un .Cependant il reste la possibilité aux colorants de réagir entre eux en solution et de former des particules qui peuvent se sorber plus ou moins bien.

On étudie alors l'influence de la masse de bentonite sur le pourcentage décoloré et on constate que celui ci augmente lorsque la masse de bentonite augmente (voir les tableaux n°29 et n°31 et la figure 31) jusqu'à atteindre un palier correspondant respectivement à un pourcentage décoloré de 85 % pour une masse de bentonite de 3g dans le cas de l'acide sulfurique et 72 % pour une masse de bentonite de 3g dans le cas de l'acide chlorhydrique.

Ainsi , on voit qu'une activation de la bentonite par attaque à l'acide sulfurique donne de meilleurs résultats, on utilise donc la bentonite activée par l'acide sulfurique de concentration 20 % pour déterminer la durée de contact optimum. Sur le tableau n°32 et la figure n°32 , on constate que le pourcentage décoloré augmente en fonction du temps et qu'on obtient un palier correspondant à un pourcentage de purification de 85 % au bout de 75mn .

En résumé; pour décolorer au maximum un tel mélange les paramètres à fixer sont:

- bentonite activée à l'acide sulfurique à 20 %
- masse de bentonite 30g/l
- durée de contact 75 mn

La capacité de sorption est de 2,83 mg/g et le pourcentage décoloré est de 85%.

LE MELANGE

T (°C)	105	110	150	175	200	250	400
C (mg/l)	56,0	53,9	42,0	41,0	40,8	40,0	40,0
A (mg/g)	:						
P (%)	44,0	46,1	58,0	59,0	59,2	60,0	60,0

Tableau N°:27

. Influence de la température (°C) sur le pourcentage décoloré (%).

- Conditions opératoires: $m_B = 2g$; $t = 120$ mn.

(HCl) (%)	5	10	15	20	25	30
C (mg/l)	44,0	36,8	33,0	31,0	30,0	30,0
A (mg/g)	2,80	,13	3,35	3,45	3,50	3,50
P (%)	56,0	63,2	61,0	69,0	70,0	70,0

Tableau N°: 28

. Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique(%) sur le pourcentage décoloré(%).

- Conditions opératoires: $m_B = 2g$; $t = 120$ mn.

m_B (g)	0,5	1	2	3	4	5
C (mg/l)	76,0	59,0	32,0	28,0	28,0	28,0
A (mg/g)	4,80	4,10	3,40	2,40	1,80	1,44
P (%)	24,0	41,0	68,0	72,0	72,0	72,0

Tableau N°: 29

. Influence de la masse de bentonite (g) sur le pourcentage décoloré (%).

- Conditions opératoires: (HCl) = ; $t = 120$ mn.

LE MELANGE

(H ₂ SO ₄) (%)	5	10	15	20	25	30
C (mg/l)	38,0	29,8	23,1	20,0	19,0	20,0
A (mg/g)	3,10	3,51	3,84	4,00	4,05	4,00
P (%)	62,0	70,2	76,9	80,0	81,0	80,0

Tableau N°: 30

. Influence de la concentration de l'acide sulfurique (%) sur le pourcentage décoloré (%).
- Conditions opératoires: $m_B = 2g$; $t = 120mn$.

m_B (g)	0,5	1	2	3	4	5
C (mg/l)	70,0	47,0	32,0	15,0	15,0	15,0
A (mg/g)	6,00	5,30	3,90	2,83	2,12	1,70
P (%)	30,0	53,0	78,0	85,0	85,0	85,0

Tableau N°: 31

. Influence de la masse de bentonite (g) sur le pourcentage décoloré (%).
- Conditions opératoires: (H₂SO₄)=20%; $t = 120mn$.

t (mn)	15	30	45	60	75	90	120
C (mg/l)	66,8	34,9	25,0	19,2	15,0	15,0	15,0
A (mg/g)	1,11	2,17	2,50	2,69	2,83	2,83	2,83
P (%)	33,2	65,1	75,0	80,8	85,0	85,0	85,0

Tableau N°: 32

. Influence du temps de contact (mn) sur le pourcentage décoloré (%).
- Conditions opératoires: (H₂SO₄)=20%; $m_B = 3g$

