

UNIVERSITE SAAD DAHLAB - BLIDA 1 -

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



MEMOIRE

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en

Génie des Procédés

**Option: Procédés des Traitements des Effluents
et Protection de l'Environnement**

THEME

**ETUDE DE L'ADSORPTION DE COLORANTS SUR DES GRAINS
A BASE DE COMPLEXES ORGANO-INORGANO ARGILEUX**

Par

Melle Nassima ZERMAINE

Promoteur

Mr Omar BOURAS

Co-promoteur

Mme Amel LOUADJ

Blida, Mai 2016

RESUME

Le but de ce travail est de préparer des grains d'une argile pontée au fer dans le but de les utiliser dans l'adsorption en mono-solutés simples et en systèmes binaires du vert malachite (VM) et de la rhodamine B (RhB).

La première partie de cette étude est consacrée à la préparation d'une solution polyhydroxyferrique afin de traiter par intercalation la montmorillonite sodique utilisée comme précurseur.

La matrice finale obtenue sous forme de poudre est mélangée avec du gluten pour préparer des grains résistants et uniformes. Les granules obtenus par la granulation sèche sont utilisés dans l'adsorption, en mono-composés simples et en systèmes binaires, du vert malachite (VM) et de la rhodamine B (RhB) susceptibles de polluer l'environnement.

Les études cinétiques et les isothermes d'adsorption de ces deux colorants (VM et RhB) sur les grains préparés ont été réalisées en examinant les effets de certains paramètres réactionnels notamment la concentration de l'adsorbant et le temps d'agitation.

ABSTRACT

The purpose of this work is to prepare and test bridged clay adsorbents iron on cationic dye "Malachite Green and Rhodamine B" to increase their adsorption activity in the field of visible radiation.

Montmorillonite and a bridging solution of iron were used as precursors for the preparation a series of inorganic-montmorillonite complex (MIC) to large specific surfaces and thermally stable.

The first part of this study is devoted to preparing the soil of iron, its intercalation into sodium montmorillonite and study of parameters that influence the intercalation.

Part of the work is devoted to the preparation of grains for the removal of organic pollutants types of dye into the environment.

The adsorption kinetics as a function of time and the adsorption isotherms of the materials were studied.

The influence of some reaction parameters including concentration of the adsorbent and the stirring time were examined.

المخلص

الهدف من هذا العمل هو تحضير الحبوب من البنتونيت المعمد بالحديد من أجل استخدامها في الإمتزاز المواد المذابة أحادية البسيطة والأنظمة الثنائية للأخضر الملشيت ورودامين "ب".

الجزء الأول من هذه الدراسة كرس لإعداد محلول بولي هيدروكسي الحديد للمعالجة وإقحامه في المونتموريلونيت من الصوديوم المستخدمة كمادة أولية.

المصفوفة النهائية التي تم الحصول عليها على شكل مسحوق مزج مع الغلوتين لأعداد الحبوب الدائمة والموحدة. الحبيبات المتحصل عليها عن طريق التحبيب الجاف حيث استخدمت في الإمتزاز المركبات الأحادية البسيطة وفي الأنظمة الثنائية للأخضر ملشيت ورودامين "ب" قد تلوث البيئة.

أجريت الدراسات الحركية والامتصاص الحراري لكلا الصابغين على الحبوب المحضرة حيث أعدت لتحقيق ودراسة آثار بعض عوامل التفاعل بما في ذلك التركيز الماص والمدة التحريك.

REMERCIEMENTS



« La connaissance est la seule chose qui s'accroît lorsqu'on la partage »
Sadra Boudjema – Ordre du grand vol

Au terme de ce mémoire, je tiens à remercier tous ceux qui, par leur aide, leur compétence et leur disponibilité, ont contribué à son aboutissement. L'expérience acquise, tant sur le plan technique que sur le plan humain, m'a été très précieuse.

Avant tout je tiens à remercier mon Dieu pour tout et surtout pour m'avoir donné le courage et la volonté pour reprendre les études en master.

Ma profonde gratitude s'adresse tout particulièrement à mon directeur de mémoire, Mr O.Bouras, professeur, Mr O. Cheknane doctorant, et Mme F. ZERMANE doctorante au département du Génie des Procédés à l'U.S.D.B de Blida1, qui m'ont accordée sa confiance dans l'élaboration de ce mémoire pour leurs soutiens, leurs aides et leurs conseils.

J'adresse l'expression de ma vive reconnaissance à Mme M. CHAOUA, Chef de Section des Ressources Hydrauliques et l'environnement et l'AGIRE, la Direction Régionale Centrale. Blida. Tout en suivant de près ma démarche scientifique, elle m'a fait partager son expérience enrichissante dans le domaine et m'a prodigué de précieux conseils et encouragements pour mener à bien ce travail.

Je remercie vivement notre co-promotrice Mme A.LOUADJ doctorante au département de chimie industrielle d'avoir eu la grande gentillesse et encouragements pour mener ce travail.

Je remercie vivement Mme S. BANI chef département de chimie industrielle, pour leur soutien et pour leur bonne organisation au niveau département.

Je souhaite remercier les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de lire et juger ce travail.

Tout le personnel du département de chimie industrielle, pour leur approvisionnement continu durant mon stage de master en particulier Mr. ZOUBIR ; Mr. Rachid, Mr. Mourad, Mr.Maasakri et aussi Nafissa et Belgacem

Pour conclure je remercie à toute personne ayant contribué de loin ou de près à mon éducation et à ma formation.

DEDICACE

A ma très chère maman, à qui je dois toute ma réussite, tu as toujours été présente pour moi et j'espère que tu le seras encore longtemps, mille mercis.

A mes très chers frères et à mes sœurs, je vous souhaite à tous un avenir brillant et une vie heureuse.

Mes très chères sœurs DJAMILA, NABILA.

Ma chère sœur RABIAA et son mari, leur fils ANIS et surtout SABRINA.

Ma chère sœur MALIKA et son mari, leurs fils HOUDA et IKRAM.

Mes frères et leurs femmes et leurs enfants surtout AYA.

Toute ma famille grande et petite.

Mes tentes et leurs maris.

Mes oncles et leurs femmes.

Ma chère et meilleure amie BADIA qui m'a aidée et soutenue toute ma vie.

Toute la famille HADJ en particulier tata RAFIKA et ZAHIA

Je tiens à remercier chaleureusement : Mr KADDRI RACHID ; Mr TAAZOUNTE NABIL ; Mr MAKIBE MOHAMED et Mme HADJ BADIAA et pour leurs soutiens tout au long de ces années.

A tous mes amis qui m'ont soutenu durant les durs moments et à qui je dois beaucoup, merci.

TABLE DES MATIERES

Résumé	
Remerciements	
Table des matières	
Liste des illustrations, graphiques et tableaux	
Introduction	
Chapitre 1 : Granulation	12
1.1 .Généralités	12
1.2. Définitions	12
1.3. Différents types de granulation	13
1.4. Objectifs de la granulation	14
1.5. Avantages et inconvénients	14
1.6. Mécanismes de l'agglomération des particules	14
1.7. Mécanismes de liaison pour l'agglomération	15
1.8. Mécanismes de liaison en granulation humide	16
1.9. Mécanismes de croissance des granules	18
1.10. Mise en œuvre de la granulation humide	19
Chapitre 2: Traitement des eaux colorées	20
2. 1.Pollution des eaux	20
2.1.1. Pollution naturelle	20
2.1. 2.Pollution domestique	20
2.1.3 Pollution urbaine	20
2.1.4. Pollution industrielle	20
2.1.5. Pollution agricole	20
2.2. Colorants	21
2.2.1. Définitions	21
2.2.2. Classification des colorants	22
2.2.3. Utilisation et application des colorants	25
2.2.4. Conséquences de la pollution de l'industrie textile	26
2.2.5. Méthodes de traitement des effluents textiles	27
2.2.5.1. Méthodes physiques de traitement	27

2.2.5.2. Méthodes physico- chimiques de traitement des textiles	27
2.2.5.3. Méthodes chimiques de traitement des textiles	28
2.2.5.4. Méthodes biologiques de traitement	28
2.2.6. Elimination des colorants textiles par les argiles	28
2.2.6.1. Argiles	28
2.2.6.2. Smectites	29
2.2.6.3. Montmorillonite	30
2.2.6.4. Argiles modifiées	32
2.2.6.5. Argiles pontées au fer	33
2.2.6.7. Elimination des colorants par les argiles	33
2.3. Adsorption	35
2.3.1. Définition de l'adsorption	35
2.3.2. Types d'adsorption	35
2.3.3. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	36
2.3.4. Nature de l'adsorbat	37
2.3.5. Description du mécanisme d'adsorption	37
2.3.6. Cinétique de l'adsorption liquide/solide	38
2.3.7. Isothermes d'adsorption	40
2.3.8. Modélisation des isothermes d'adsorption	41
2.3.9. Domaine d'application de l'adsorption	43
2.3.10. Adsorption dynamique et l'adsorption compétitive	43
Chapitre 3 : Matériels et Méthodes	45
3.1. Préparation des grains	45
3.1.1. Purification de la bentonite brute et préparation du mont-na	45
3.1.2. Pontage du mont-na au fer	46
3.1.3. Préparation du gluten	47
3.1.4. Préparation des grains adsorbants	48
3.2. Caractérisation	49
3.2.1. Analyse granulométrique	49
3.2.2. Test de délitement	49
3.2.3. Test de friabilité	49
3.3. Application à l'adsorption	49
3.3.1. Préparation des solutions	50
3.3.2. Méthodes de dosage	50
3.3.2.1. Spectrophotomètre UV-Visible	50

3.3.2.2. Analyse des solutions VM et RhB	51
3.4. Adsorption en systèmes discontinus :	52
3.4.1. Cinétiques d'adsorption	52
3.4.2. Isothermes d'adsorption	52
3.4.3. Calcul des quantités adsorbées	53
Chapitre 4 : résultats et discussions	55
4.1. Caractérisation des grains	55
4.1.1. Analyse granulométrique	55
4.1.2. Test de délitement	55
4.1.3. Test de friabilité	56
4.2. Adsorption en systèmes mono-solutés simples	57
4.2.1. Cinétiques d'adsorption	57
4.2.2. Isothermes d'adsorption	58
4.3. Adsorption en systèmes binaires	59
4.3.1. Cinétiques d'adsorption	59
4.3.2. Isothermes d'adsorption	60
Conclusion	61
Références	62
Annexe	69

LISTE DES ILLUSTRATIONS ET GRAPHIQUES

Figure 1 : Etats de la granulation humide	16
Figure 2: Mécanismes de croissance des agglomérats	18
Figure 3 : Sources de la pollution des eaux naturelles	21
Figure 4 : Formation d'un alcoolate tertiaire intermédiaire (A) Synthèse de vert de malachite (B).	23
Figure 5: Structure moléculaire de vert de Malachite.	24
Figure 6 : Synthèse (A) et la structure moléculaire de la RhodamineB (B)	25
Figure8: a) Unité tétraédrique à cœur de silicium; b) Schéma d'une couche de tétraèdre avec arrangement hexagonal	29
Figure 9 : a).Unité octaédrique b) Structure en couche à base d'octaèdre de Brucite $Mg(OH)_2$ ou de Gibbsite $Al(OH)_3$ [43]	30
Figure 10 : Présentation schématique de la structure d'une Montmorillonite	31
Figure 11 : Structure cristalline de la montmorillonite	31
Figure 13 :Schéma d'une espèce intercalaire de fer	32
Figure 14 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	37
Figure 15 : Classification des isothermes d'adsorption selon Gilles et <i>al.</i> (1960)	40
Figure 16 : Modèle d'adsorption de Langmuir	42
Figure 17 : Modèle d'adsorption de multicouche	42
Figure 18 : Méthodes de préparation des argiles pontées	43
Figure 19 : Organigramme montrant les différentes étapes de la granulation.	48
Figure 20 : Courbes d'étalonnage du VM(A) et de RhB (B)	52
Figure 21 : Evolution du pourcentage de la friabilité en fonction de la concentration du liant gluten.	56
Figure 22 : Cinétique d'adsorption du VM sur grains COIM-Fe.	57
Figure 23 : Cinétique d'adsorption du Rhodamine B sur COIM-Fe.	58
Figure 24 : Isothermes d'adsorption de Vert de malachite et RhB sur les gains préparés.	58
Figure 25 : Cinétiques d'adsorption du VM en présence de RhB à 10mg/L et à différents rapports (VM/RhB).	59
Figure 26 : Isothermes d'adsorption de VM en mélange à différents rapports (VM/RhB)	60

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I : Méthodes de granulation	13
Tableau II : Avantages et inconvénients de la granulation	14
Tableau III : Caractéristiques des granules à différentes étapes de la granulation	17
Tableau IV: Groupes chromophores et auxochromes	21
Tableau V : Classification des colorants	22
Tableau VI : Différences entre l'adsorption physique et chimique	36
Tableau VII : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels	37
Tableau VIII : Caractéristiques des colorants utilisés	50
Tableau IX: Caractéristiques des grains préparés	55
Tableau X : Résultats des tests de délitement des différents granulés préparés	55
Tableau XI : Résultats des tests de friabilité des différents granulés préparés	56

INTRODUCTION

La problématique de l'environnement fait, désormais, partie intégrante des stratégies de développement conçues et mise en œuvre dans chaque pays au niveau national comme au niveau sectoriel.

Les activités industrielles représentent une source de pollution très importante et contribuent d'une façon certaine à la détérioration de l'environnement et de la santé publique. C'est seulement avec la nouvelle prise de conscience écologique, qu'on se rend compte, qu'au-delà de bénéfices et intérêts économiques, leurs influences sur le milieu récepteur et l'environnement en général est loin d'être satisfaisante.

Les rejets de l'industrie du textile tel que les colorants, qui sont utilisés constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine surtout lorsqu'ils sont utilisés en excès pour améliorer la teinture. De ce fait, les eaux de rejets se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables et constitue une source de dégradation de l'environnement. En effet, certains colorants, lors de leurs différentes dégradations, produisent des substances toxiques et cancérogènes.

L'élimination de la couleur des rejets de teinturerie a fait l'objet de très nombreuses études. Les procédés utilisés comme la coagulation-floculation, le traitement biologique, l'oxydation, l'adsorption ou les procédés membranaires se sont révélés efficaces, mais dans la plupart des cas très onéreux.

Le traitement des effluents liquides basé sur l'adsorption reste le plus utilisé à cause de son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques.

L'intérêt porté aujourd'hui à l'étude des argiles pontées organophiles dans la dépollution des eaux se justifie surtout par leurs propriétés hydrophobiques et organophiliques très importantes. De nombreux travaux scientifiques récents relatifs à l'adsorption sur ces nouveaux supports solides (préparés à partir de l'intercalation mixte des argiles par des piliers généralement hydroxy-métalliques et/ou des tensioactifs) rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse, de caractérisation et d'application.

C'est ainsi qu'une grande variété de matrices adsorbâtes a été mise en œuvre et utilisée principalement dans plusieurs expériences d'adsorption, en réacteur discontinu, aussi bien vis à vis de composés organiques hydrosolubles que d'éléments métalliques susceptibles de contaminer les eaux.

Malgré la grande performance de ces nouveaux matériaux innovants dans l'adsorption en systèmes discontinus, leurs utilisations dans les systèmes dynamiques restent **cependant**

confrontées à plusieurs inconvénients liés essentiellement à la taille de leurs particules souvent très réduites. De plus, ces matériaux finement divisés restent confrontés aussi aux difficultés de séparation vis-à-vis de l'eau traitée. C'est pourquoi, plusieurs chercheurs se sont orientés à la mise en forme de ces poudres par granulation afin d'obtenir de grosses particules d'agrégats plus ou moins résistantes et de tailles uniformes (Cheknane et al.) [1].

L'objectif de cette présente étude consiste donc à préparer des grains adsorbants solides et uniformes destinés à l'adsorption dynamique de polluants hydrosolubles. Les grains à base de complexe organo-inorgano argileux (GCOIA) et de gluten comme liant ont été préparés en utilisant la méthode de granulation par compression.

L'application a été focalisée sur l'adsorption en systèmes mono solutés simples puis en systèmes binaires du vert de malachite (VM) et/ou de la rhodamine B (RhB).

Le mémoire présenté reprend la démarche et la chronologie de cette étude et se décline sous la forme suivante :

Le premier chapitre : est consacré à une synthèse bibliographique.

Le deuxième chapitre : est consacré à la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude. Dans cette partie, sont présentés les modes opératoires, les réactifs, les appareils de mesure et d'analyse chimique et les adsorbants utilisés.

Le troisième chapitre : est consacré à la présentation et discussion des différents résultats obtenus.

Enfin, Nous terminons le manuscrit par une conclusion relatant les principaux résultats de cette étude.

CHAPITRE 1

GRANULATION

1.1. GENERALITES

La granulation est un procédé courant dans diverses industries (chimie fine, pharmacie, alimentaire et minérale).

Les approches de formulation solide (avec choix de phases liantes) sont basées sur des modèles et des essais expérimentaux qui restent à valider pour chaque type de fonctionnalité recherchée (tailles, formes, propriétés mécaniques des granules, etc.).

Dans la granulation, les difficultés se manifestent le plus souvent pour le contrôle d'un procédé de granulation avec de nouveaux produits. En effet, le contrôle du procédé qui est lié principalement à la quantité optimale du liant dépend essentiellement de l'opérateur et des propriétés finales des granulés recherchés. C'est aussi le cas où on souhaite prendre en compte un changement dans la formulation ou établir un changement d'échelle du procédé.

Dans ce contexte, un grand nombre de poudres qui sont produites par les industries sont stockées et transportées sous forme de sacs d'une tonne (appelés "Big-Bags" ou "Mag-Sacs"). L'inconvénient c'est qu'au cours des transports ou des stockages, certains pulvérulents ont tendance à s'agglomérer entre eux jusqu'à parfois créer une énorme motte d'une tonne, rendant la vidange des sacs des plus compliquées.