LE MELANGE

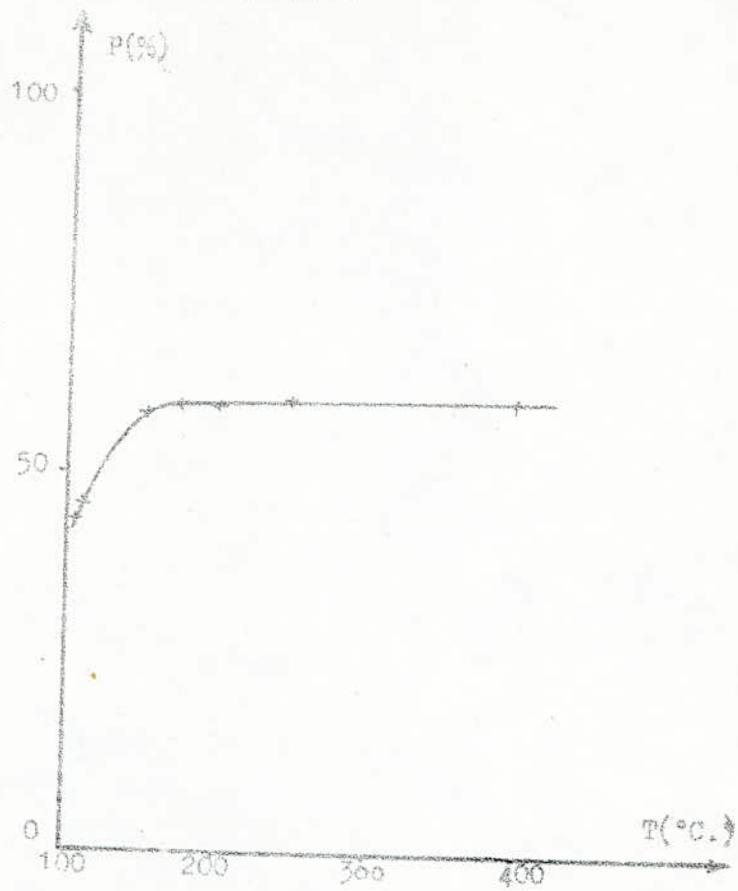
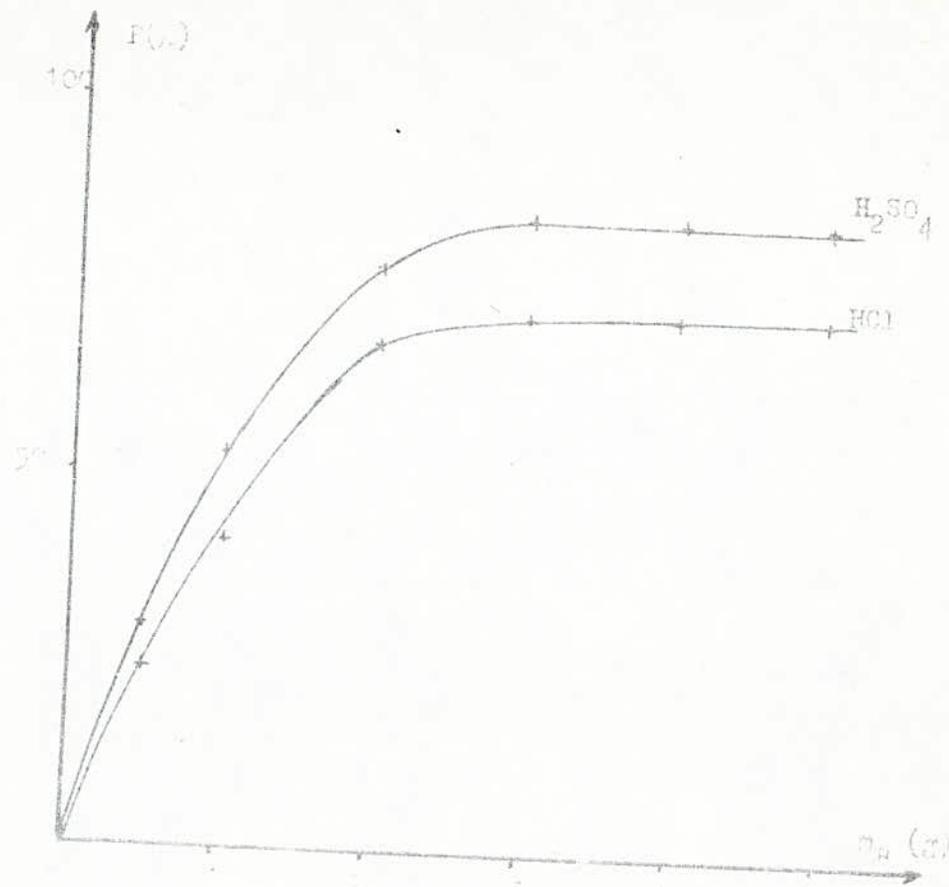
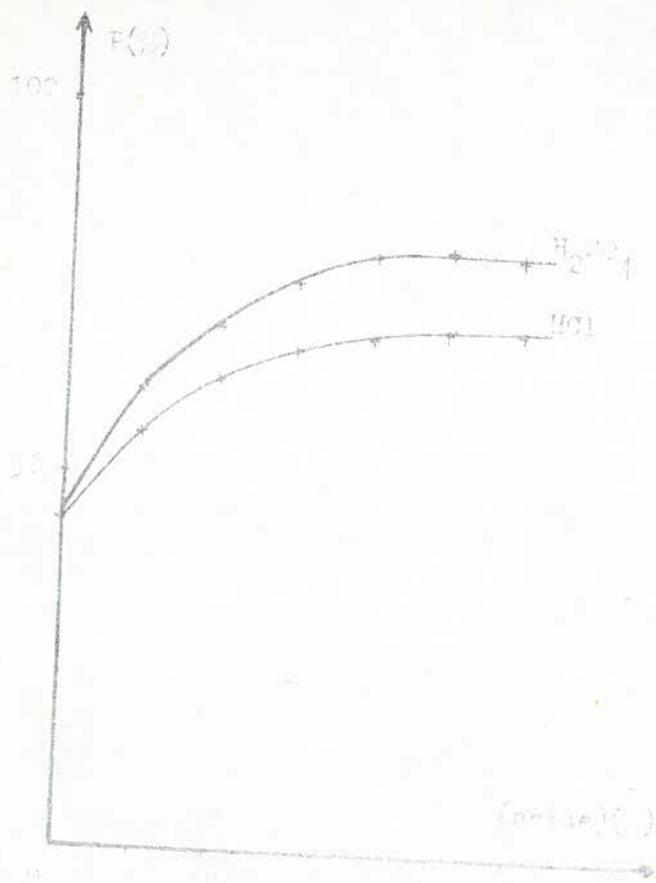


Fig.: 29

Influence de la température sur le pourcentage décoloré

C.O.: $m_B = 2g$; $t = 120min.$



Influence de la nature de l'acide sur le pourcentage $F(\%)$.
 C.S.: $[acide] = 10$; $t = 120\text{min}$