Pour pallier ce problème, il a été proposé d'augmenter la taille des grains de poudre en les transformant en granulés, afin d'améliorer leur coulabilité et de réduire les risques d'agglomération. En pratique, on utilise la granulation sèche ou la granulation humide.

La granulation est utilisée dans beaucoup d'industries allant de l'industrie des minerais à celle des engrais, de l'agroalimentaire et de l'industrie pharmaceutique.

Même si la granulation de poudres pharmaceutiques est d'abord utilisée pour préparer des comprimés, la forme granule est aussi utilisée telle quelle ou mise en gélule.

1.2. DEFINITIONS

Le terme de granulation ou d'agglomération désigne le mécanisme d'agrégation de fines particules entre elles afin de former de grosses particules appelées agglomérats.

La granulation est l'opération au cours de laquelle de petites particules s'associent entre elles pour former des agglomérats solides dans lesquels les particules originales peuvent encore être **identifiés**.

D'une manière générale, les procédés de la granulation peuvent être divisés en différentes familles : agglomération thermique (ou frittage), agglomération sélective, granulation en voie sèche (ou compaction), et granulation en voie humide.

Parmi ces différentes familles de procédés, celles les plus employées dans la branche de la mise en forme des produits pharmaceutiques sont les procédés de granulation en voie sèche et en voie humide.

La granulation en voie sèche (utilisée dans cette présente étude) est généralement appliquée aux matériaux sensibles à la chaleur ou pouvant agir avec le solvant (eau par exemple). Dans ce procédé, le liant sous forme de poudre est mélangé avec le lot de solide qu'on désire granuler. Après le mélange la matière sèche subit une compression, pour former des compacts durs et denses, dont la taille varie de quelques millimètres à plusieurs centimètres.

1.3. DIFFERENTS TYPES DE GRANULATION

La granulation pharmaceutique peut être divisée en trois catégories :

- granulation humide
- granulation sèche
- autres processus

En granulation humide un liquide mouillant est utilisé pour faciliter l'agglomération des particules.

Dans la granulation sèche les particules de poudre sèche sont agglomérées par compression dans des presses ou plus fréquemment par passage dans des rouleaux compresseurs.

Le tableau I subdivise ces différentes méthodes :

Tableau I : Méthodes de granulation [2].

Méthodes	Procédés
Granulation humide	Malaxage humide
	Granulation en lit fluidisé
	Atomisation
	Extrusion
Granulation sèche	Rouleaux compresseurs
	Presses
Autres méthodes	Prilling ou trempage

1.4. OBJECTIFS DE LA GRANULATION

Les objectifs consistent à :

- Améliorer les propriétés d'écoulement et de compressibilité du mélange de poudres.
- Eviter les phénomènes de ségrégation du mélange.

1.5. AVANTAGES ET INCONVENIENTS

Les avantages et inconvénients de la granulation humide sont résumés dans le tableau II suivant.

Tableau II : Avantages et inconvénients de la granulation [2].

Avantages	Inconvénients
-Amélioration des propriétés d'écoulement -Densification du mélange -Amélioration de la compressibilité -Diminution de l'émission de poussières -Prévention de la ségrégation du mélange	-Processus multi étapes : augmentation de la complexité de la validation et du contrôle -Coûteux en temps, locaux et matériel -Problèmes de stabilité à considérer pour les produits sensibles à l'humidité ou thermolabiles -Perte de matière au cours des différentes étapes du processus

1.6. MECANISMES DE L'AGGLOMERATION DES PARTICULES

Pour comprendre le mécanisme de la granulation ; il est utile de considérer les forces donnant naissance à la cohésion de particules humides et les phénomènes d'adhésion et de cohésion.

- L'adhésion est définie comme la liaison de matériaux différents.
- La cohésion est définie comme la liaison de matériaux identiques.

Les formes pharmaceutiques unitaires sont hétérogènes et contiennent des poudres aux propriétés physiques différentes.

Les liens doivent être formés entre des particules de poudre de sorte qu'elles adhèrent entre elles pour former des granulés et ces liens doivent être suffisamment forts pour empêcher la rupture des granulés au cours du séchage.

L'amplitude de ces forces est déterminée par :

- la taille des particules
- la structure des granules
- l'humidité des **granules**

- la tension de surface du liquide de mouillage

1.7. MECANISMES DE LIAISON POUR L'AGGLOMERATION

Rumpf [3] identifie cinq mécanismes à l'origine des forces agissant pendant et après l'agglomération mais il conclut qu'habituellement au moins deux interviennent pour un système donné.

Ces mécanismes sont les suivants :

a). Forces d'adhésion et de cohésion

Elles sont provoquées par les films liquides immobiles qui agissent comme des ponts liants : La présence d'humidité suffisante pour produire une fine couche immobile adsorbée peut contribuer à la liaison de fines particules en diminuant la distance entre les particules et en augmentant la zone de contact inter-particulaire.

b). Forces interfaciales et pression capillaire

A la surface de liquide, ces forces sont librement mobiles. Quand le niveau de liquide sur les surfaces dépasse celui d'un film mince, le liquide mobile forme des ponts dans lesquels la pression capillaire et les forces interfaciales forment des liaisons fortes.

c). Ponts solides :

Les ponts solides peuvent se développer par diffusion de molécules d'une particule à l'autre par mélange partiel aux points de contact où de hautes pressions s'exercent, surtout à haute température. Cette température élevée peut provenir d'une source extérieure de chaleur ou de la friction au cours de l'agglomération ou de conversion d'énergie.

Les ponts solides peuvent aussi être créés par réaction chimique, cristallisation de substances dissoutes, durcissement des liants et solidification des composants mélangés.

d). Forces d'attraction entre particules solides :

Si les particules s'approchent suffisamment, les forces de surface peuvent interagir pour lier les particules, même en l'absence de liquide de mouillage ;

Ces forces incluent les forces typiques agissant à courte distance que sont :

- les forces de Van der Waals ;
- les forces électrostatiques ;

Comme ce sont des forces de surface, une diminution de la taille des particules favoriserait ce mécanisme.

e). Liens par imbrication de particules entre elles :

Les fibres, les petits bâtonnets ou les particules volumineuses peuvent s'imbriquer entre elles. Bien que l'imbrication mécanique des particules influence la force des agglomérats,

sa contribution est généralement considérée comme faible en comparaison avec d'autres mécanismes.

1.8. MECANISMES DE LIAISON EN GRANULATION HUMIDE

Les forces de cohésion qui interviennent pendant la granulation humide comme le montre la figure 1 ci-dessous. Elles sont principalement dues aux ponts liquides qui se développent entre les particules solides, même si les forces d'attraction intermoléculaires, les forces de Van der Waals et les forces électrostatiques jouent aussi un rôle initial.

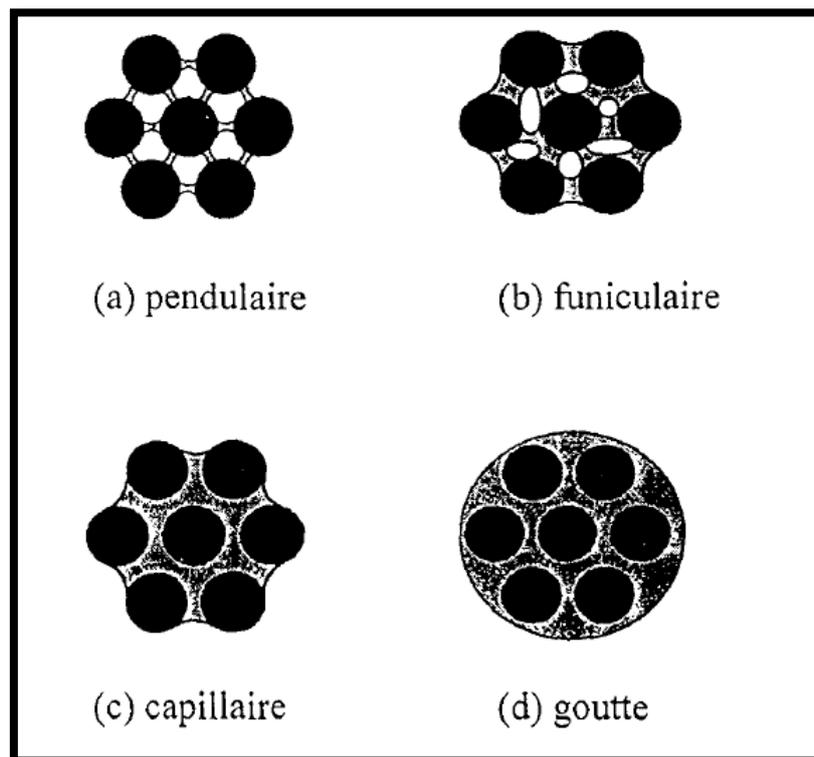


Figure 1 : Etats de la granulation humide [2].

Le mécanisme d'agglomération peut être considéré comme un changement graduel d'un état triphasique (gaz - liquide - solide) dans lequel la plupart des granules sont dans les états pendulaire et funiculaire, à un mélange biphasique (liquide - solide) dans lesquels les granules seront dans les états capillaire et de goutte.

Chacun des quatre états représente une augmentation progressive de la teneur en liquide, avec un changement correspondant dans les forces capillaires jusqu'à ce que l'état de goutte soit atteint.

Dans l'état de goutte seule la tension de surface maintient les gouttes ensemble il n'y a plus de forces internes **interfaciales**.

A basse teneur en liquide, l'eau forme des lentilles aux points de contact entre les particules : ceci définit l'état pendulaire (a). Dans cet état les particules sont maintenues entre elles par la tension superficielle à l'interface air - liquide - solide et par la pression hydrostatique de succion des ponts liquides.

Quand la teneur en eau augmente, les anneaux coalescent pour former un réseau continu de liquide dispersé avec de l'air. Cet état est l'état funiculaire (b).

Avec une augmentation de la teneur en liquide, l'état capillaire (c) est atteint : tous les pores du granule sont complètement remplis d'eau, et des ménisques concaves se développent à la surface des agglomérats.

L'état de goutte (d) apparaît quand le liquide entoure complètement le granule, donnant une phase externe de liquide et une phase interne solide. La force des gouttes dépend de la tension de surface de la phase liquide.

Un granule consiste initialement en des particules humides qui ont partiellement coalescé pour former des agglomérats lâches tenus entre eux par des liens pendulaires.

L'action malaxant du granulateur rapproche les particules de sorte que l'espace interne occupé par les pores est réduit et, si la teneur en liquide est suffisante les pores deviennent saturés.

On note α la fraction volumique de la porosité du granule occupée par de l'eau.

Les différents domaines sont déterminés par la teneur en eau dans les pores du granule.

$0 \leq \alpha \leq 0,25 \Rightarrow$ état pendulaire

$0,25 \leq \alpha \leq 0,8 \Rightarrow$ état funiculaire

$\alpha > 0,8 \Rightarrow$ état capillaire

Le tableau III résume les caractéristiques des granules au cours des différentes étapes de la granulation :

Tableau III : Caractéristiques des granulés à différentes étapes de la granulation [2].

Type d'agrégat	Caractéristiques
Pendulaire	Typiquement non sphérique, surface « sèche », douce, faible densité.
Funiculaire	Plus proche de la sphère, surface « sèche », ferme, plus dense que le pendulaire.
Capillaire	Tend vers le sphérique, surface normalement mouillée, dense, plastique.
Goutte	Densité et consistance maximales .

1.9. MECANISMES DE CROISSANCE DES GRANULES

Kapur [4] divise la granulation en trois étapes :

a). Nucléation : la nucléation est le départ de la granulation, les particules entre en contact et adhèrent grâce aux ponts liquides.

b). Transition : les nucléis croissent par deux mécanismes possibles : soit des particules seules peuvent rejoindre les nucléis par des ponts pendulaires, ou bien deux ou plusieurs nucléis peuvent s'associer. Les nucléis combinés seront remodelés par l'agitation du lit de poudre.

c). Croissance des sphères : une croissance plus poussée des granules conduit à de grands granules sphériques et la taille moyenne des particules du système augmente avec le temps. Si l'agitation est poursuivie, la coalescence des granules continue et produit un système surchargé inutilisable.

Les forces de séparation sont divisées en plusieurs classes :

- les forces élastiques,
- les forces dues à l'écoulement (pression, inertie),
- les forces dues aux frottements et aux collisions.

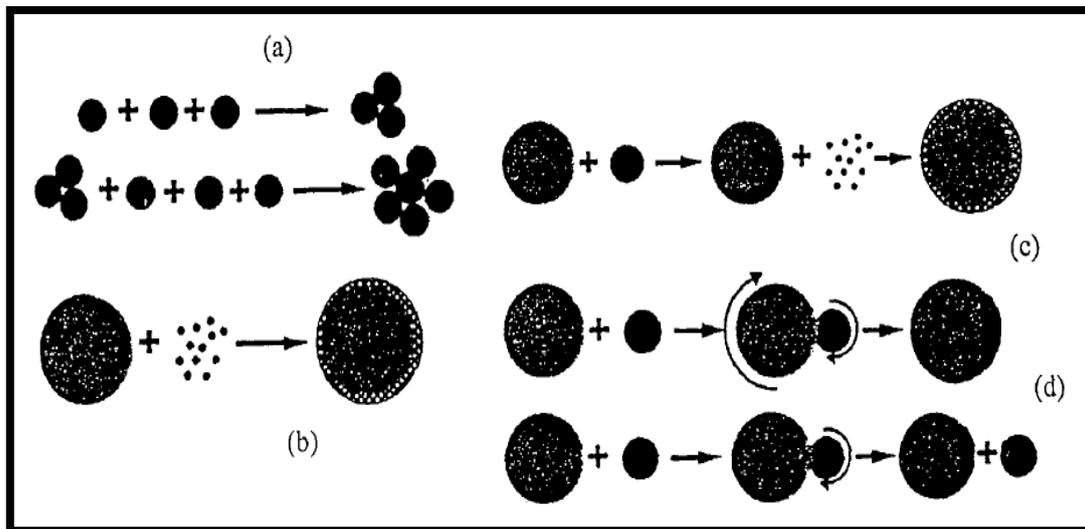


Figure 2 : Mécanismes de croissance des agglomérats [5].

Les phénomènes élémentaires ont été décrits par Sastry et al. (1977) [5].

En ce qui concerne les mécanismes d'agglomération, on distingue (figure 2) :

(a) : la nucléation qui est le rassemblement de particules isolées en un agrégat élémentaire.

(b) : l'effet boule de neige où les particules individuelles sont collectées par les agrégats existants.

(c) : le broyage avec enrobage. Ce mécanisme n'est pas très différent du précédent. Dans le cas de l'effet boule de neige, en l'absence de nucléation, le nombre des agrégats demeure constant alors qu'il diminue lors du mécanisme de broyage-enrobage. Ce mécanisme a également été **proposé**

dans le cas de granulation à sec de poudres fines lorsque les forces de Van der Waals sont prédominantes.

(d): la coalescence. Il s'agit de la "fusion" de deux particules. Ce mécanisme est généralement utilisé pour expliquer la nucléation. Il est important lorsque les granules sont plastiques, déformables ou onctueux. Mais il intervient également de façon aléatoire entre agrégats conduisant à des distributions de tailles extrêmement disparates.

(e): le transfert par abrasion. C'est un mécanisme mineur qui n'intervient guère que si les autres sont défaillants. Il s'agit du "piquage" lors d'un choc d'une certaine quantité de matière de l'une des particules par l'autre.

Les phénomènes réciproques de désagrégation sont :

- l'éclatement : l'agglomérat se désintègre en particules plus petites ou en granules élémentaires.
- le broyage : l'agglomérat donne deux agglomérats plus petits.
- l'attrition : l'agglomérat donne un agglomérat plus petit et des granules.
- l'abrasion : mécanisme partiel du mécanisme (e) d'agglomération.

1.10. MISE EN ŒUVRE DE LA GRANULATION HUMIDE

L'eau est le liant le plus couramment utilisé en granulation. Une granulation correcte n'est possible que pour une teneur en eau assez bien déterminée. On définit le taux d'humidité X_L rapport du volume d'eau au volume de solide. Elle est généralement de 59 à 73% pour les poudres faiblement dispersées en taille et de l'ordre de 40 à 55% pour les larges distributions [6].

En théorie, la quantité correcte d'eau doit être identique à la porosité de l'empilement. En pratique les quantités utilisées varient entre 90 et 110% de cette valeur par suite :

- d'un réajustement partiel de la porosité en fonction de la quantité d'eau
- de la pénétration dans les interstices de granule
- de l'intersection d'air (6 à 12% du volume vide) dans la porosité intra-granulaire.

Dans de nombreux cas, la vitesse de croissance croît exponentiellement avec la teneur en eau. En pratique un contrôle strict de la teneur en eau est nécessaire pour éviter les instabilités au voisinage de la teneur critique.

Si la quantité d'eau est trop faible, les granules sont trop petits et le système est dit conditionné par la granulation. Il suffit d'augmenter la quantité de liquide progressivement.

Si la quantité d'eau est trop forte, les granules sont trop gros et doivent être recyclés après le broyage.

Le système est dit conditionné par le bilan en eau. Le système est beaucoup plus difficile à contrôler [7].

CHAPITRE 2

TRAITEMENT DES EAUX COLOREES

2. 1. POLLUTION DES EAUX

La pollution de l'eau est due essentiellement aux activités humaines ainsi qu'aux phénomènes naturels. On distingue six catégories :

2.1.1. Pollution naturelle

L'origine naturelle implique un phénomène naturel tel que la pluie, lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol [8].

2.1. 2.Pollution domestique

Due principalement aux rejets domestiques (eaux vannes, eaux de lavage, huiles de vidange, matières fécales, etc.) [8].

2.1.3 Pollution urbaine

On trouve les excréments, les restes d'aliments, les déversements d'abattoirs, les déversements hospitaliers, les lessives, les détergents, les insecticides, les hydrocarbures, les déchets de la petite industrie et divers produits toxiques [8].