1.1. V.L.P.P.

LE MELANGE

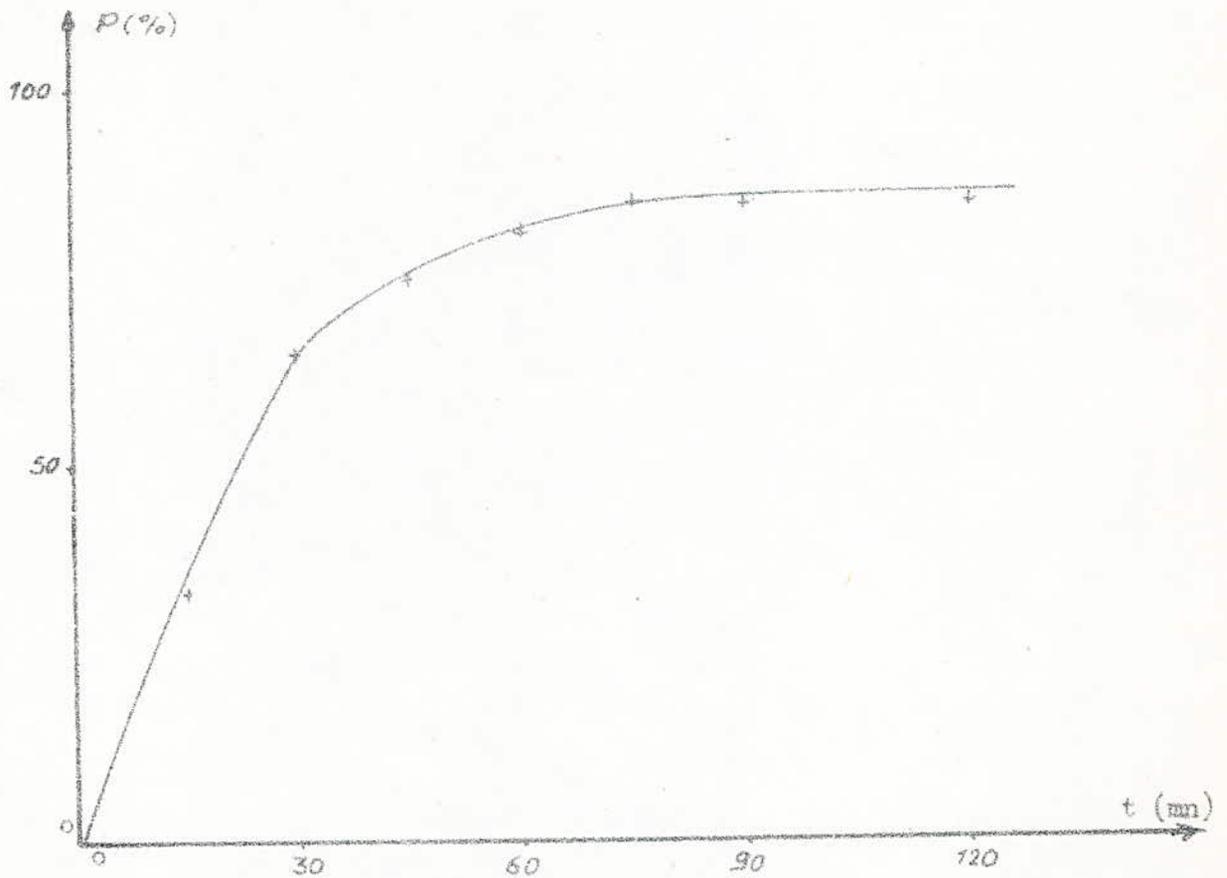


Fig. 32 Influence du temps de contact sur le pourcentage décoloré

- Conditions opératoires: $\left[\begin{matrix} H_2SO_4 \\ 2 \\ 4 \end{matrix} \right] = 20\%$

$m_B = 3g$

V-3- Sorption du mélange à l'échelle semi-pilote.

Après avoir étudié la sorption du mélange à l'échelle laboratoire . Nous faisons l'expérience à l'échelle semi pilote afin de comparer les résultats obtenus dans les deux cas. Nous nous mettrons donc dans les mêmes conditions opératoires que pour l'une des expériences faites en laboratoire soit:

Echelle laboratoire :

- 100 ml de solution dont la concentration totale est de 100 mg/l
- 2g de bentonite séchée à 105 °C.
- durée de contact 120 mn

les résultats obtenus dans ces conditions sont : $A = 2,20 \text{ mg/g}$ et $P = 44 \%$.

Echelle semi pilote:

Dans l'installation schématisée sur la figure n°33 , nous introduisons 10 litres de solution de concentration 100 mg/l et 200g de bentonite séchée à 105 °C. L'agitation élevée est maintenue constante durant 120 mn puis la suspension est filtrée sur filtre presse.