2.1.4. Pollution industrielle

Il s'agit de différents déchets provenant des industries diverses qui sont principalement installées au niveau du rivage à la fois pour se débarrasser des déchets directement et pour faire refroidir leurs machines (Industrie alimentaire, Industrie agricole, Tannerie et textile, Papeterie, Industrie physique, Industrie chimique, Industrie pétrochimie) [8].

2.1.5. Pollution agricole

Elle est due à l'agriculture, l'élevage, l'aquaculture et l'aviculture qui sont responsables du rejet de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines.

Ces contaminants comprennent à la fois des sédiments provenant de l'érosion des terres agricoles, des composés phosphorés ou azotés issus des déchets animaux et des engrais commerciaux, notamment des nitrates.

Il y a dans les sols, accumulation de métaux (cuivre, zinc) en provenance de l'alimentation des animaux d'élevage et des résidus d'antibiotiques utilisés contre les infections ou pour favoriser leur croissance. L'importance des rejets médicamenteux dans les eaux est mal connue **aujourd'hui**.



Figure 3 : Sources de la pollution des eaux naturelles [8].

2.2. COLORANTS

2.2.1. Définitions

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

-Chromophores : Ce sont des groupements chimiques insaturés covalents qui donnent lieu à une absorption dans le visible.

-Auxochromes : Ce sont des groupements saturés qui, lorsqu'ils sont liés à un chromophore, modifient la longueur d'onde λ max et l'intensité du maximum d'absorption.

Les groupes chromophores et auxochromes sont résumés dans le tableau IV suivant

Tableau IV : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [9-12].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo ($-\text{N}=\text{N}-$)	Amino ($-\text{NH}_2$)
Nitroso ($-\text{NO}$ ou $-\text{N}-\text{OH}$)	Méthylamino ($-\text{NHCH}_3$)
Carbonyle ($=\text{C}=\text{O}$)	Diméthylamino ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$)
Vinyl ($-\text{C}=\text{C}-$)	Hydroxyl ($-\text{HO}$)
Nitro ($-\text{NO}_2$ ou $=\text{NO}-\text{OH}$)	Alkoxy ($-\text{OR}$)
Sulfure ($>\text{C}=\text{S}$)	Groupes donneurs d'électrons

2.2.2. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon deux aspects [13] :

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

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

Le tableau V résume les classifications des colorants :

Tableau V : Classification des colorants [13].

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

➤ **VERT DE MALACHITE (VM)**

Le vert de malachite (ou vert d'aniline, ou vert de diamant B) est un produit chimique principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert. Le nom de « Vert de Malachite » provient du nom d'un carbonate minéral : la malachite [14].

Usage

Outre comme colorant, il a aussi été employé comme pesticide antiparasitaire, comme fongicide contre les infections fongiques de certains animaux et comme bactéricide pour le traitement d'infections bactériennes [15].

Risques sanitaires

En 1992 il a été démontré au Canada que ce produit présente un risque sanitaire significatif pour les humains qui ont mangé des poissons contenant du vert de Malachite et le composé a été répertorié en classe II [16].

Cela a été confirmé en 2002 par des études officielles réalisées en Suisse (Service de protection de la consommation à **Genève**) [17].

Il s'est avéré que la molécule était toxique pour les cellules humaines et qu'il existait une possibilité qu'elle soit la cause de la formation de tumeurs du foie. Cependant, en raison de sa facilité de préparation et du faible coût de sa synthèse, il est encore employé dans certains pays (asiatiques, particulièrement) avec des lois moins restrictives ne concernant pas l'aquaculture.

Synthèse du vert de malachite

L'addition d'un réactif de Grignard (ici le chlorure de phénylmagnésium C_6H_5MgCl) sur la cétone de Michler (ou 4,4'-bis (diméthylamino)-benzophénone (Me_2NPH)₂CO) conduit à l'obtention d'un alcoolate tertiaire intermédiaire:

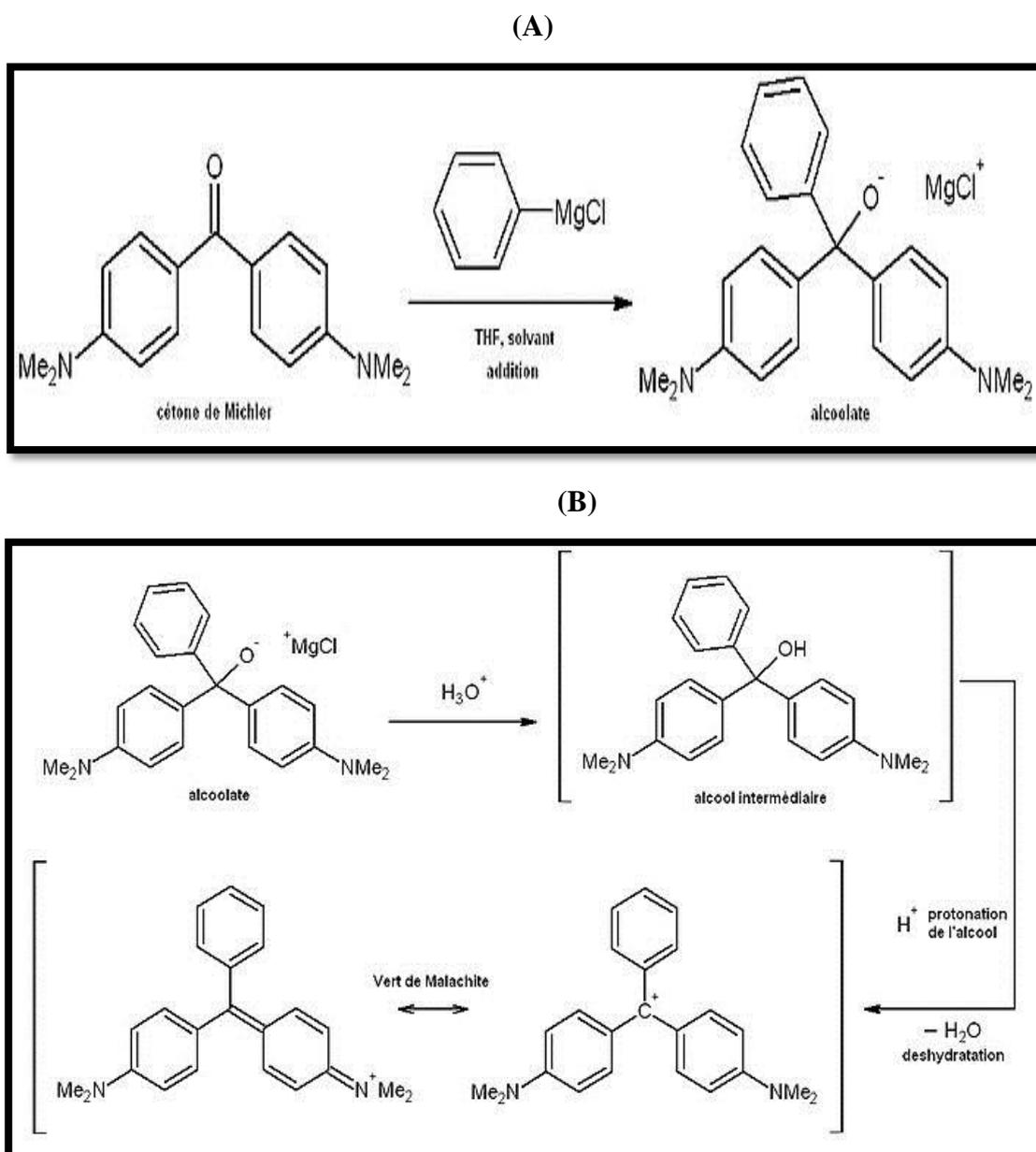


Figure 4 : Formation d'un alcoolate tertiaire intermédiaire (A) Synthèse de vert de malachite (B) [18].

Dans un second temps, une hydrolyse en milieu acide fort (HCl 1N) conduit à l'alcool tertiaire intermédiaire. Ce dernier se déshydrate spontanément au sein du mélange réactionnel formant le carbocation stable, soluble dans de l'eau. Le vert de Malachite est stabilisé par mésomérie [18].

La structure moléculaire de vert de Malachite est présentée sur la figure 5 :

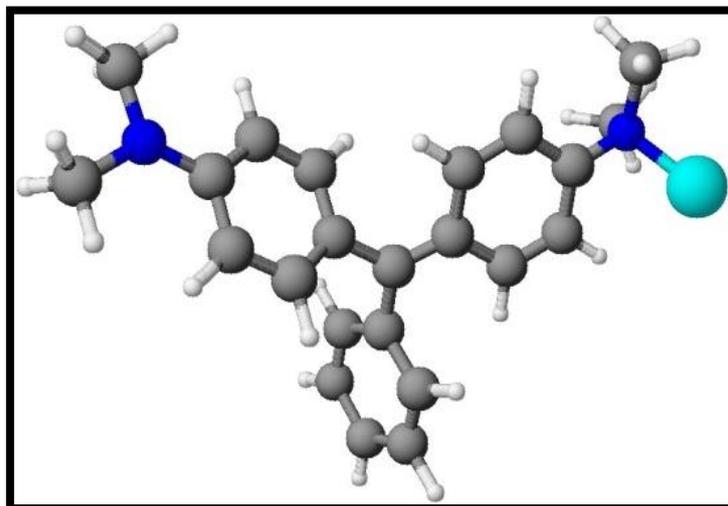


Figure5 : Structure moléculaire de vert de Malachite[14].