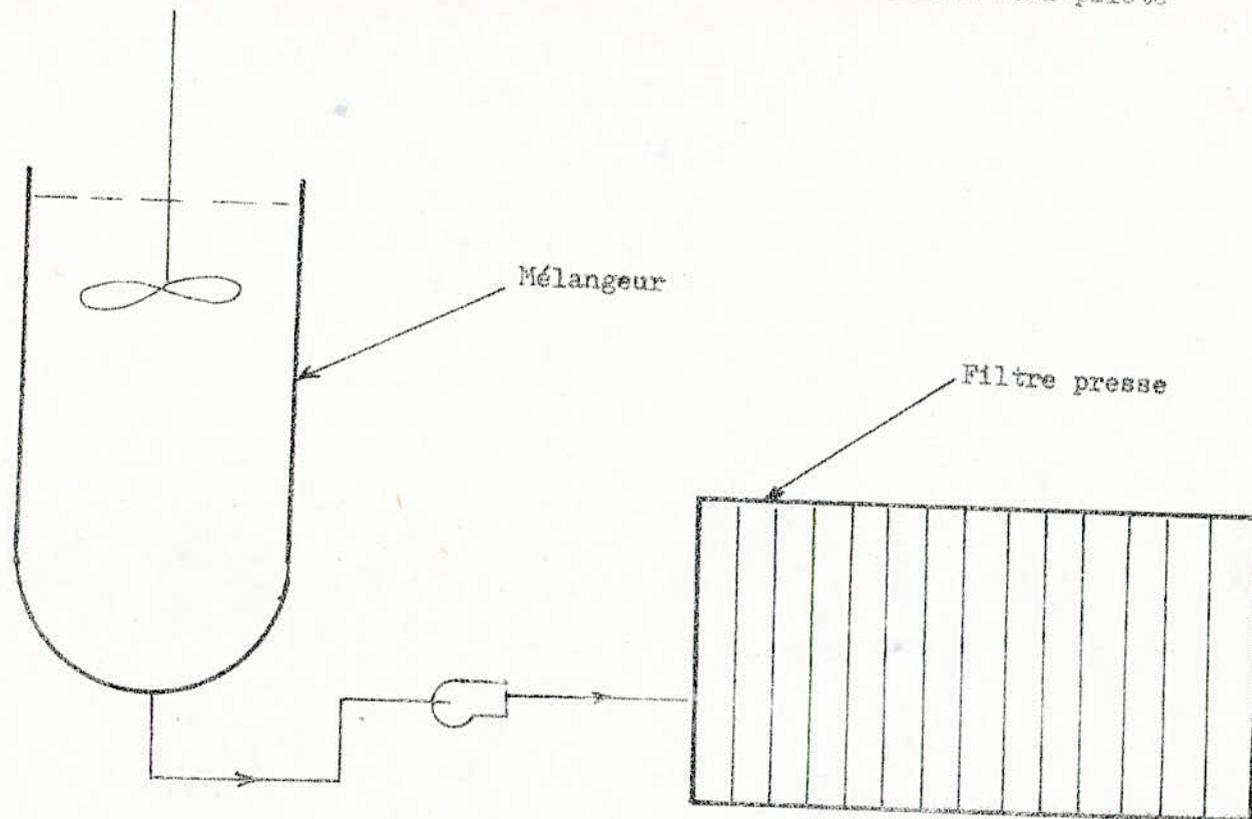
On analyse alors la solution obtenue et on trouve une concentration après contact de 59 mg/l. ce qui correspond à une capacité de sorption de 2,05 mg/g et un pourcentage décoloré de 41 % .

Ainsi nous constatons que lors du passage de l'échelle laboratoire à l'échelle semi pilote (volume 100 fois plus élevé) , nous passons d'un pourcentage décoloré de 44 % à un pourcentage décoloré de 41 % . Cela revient à dire que nous avons une variation de 6,8 % .

Les résultats obtenus sont tout de même encourageant , et une diminution du pourcentage décoloré était prévisible .

En effet une augmentation du volume correspond à une diminution de l'homogénéité de la solution . De plus il faut noter que l'influence de la vitesse et du type d'agitation n'est pas négligeable.

Fig:33 Installation de purification des eaux à l'échelle semi-pilote



V.4- Sorption des eaux industrielles de la sonitex à l'échelle semi pilote

L'échantillon d'eau résiduaire que nous a fourni la sonitex de Bab Ezzouar contient les trois colorants en question et la concentration totale en colorant est de 73 mg/l. Nous procédons à la décoloration de cette eau résiduaire en gardant les mêmes conditions opératoires que pour le mélange synthétique soit 200g de bentonite séchée pour 10l d'eau. Nous constatons que nous passons d'une concentration initiale de 73 mg/l à une concentration finale de 34 g/l ce qui correspond à une capacité de sorption de 1,95 mg/g et à un pourcentage décoloré de 53,4 % .

Nous constatons que ce résultat est supérieur à celui obtenu pour un mélange synthétique. Ce qui à première vue nous surprend , vu que dans les eaux résiduaires de l'industrie, il existe, en plus des colorants, tout les additifs que nécessite la teinture de la fibre textile. Mais ce résultat est très explicable par le fait que la concentration initiale des eaux résiduaires (73 mg/l) est inférieure à celle des eaux synthétiques (100mg/l). D'autre part, il est possible que ces additifs permettant au colorant de mieux se fixer sur la fibre textile, permettent aussi de mieux " s'accrocher " sur la bentonite.

Il se peut aussi que le pH de l'eau résiduaire influe sur la décoloration de celle ci.

Une étude de l'effet de la concentration et du pH sur le pourcentage décoloré nous aurait permis de faire une meilleure comparaison.

En conclusion de ces résultats expérimentaux, nous pouvons avancer qu'il est possible de purifier les eaux résiduaires colorées à l'aide de la bentonite "Roussel" (même s'il faut procéder à un contact supplémentaire) et nous proposons un schéma d'une installation de purification des eaux résiduaires colorées.

VI-Installation de purification des eaux résiduaires colorées .

Ayant prouvé précédemment qu'il est possible de purifier des eaux résiduaires colorées , nous proposons un schéma d'une installation de purification (voir le schéma représenté par la figure n°34) .

Description de ce schéma.

L'eau polluée arrive sur la cible (1) où elle est éventuellement séparée des grosses particules qu'elle peut contenir ; on la met ensuite dans un réservoir d'attente (2). Puis à l'aide d'une pompe centrifuge (3) on introduit l'eau polluée dans le mélangeur (4). C'est dans ce mélangeur qu'aura lieu le contact bentonite -eau polluée.

On introduit donc dans ce mélangeur (4):

- a) La bentonite contenue dans (5) par l'intermédiaire d'une pompe doseuse (8)
- b) Une solution , correctrice de pH, contenue dans (12) par l'intermédiaire d'une pompe doseuse (8). (l'addition de cette solution ne se faisait que lorsque c'est nécessaire).

UN agitateur mélange alors la suspension contenue dans (4). Cette suspension est ensuite refoulée à l'aide d'une pompe (3) vers le décanteur (9). Lorsque cela s'avère nécessaire , on introduit dans ce décanteur un flocculant contenu dans (6) ainsi que du sulfate d'aluminium contenu dans (7) ceci par l'intermédiaire de pompes doseuses (8).

Nous signalons que l'addition du sulfate d'aluminium se fait dans le but de neutraliser certaines particules chargées et donc de faciliter la précipitation . De même l'addition du flocculant se fait dans le même but soit augmenter la vitesse de précipitation.

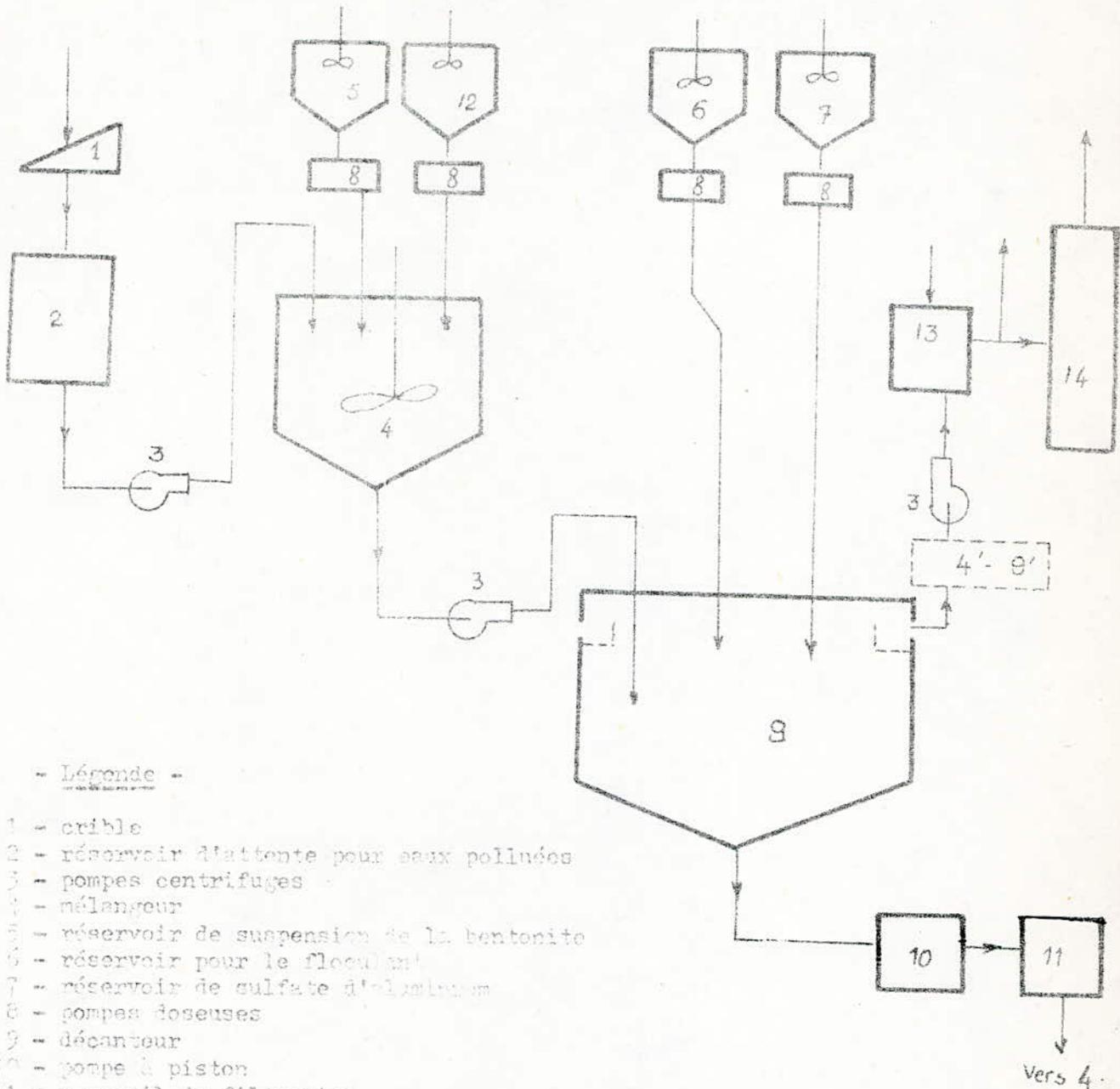
Nous avons alors dans ce décanteur la boue de bentonite qui se trouve dans la partie inférieure du décanteur puis l'eau qui se trouve dans la partie supérieure du décanteur . La boue de bentonite est refoulée vers un appareil de filtration (11) par l'intermédiaire d'une pompe à piston (10) . Le filtrat obtenu est recyclé en (4) , quant à l'eau qui se trouve dans la partie supérieure du décanteur elle peut soit être claire soit nécessiter un autre contact .

Dans le cas où l'eau n'est pas claire elle subit un autre contact dans un mélangeur (4') puis une autre décantation dans un décanteur (9') .