➤ **RHODAMINE B (Rh B)**

La Rhodamine B, le composé modèle de cette étude, est un colorant basique de la classe des xanthènes. Elle se présente sous forme de cristaux d'un vert sombre.

Synthèse de Rhodamine B

La Rhodamine B est largement utilisée comme colorant dans l'industrie textile et alimentaire, et comme traceur fluorescent dans l'eau pour déterminer la vitesse et la direction des écoulements des rivières souterraines [19].

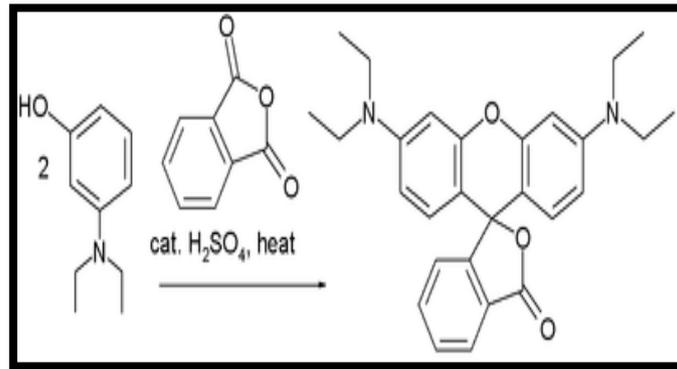
La Rhodamine B est un colorant nocif. En cas d'ingestion, elle peut causer une irritation pour les voies respiratoires et la peau [20,21]. Elle peut aussi provoquer des lésions oculaires graves en cas de contact avec les yeux [21].

En outre, elle est potentiellement génotoxique et neurotoxique et [22,23]. Les effets mutagènes de la Rhodamine B sur les animaux, les bactéries et les insectes sont bien établis [21].

Des expériences faites sur des animaux de laboratoire ont montré que la Rhodamine B peut provoquer des effets reproductifs et tumoraux [21].

La synthèse (A) et la structure moléculaire de la Rhodamine B (B) est présentée sur la **figure 6**.

(A)



(B)

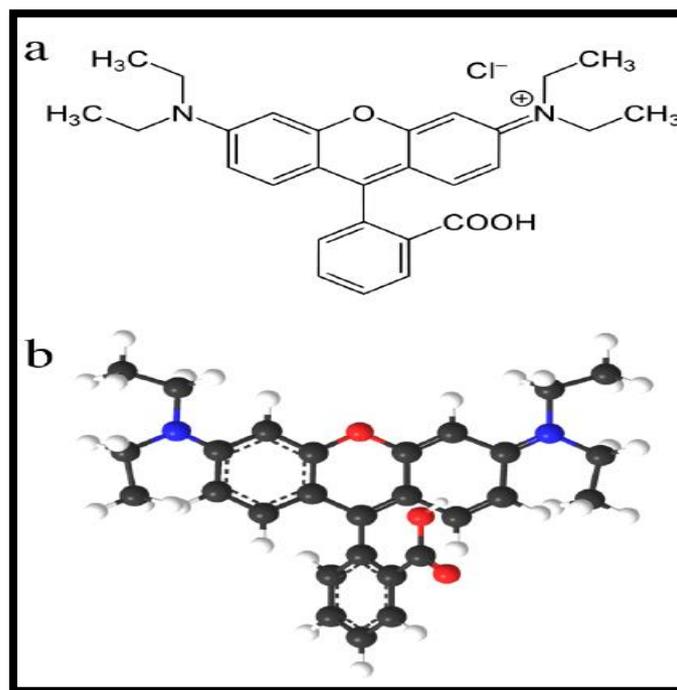


Figure 6: Synthèse (A) et la structure moléculaire de la Rhodamine (B) [19].

2.2.3. Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [24] :

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

2.2.4. Conséquences de la pollution de l'industrie textile

a). Eutrophisation

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

b). Sous-oxygénation

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan [25] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

c). Couleur, turbidité, odeur

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales [26] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g.L⁻¹. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

Les dangers à long terme sont :

a). Persistance: Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [27].

Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique:

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant,
- Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

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

c). **Cancer** : Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [28]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [29], leuco-dérivé pour les triphénylméthanés [30].

d). **Sous-produits de chloration (SPC)** : Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des Trihalométhanes (THM) [31] pouvant atteindre plusieurs centaines de mg. L⁻¹. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [32,33].

2.2.5. Méthodes de traitement des effluents textiles

2.2.5.1. Méthodes physiques de traitement

a). Filtration sur membrane

L'effluent passe à travers une membrane semi- perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques.

Parmi les quatre types de procédés, la nano-filtration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais l'osmose inverse reste la plus répandue [34].

Ces procédés limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants en capitaux et le retraitement du concentré est jusqu'à six fois plus cher que celui de l'effluent originel [35].

b). Adsorption sur charbon actif

Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide.

Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les cationiques, colorants à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [36].

2.2.5.2. Méthodes physico- chimiques de traitement des textiles

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

Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [37,38].

2.2.5.3. Méthodes chimiques de traitement des textiles

a). Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour :

- le traitement des organiques dangereux présents en faibles concentrations ;
- le prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante ;
- le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation- en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [39].

2.2.5.4. Méthodes biologiques de traitement

Les procédés biologiques se divisent en deux catégories:

a). Traitement aérobie

Les polluants sont décomposés dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue activée par des bactéries aérobies et d'autres microorganismes dans des boues qui sédimentées.

Dans le cas idéal, les polluants organiques sont oxydés jusqu'au dioxyde de carbone. Après épuration la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur ; une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

b). Traitement anaérobie

À l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. C'est un procédé efficace pour le traitement de déchets très chargés en matières organiques et le méthane formé peut être utilisé comme énergie de chauffage. Les conditions de réduction dans la digestion anaérobie sont adaptées à la décoloration des colorants azoïques par clivage de la liaison azo entraînant une destruction subséquente du groupe chromophore, mais une minéralisation complète est impossible dans ce type de procédé.

2.2.6. Elimination des colorants textiles par les Argiles

2.2.6.1. Argiles

En général, le terme argile se réfère à des composés naturels, qui sont sous forme de minéraux en grains de faible taille ($<2\mu\text{m}$), des poudres essentiellement, possédant des propriétés plastiques quand ils contiennent suffisamment d'eau, ou au contraire devenant durs lorsqu'ils sont séchés. Les argiles, d'une structure feuilletée d'aluminosilicate, sont souvent assimilées aux composés phyllosilicates (Bailey, 1980) [40]. En tant que la matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des **surfaces**

spécifiques qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [41].

En Algérie, les réserves de bentonite comptent parmi les plus importantes dans le monde. Elles se trouvent dans l'Oranie (Ouest algérien). On relève en particulier, la carrière de Roussel (Maghnia), dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et celles de M'zila (Mostaganem) avec des réserves de deux millions de tonnes [42]. Cependant, on est appelé à revaloriser au mieux cette importante ressource par traitement physico-chimique en vue d'élargir son domaine d'utilisation notamment celle de la catalyse.

2.2.6.2. Smectites

La cellule de base des minéraux argileux est appelée cristallite. Dans le cas des smectites, elles sont constituées d'un feuillet et d'un interfeuillet appelé aussi espace interfoliaire. Chaque feuillet est lui-même formé de la superposition de deux ou trois couches cristallisées. L'interfeuillet est constitué de fluide (d'eau) assurant une liaison électrochimique entre les feuillets. Il existe différents types de liaisons interfeuillets, liées notamment à des phénomènes de substitutions isomorphiques à la surface des cristallites [43].

La cristallite (ou unité structurale) est composé d'un feuillet et d'un interfeuillet. Un feuillet est formé de deux ou trois couches. Il existe deux types de couches :

a. Couche tétraédrique

Elle est formée de tétraèdre Si^{4+} entouré de quatre anions O^{2-} aux sommets d'un tétraèdre. Les tétraèdres se combinent entre eux pour former des couches planes dites couches tétraédriques. Son épaisseur est $4,6\text{\AA}$ et son bilan des charges est -1 (Figure 7) [43].