Dans le cas où l'eau est claire, plusieurs éventualités peuvent se présenter à nous . Il est intéressant de la recycler dans l'usine (teinture de la fibre) avec éventuellement une autre correction du pH en (13) ou de la ~~démi-~~**néraliser** par passage sur des résines synthétiques échangeuses d'ions (14) ~~si~~ on compte la réutiliser dans les chaudières par exemple.

Dans le schéma , de l'installation de purification , proposé . L'appareil le plus important est le décanteur que nous représentons sur la figure n°35 vu que c'est l'appareil où séjourne le plus longtemps l'eau résiduaire avec la bentonite et où nous récupérons l'eau purifiée.

Fig. 11, Schéma de principe d'une unité industrielle de purification des eaux polluées.



- Légende -

- 1 - crible
- 2 - réservoir d'attente pour eaux polluées
- 3 - pompes centrifuges
- 4 - mélangeur
- 5 - réservoir de suspension de la bentonite
- 6 - réservoir pour le flocculant
- 7 - réservoir de sulfate d'aluminium
- 8 - pompes doseuses
- 9 - décanteur
- 10 - pompe à piston
- 11 - appareil de filtration
- 12 - solution pour la concentration du pH
- 13 - solution pour la concentration du pH
- 14 - appareil de déminéralisation de l'eau

Vers 4.

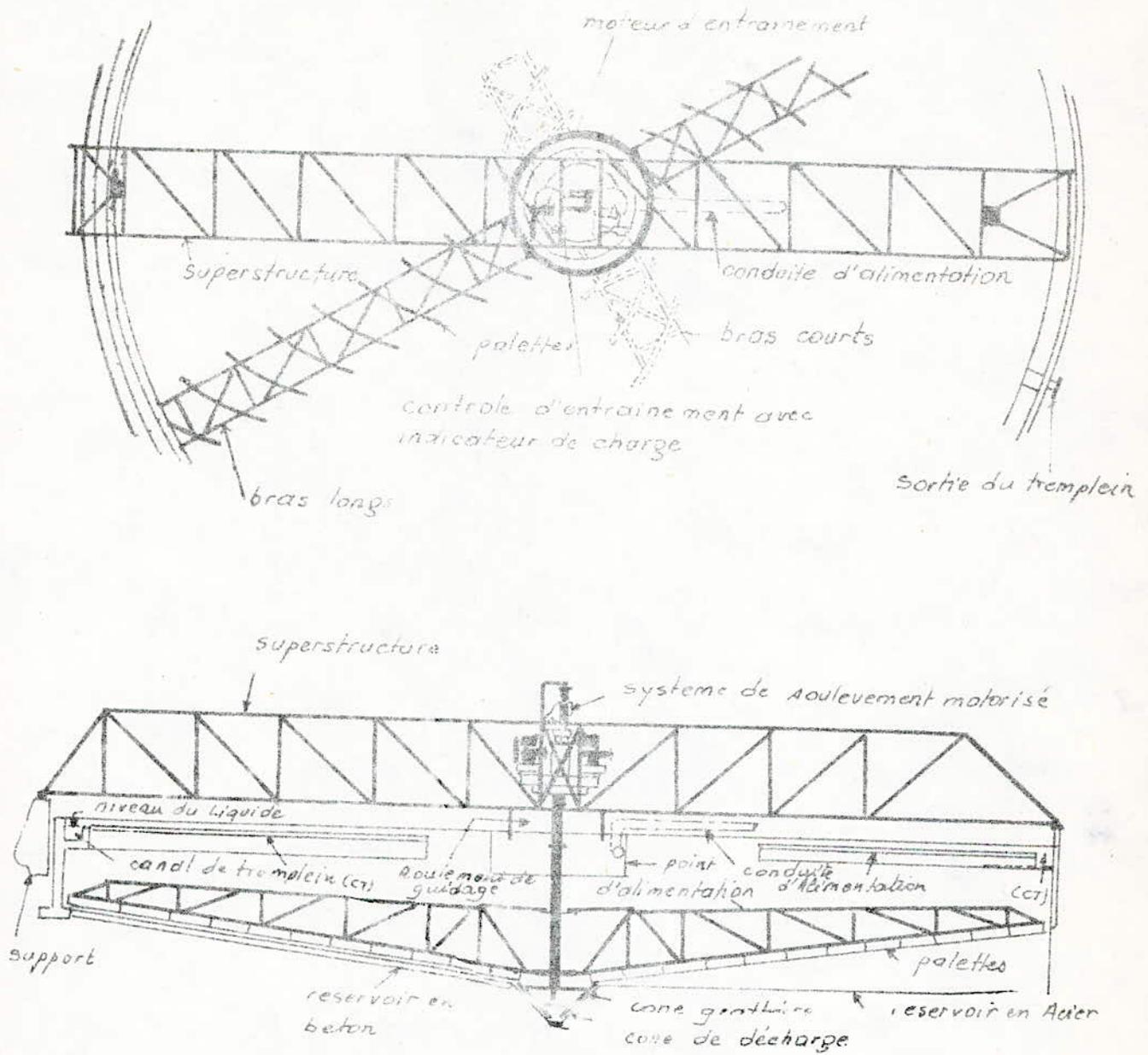


Fig. 35 Schema d'un DECANTEUR

VII- Conclusion.

Cet travail dont le but principal était de prouver la possibilité de purifier des eaux contenant les colorants bleu de Méthylène , bleu Astrazon NBL , écarlate solophynil BNL et jaune Kayarus F5B à l'aide de la bentonite "Roussel" de Maghnia a donné des résultats satisfaisants.

Une première partie a été consacré à la détermination de certaines propriétés physiques et chimiques permettant de caractériser la bentonite "Roussel" .