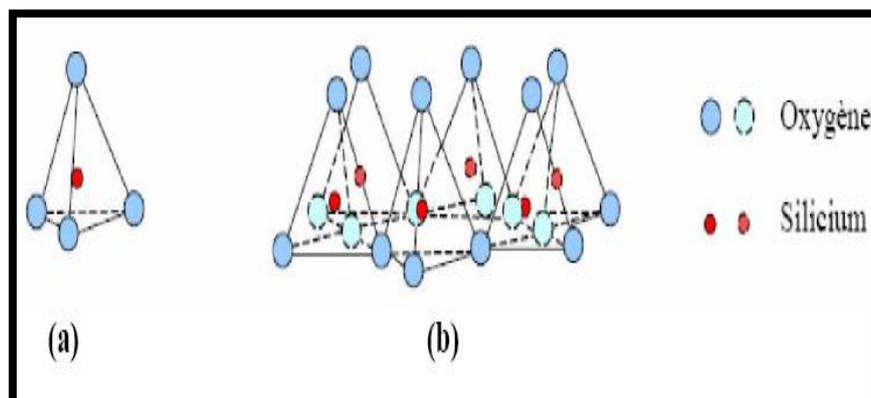


Figure 7 :a) Unité tétraédrique à cœur de silicium ; b) Schéma d'une couche de tétraèdre avec arrangement hexagonal [43].

b. Couche octaédrique

Elle est constituée par les ions Al^{3+} ou Mg^{2+} entourés de six groupes hydroxyle OH^- . Les octaèdres se combinent entre eux pour former des couches planes dites couches octaédriques. Son épaisseur est $5,05\text{\AA}$ et son bilan des charges $+1$ (Figure 8) [43].

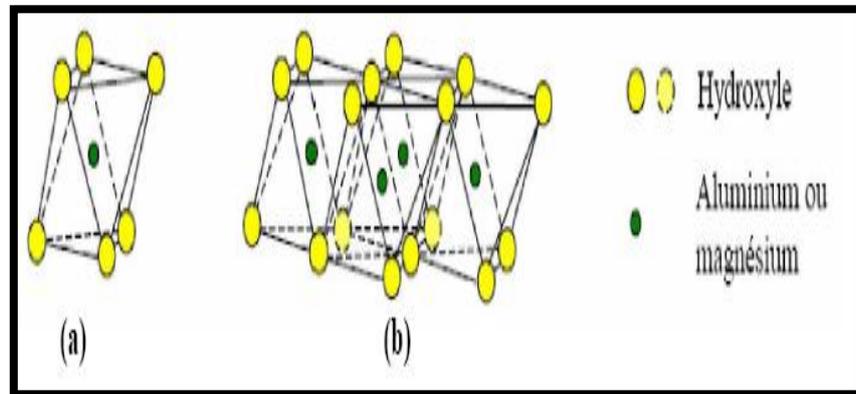


Figure 8: a) Unité octaédrique b) Structure en couche à base d'octaèdre de Brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou de Gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ [43].

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes :

- a). **Minéraux à 7 Å**: Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å [44].
- b). **Minéraux à 10 Å**: Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å [44].
- c). **Minéraux à 14 Å**: Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires. Son épaisseur est d'environ 14 Å [44].
- d). **Minéraux interstratifiés**: L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus [44].

2.2.6.3. Montmorillonite

Les montmorillonites sont des minéraux naturels du type aluminosilicate de structure 2 :1 ou T-O-T dioctaédrique à deux dimensions (phylliteux) .Ces structures sont formées par des feuillets du type mica, qui sont constitués par des couches d'unités structurales de silicate (SiO_4), de coordination tétraédrique très stable, qui forment des couches à deux dimensions, et qui, encadrant une couche d'aluminium de coordination octaédrique, forment aussi des structures à deux dimensions (Figure 9) [45] .

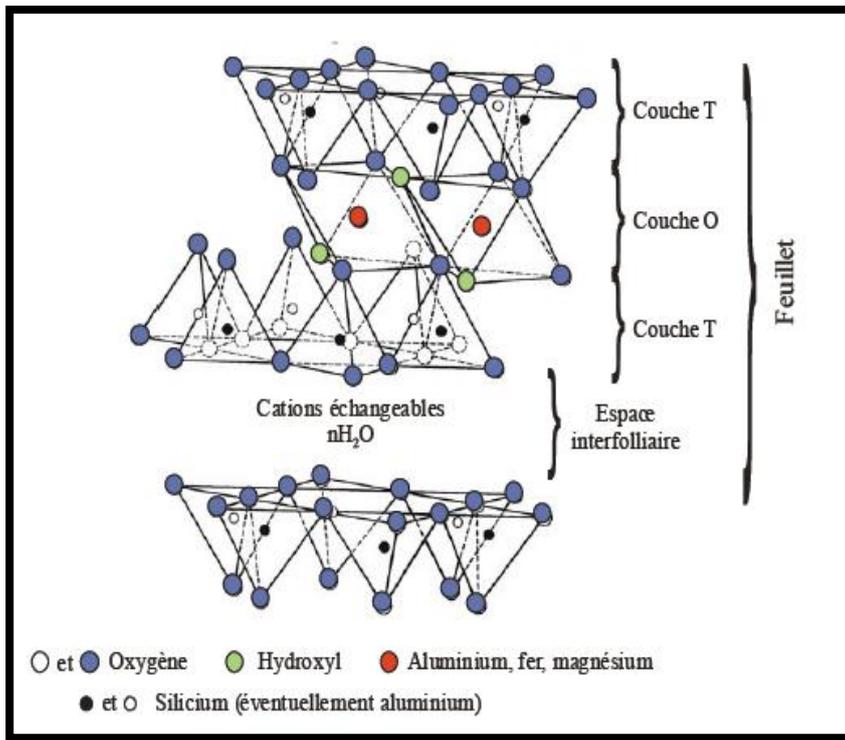


Figure 9 : Présentation schématique de la structure d'une Montmorillonite [46].

La structure T-O-T présente un degré de distorsion et de tension du réseau résultant de la différence de taille des unités octaédriques généralement plus petites que les unités tétraédriques [45].

La figure 10 représente l'assemblage de la structure modèle de ces types de feuillets. La substitution « isomorphe » des cations de haute valence par des cations de plus basse valence, soit Si^{4+} par Al^{3+} dans la configuration du tétraèdre, ou dans la plupart des cas, Al^{3+} par Mg^{2+} dans la configuration octaédrique, lui confère une charge nette négative dans la position tétraédrique [45].

D'une manière générale, la montmorillonite est structurée à différents niveaux d'échelle. La figure 10 schématise les différentes unités structurales :

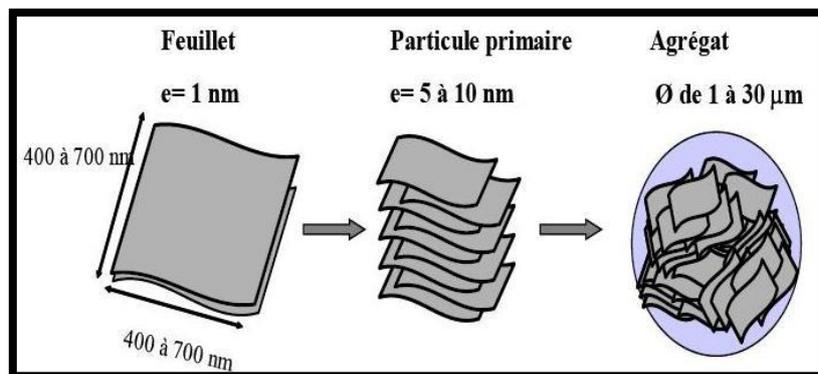


Figure 10 : Structure cristalline de la montmorillonite [47].

a). **Le feuillet** : Chaque feuillet élémentaire est composé d'une couche d'octaèdre d'alumine, entourée de deux couches de tétraèdres de silice. Ses dimensions latérales peuvent varier de 100 à 1000 nm [48].

b). **La particule primaire** : elle est constituée de 5 à 10 feuillets emplies. Elle fait 5 à 10 nm d'épaisseur [49]. La distance interfeuillet, en diffraction des rayons X, donne lieu à un pic d_{001} .

c). **L'agrégat** : l'agrégat est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Elle a une taille qui varie de 1 à 30 μm [48].

2.2.6.4. Argiles modifiées

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leur feuillets des cations organiques ou inorganiques, simple ou mixte dans le but d'obtenir des matériaux microporeux a structure rigide et avec un grand espacement interfoliaire [50].

Différents types de complexes argileux peuvent se former par pontage et ce selon la nature chimique du cation utilisé, on distingue [50]:

a). Famille des complexes organo-argileux

C'est le cas des bentonites modifiées (intercalées) par des ions organiques, tels que les ions tétraalkylammonium, alkylimidazolium et tétraalkylphosphonium, issue de liquides ioniques qui sont des sels organiques dont les température de fusion sont inférieure à 100 °C [50].

Les complexes organo-argileux possèdent un caractère hydrophobe et organophile et peuvent être utilisés dans la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques tels que les phénols, pesticides, et les colorants [50].

b). Famille des complexes inorgano-Argileux

Ce sont des argiles pontées mixtes, comme c'est le cas des montmorillonites intercalées par des polycations d'aluminium et modifiées encore par co-adsorption d'un métalkylammonium ou un autre tensio-actif cationiques [50]. Plusieurs structures ont été proposées dans la littérature scientifique.