Ainsi la surface spécifique mesurée à l'aide du B E T est de $69,9 \text{ m}^2/\text{g}$; le poids spécifique est de $2,608 \text{ g/cm}^3$, le pH est de 5,25 , le pouvoir d'adsorption est de 265 mg/g , la teneur en sable est de 0,3 % , la répartition granulométrique est telle que 0,72 % ont un diamètre compris entre 0,06 et 1 mm , 16,01 % ont un diamètre compris 0,01 et 0,06 mm , 5,99 % ont un diamètre compris entre 0,005 et 0,01 mm , 20,20 % ont un diamètre compris entre 0,001 et 0,005 mm , les 57,08 % restant ayant un diamètre inférieur à 0,001 mm.

L'argile étudiée est comme de bien entendu composé essentiellement de SiO_2 et de Al_2O_3 et la composition chimique trouvée est : 58,58 % de SiO_2 , 20,87 % de Al_2O_3 , 2,22 % de Fe_2O_3 , 1,42 % de CaO , 5,05 % de MgO , 0,19 % de TiO_2 , 1,50 % de Na_2O , 0,56 % de K_2O , et 9,35 % de perte au feu.

Une deuxième partie a concerné l'activation des bentonites par chauffage puis par attaque aux acides sulfurique et chlorhydrique .

Une troisième partie a concerné la sorption des colorants sur la bentonite activée par ~~chauffage aux~~ températures de 110 , 150 , 175 , 200 , 250 et 400°C. puis activée par attaque aux acides de concentration 5 , 10 , 15 , 20 , 25 et 30 % .

Cette étude a permis de déterminer les paramètres suivants:

1)- Pour le bleu de Méthylène , il faut 2g de bentonite naturelle pour 1l. durant un temps de contact de 10mn. . La capacité de sorption est de $49,8 \text{ mg/g}$ et le pourcentage décoloré est de 99,9 % .

2)- Pour le bleu Astrazon NBL, il faut 2,5 g de bentonite naturelle pour 1l. durant un temps de contact de 5 mn. pour obtenir une décoloration de 99 % et une capacité de sorption de $39,6 \text{ mg/g}$.

3)- Pour le jaune Kayarus F5B , il faut 10g de bentonite , activée par l'acide chlorhydrique de concentration 5% , pour 1l. durant un temps de con-

-tact de 120 mn , pour obtenir une décoloration de 91,4 % et une capacité de sorption de 91,4 mg/g .

4)- Pour l'écarlate solophynil NBL ,il faut 20 g de bentonite, activée par l'acide sulfurique de concentration 10% , pour 1l durant un temps de contact de 90 mn, pour obtenir un pourcentage décoloré de 96,1% et une capacité de sorption de 4,80 mg/g.

5)- Pour le mélange de ces trois derniers colorants ,il faut 30g de bentonite activée par attaque à l'acide sulfurique de concentration 20% pour 1l durant un temps de contact de 75 mn pour obtenir une solution décolorée à 85% et une capacité sorptionnelle de 2,83 mg/g

La purification des eaux colorées étant prouvée, l'eau résiduaire de la SONITEX a été traitée à l'échelle semi pilote.

Pour clore cette étude , le schéma d'une installation de purification des eaux colorées a été proposé .

B I B L I O G R A P H I E

- (1) Pourquoi Comment édition RST 1973
- (2) R.E. GRIM (monographie) ,minéralogie des Argiles - M I L 1959
- (3) ID. ZKHOUS SK. SAMSONV
"les argiles et les feuilles" M NAUKA 1968
- (4) Technique de l'ingénieur
- (5) C.A JOUENNE
"traité de céramiques et matériaux minéraux " ed.sept. Paris 1975
- (6) M.C MERABICHVILI
" les argiles bentonites" M. Gosguel IZDAT 1962
- (7) S.E. PRIANICHNIKOV
"les argiles bentonites de Kelevsk - les bentonites d'Ouzbekistan-
Tachtent " 1963
- (8) F.D. OVTCHARENKO
Hydrophilie des argiles et des minéraux argileux .
Kiev , izd An USSR 1961
- (9) TARASEVITCH OVTCHARENKO
"adsorption sur les minéraux argileux " Kiev 1975
- (10) HELLERL et YARIV .S.
"Proc international clay conférence " Vol I, Tokyo , 1969 , 741
- (11) Géologie des argiles par GEORGES . MILLOT ; Masson et Cie Paris 1963
- (12) M. FONT-AL/TABA
"l'encyclopédie en couleur de la minéralogie" bibliothèque Marabout
- (13) TANAKA M ? ODASAWARA S. J Catalysis 1972, Vol. 25 , p. 111
- (14) K. WINNACKER et L. KUCHLER
" technologie minérale" 1^{ère} partie Tome 2 Edition Eyroles
- (15) BIKOV VT IAKOVLEVA MV
compte rendu de l'institut KOMAROV,serie de chimie n°4 page 68 1960

- (16) MARBERT S. ALBRICHT .THALER-ARCH Tome 9 n°7 p. 604 1965
- (17) HOFMAN U, H KOTTENHOHN , S MORTOS
Angewandte chemie Tome 78 n°3 page 208 1966
- (18) HOFMAN U D SCHALLER H KOTTENHOHN
J. Daunler S Mocos giesseré tome 54 n°4 page 97 1967
- (19) HOFMAN U
J. Daunler chimia Tome 23 n°12 page 467 1969
- (20) BRIDLEY GW, TO THOMPSON
Jsc . J chem Tome 8 n°3 page 409 1970
- (21) BARVINOK MS et Coll
J Neorg chim 1961 Vol 6 p.851
- (22) ABLOV AV, IVANOV VIA
J. Neorg chim 1961 VOL 6 p. 883
- (23) DE DK , SK CHAKRAVARTI SK UNXHERJEE,
Jour. India chem Soc , tome 46 page 119 1969
- (24) DE DK ,SK CHAKRAVARTI SK UNXHERJEE
Jour. India Soc , Tome 45 n°7 page 566 1968
- (25) ZULFOIGAROV ZG
"Recherche des propriétés physiques et chimiques des argiles d'Azerbaïdjan
et de Gombrin" Académie de sciences de la république socialiste
Soviétique d'AZERBAÏDJAN . BAKY 1957
- (26) ARIBOV EA
Les sorbants naturels, leur activation et leur modification éd. FAN
RSS OUZBEKISTAN TACHKENT 1970
- (27) KARTZAKOV IM
Compte rendu de l'institut polytechnique de Karkov T.26 p.77 1959
- (28) JANCIK V Chem listy Tome 52 n°6 p. 1035 1958
- (29) GREGOR U, J NASAR , S MOCIK
chemicke Zvesti Tome 13 n°9 page 524 1959

- (30) MOCIK S, chemické Zvesti Tome 18 n° 10 p.777 1964
- (31) S.E. CHITOUR et J.M. VERGNAUD
Les bentonites organophilés : nature ,préparation et propriétés
Chimie Moderne Vol 15 n°90 1970
- (32) S.E. CHITOUR et J.M. VERGNAUD
Journal of chromatography 89 ,1974 , p. 295 à 307
- (33) PARFITT RL MORTAND MM
Soil Sci Soc Amer Proc , 1968 Vol 32 p. 355
- (34) OBRETIENOV Tz PANAYOTOVA T
Annale de l'école supérieure de chimie industrielle de Burgas
Tome 10 p . 238 - 245 1973
- (35) OBRETIENOV Tz, TCHAKARIV CH , GROSDEF C.
Annale de l'école supérieure de chimie industrielle de Burgas
Tome 9 p. 299 - 305 1972
- (36) OBRETIENOV Tz, PANAYOTOV T
Annale de l'école supérieure de chimie de Burgas
Tome 10 p. 375 - 384 1973
- (37) OBRETIENOV Tz , PANAYOTOVA T
Annale de l'école supérieure de chimie industrielle de Burgas
Tome 11 p. 41 - 46 1976
- (38) OBRETIENOV Tz , PANAYOTOVA T
Chimia i industria n ° 6 1975 Tome XLVII p. 254 - 258
- (39) PANAYOTOVA T , OBRETIENOV Tz , PANAYOTOV P
Annale de l'école supérieure de chimie industrielle de Burgas 1973
Tome XII .Livre 1 p. 171
- (40) PANAYOTOVA , OBRETIENOV , PANAYOTOV
Annale de l'école supérieure de chimie industrielle de Burgas
Tome XI p. 47-52 1976
- (41) DANUCHEVSKY VIa et COLL
Compte rendu de ANSSR serie chimique 1970 VOL. 4 p. 840

- (42) TARASEVITCH
Revue chimique d'ukraine 1971, Vol 37 p. 895 (en Russe)
- (43) RALPH E. GRIMM
Applied Clay Minéralogie 1962
- (44) Recherche et Utilisation des argiles Ainata 1970 (recueil en russe)
- (45) SONOLINA LB
"Recueil" de pptés adsorptionnelles de certains sorbants naturels
et synthétiques . Ouzbekistan Tachkent 1969
- (46) ZADIKOV Mz et Coll.
Communication du neuvieme colloque de l'universit" de Tachkent 1965
- (47) EZOLAKOV VI et Coll.
Compte rendu de l'université de Samarkand n° 206 1972
- (48) VOZNESENSKY SA et Coll.
Journal Prikladnoï Chimie n°2 p°632 1929
- (49) LIALINE IM et Coll.
Journal Prikladnoï Chimie n°4 p. 882 1927
- (50) Les terres décolorantes de l'URSS 1933
- (51) ALEXEVSKY EV
Journal Prikladnoï chimie n° 10 p. 787 1937
- (52) SALTZMAN S , YARIV S.
Infrared and X-Ray Study of Parathion Montmorillonite sorption complexes
Soil Sci Soc Amer J , 1976, VOL 40 , n°1 , p. 34-38
- (53) WEBER J.B
Moléculair structure and pH effects en the adsorption 13s triazino
compounds on mont morillonite Clay Amer Miner 1966, Vol 51, NII/12
p. 1657 - 1670
- (54) OBRETENOV Tz , PANAYOTOVA T.
Annale de l'école supérieure de chimie et de téchnologie de Burgas
Vol 10 . 1973 p. 237 à 246

- (55) PHAM THI HANG , BRINDLEY GN
Méthylene bleu absorption by clay minerals.
Détermination of surface areas and cation exchange
Capacities clays and clay miner . 1970 , 18 , N4. p. 203 à 212
- (56) FARUQI FA , OKUDA S , WILLIAMSON W.O.
Chemisorption of méthylene bleu by kaolinite. Clay mineral
1967 , 7 , N1 , P 19-31
- (57) MOBIUS et Collaborateur , Entfernung aus papierfabrikabwassern durch
die behandlung mit dem flýgtol - verfahren - wockenblatt fur papier
fabrikation : 1974 , N15 , 559 - 561
- (58) FRANK H.S , WEN WY III
Ion solvant interaction structural aspect of ion solvant interaction
in aqueous solution: a suggested picture of water structure
Disc. Faraday soc , 1957 , N24 , p 133 - 140
- (59) MISTCHENKO KP et Coll.
La thermodynamique et la structure des solutions aqueuses et non
aqueuses . 1968 p. 352