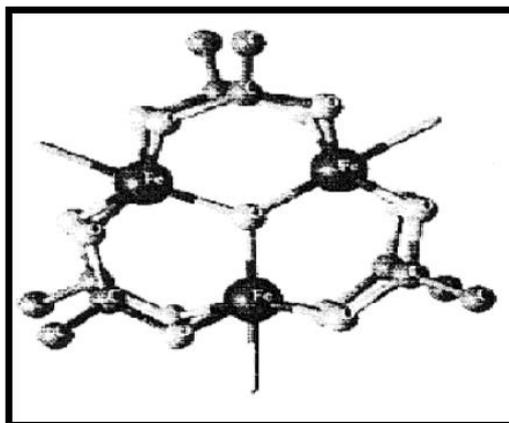


Figure 11 :Schéma d'une espèce intercalaire de **fer**[50].

c). Famille des complexes inorgano-argileux

Les complexes inorgano-argileux sont des argiles à piliers d'oxyde métalliques qui possèdent des propriétés adsorptives et catalytiques exceptionnelles [50].

2.2.6.5. Argiles pontées au Fer

Les argiles pontées au fer et les structures des polycations de fer sont mal connues à cause de la non-disponibilité des techniques pointues. En effet, même avec des techniques d'analyse comme la spectroscopie Mössbauer, on n'arrive toujours pas à identifier avec exactitude les espèces polycationiques. Au début, une montmorillonite pontée à l'oxyde de fer fut préparée en utilisant de l'acétate de fer comme cation du pontage, qui était partiellement hydrolysé dans des solutions aqueuses et changé avec les cations interfoliaires de la montmorillonite. Il est intéressant de noter que les piliers d'oxyde de fer sont stables au-dessus de 500 °C.

2.2.6.7. Elimination des colorants par les argiles

a). Les sépiolites

Özcan et al. ont réalisé une étude cinétique et thermodynamique sur l'adsorption d'un colorant acide (Bleu 193) dans une solution aqueuse par une sépiolite naturelle [51], et par une sépiolite modifiée par un sel d'ammonium [52]. Les mêmes chercheurs (2004) ont étudié dans un autre travail, l'adsorption des colorants acides par la sépiolite naturelle [53].

b). Les zéolites

Armagan et al. En (2003) ont étudié l'adsorption de colorants réactifs par des zéolites naturelles et modifiées [54].

De leur part, Armagan et al. (2004) ont établi les équilibres d'adsorption de colorants réactifs sur des zéolites [55].

Dans une autre étude, Benkli et al. (2005) ont préparé une zéolite modifiée par un sel organique pour l'appliquer dans l'adsorption de colorants réactifs [56]. Dans un autre travail, Wang et al. (2006) ont utilisé une zéolite MCM-22 pour l'adsorption d'un colorant basique en solution aqueuse [57].

c). Les montmorillonites

Wang et al. (2004) ont étudié l'adsorption de colorants basiques sur la montmorillonite naturelle [58].

De son côté, Wibulswas (2004) a étudié l'adsorption du bleu de méthylène sur une montmorillonite modifiée par un sel d'ammonium [59].

Dans une autre étude, Polubesova et al. (2004) ont étudié l'adsorption de l'alizarinate par une montmorillonite sodique [60].

d). Les smectites

Ogawa et al. (1996) ont étudié l'adsorption d'un colorant cyanine cationique par une smectite [61]. De leur part, Czimerová et al. (2004) ont étudié l'adsorption du bleu deméthylène sur une smectite [62].

Autres chercheurs ont montré que l'adsorption du violet cristallisé et du vert de malachite sur la Kaolinite est plus importante avec l'augmentation de la température. Par contre l'adsorption du bleu de Méthylène sur l'illite est pratiquement indépendante de la température [63].

Dans un autre travail, Bikov et al. ont montré que le bleu du méthylène s'adsorbent mieux que le "rouge Congo" sur des argiles Ukraine. Ils ont montré que l'adsorption des deux colorants augmente selon le type de l'argile utilisée : kaolinite, terre décolorante ou bentonite [64].

e). Les bentonites

Ozcan et al. ont étudié l'adsorption d'un colorant acide (Bleu 193) par une bentonite sodifiée [64], des bentonites modifiées organiquement par intercalation des sels d'ammonium [57].

De leurs côtés, Baskaralingam et al. [65] ont étudié l'adsorption de plusieurs colorants acides sur des bentonites modifiées par des sels d'ammonium. Dans un autre travail, Hu et al. [67] ont étudié l'adsorption d'un colorant basique (rouge) sur une bentonite naturelle [66].

De leurs côtés, Al-Asheh et al. (2003) ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène dans une solution aqueuse par une bentonite naturelle et une bentonite active à l'acide fort [67].

Dans d'autres études, Obretenov et al. [68] ont étudié l'adsorption du jaune chromé, du bleuchromé et le rouge chromé sur des bentonites activées par des acides forts à différentes températures et ont montré que la température optimale de l'activation pour avoir les meilleurs rendements d'adsorption est de 150 °C.

De leur côté, Kacha et al. [68] ont montré que l'adsorption des colorants suivants : vert Nylomine, jaune Supranol et rouge Foron sur la bentonite de Maghnia est favorisée dans un milieu acide.

Dans un autre travail, Zouighir [63] a montré que la bentonite de Maghnia peut éliminer efficacement quelques colorants comme (le noir de B.T.N.U, le violet Cibacete et le rosesulfacide) des eaux résiduaires issues de l'usine de teinture de l'unité SOITEX de Boufarik.

D'autres chercheurs ont montré que l'adsorption du bleu de méthylène diminue avec l'augmentation de valence du cation d'échange de la montmorillonite [69].

Dans une autre étude, Rahal et al. [69] ont pu quantifier les capacités d'adsorption obtenues sur la bentonite de Maghnia du bleu de méthylène (49,8 mg.g⁻¹), de l'Ecarlate Solophynil (4,8 mg.g⁻¹), du jaune Kayarus (39,6 mg.g⁻¹) et du bleu Astrazon (39,6 mg.g⁻¹).

Dans l'industrie textile, les colorants acides et réactifs sont les plus utilisés. Ces types de colorants sont des composés anioniques (chargés négativement), très solubles dans l'eau et qui possèdent des groupements réactifs capables de former des liaisons covalentes avec les fibres textiles [70].

Dû au fait que les colorants anioniques sont chargés négativement, la surface des argiles naturelles doit être modifiée par un surfactant cationique pour avoir une bonne adsorption de ces colorants.

Par un simple échange d'ion, les cations inorganiques dans l'espace interfeuillet de la bentonite pourraient être échangés par le cation du surfactant organique.

L'introduction du cation organique change la surface de l'argile et lui donne un caractère hydrophobe et organophile. En conséquence, la capacité d'adsorption de l'argile modifiée augmente considérablement, ce qui permet son utilisation dans l'adsorption de colorants réactifs [64, 71, 72].

2.3. ADSORPTION

2.3.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide (gaz/liquide) vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe est appelée adsorbat. Le solide, qui est le siège de l'adsorption s'appelle adsorbant [73].

2.3.2. Types d'adsorption

Selon la nature de la liaison adsorbat- adsorbant, on distingue deux types d'adsorption :

- Adsorption physique (physisorption)
- Adsorption chimique (chimisorption)

a). Adsorption physique :

Elle est dite physisorption. C'est un phénomène réversible résultant de l'existence des forces d'attractions électrostatique de type "Van der Waals". L'énergie mise en jeu dans ce cas est faible. Elle est de l'ordre de 2 à 10 kcal.mol⁻¹ [73,74]. Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température [73].

b). Adsorption chimique :

L'adsorption chimique ou chimisorption est un phénomène irréversible dû à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées. Ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons **chimiques**

covalentes de l'ordre de 20 à 80 kcal.mol⁻¹ [73,74]. La comparaison des deux types d'adsorption pourrait être appréciée à partir du tableau VI.

Tableau VI : Différences entre l'adsorption physique et chimique [74].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
L'énergie d'adsorption	5 à 10 kcal.mol ⁻¹	20 à 100 kcal.mol ⁻¹
La température de processus	Inferieur à la température d'équilibre	Elevée
La nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Plus ou moins parfait	Difficiles
L'énergie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente
L'état de surface	Formation de multicouche	Formation de monocouche

2.3.3. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après [75] :

a). La surface spécifique

Elle est définie comme étant sa surface par unité de masse (exprimée en m.g⁻¹), La quantité de substance adsorbée augmente avec l'accroissement de la surface adsorbant. Pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible.

b).La nature d'adsorbant

Tout solide peut être considéré comme adsorbant potentiel, mais la capacité d'un adsorbant varie d'un adsorbant à un autre.

c).Le pH

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides.

d).La polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire.

e).La température

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de la plus l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures.

f).La porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux.

2.3.4. Nature de l'adsorbat

D'après la règle de LUNDENIUS : "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée". Pour qu'une molécule soit adsorbée, il faut d'abord rompre le lien avec le solvant [76].

Tableau VII : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels [77]

Adsorbant	Surface BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Volume des micropores ($\text{cm}^3.100\text{g}^{-1}$)	Diamètre des micropores (A°)
Charbon actif	300-500	50-60	10-30
Alumine activée	250-350	20-35	10-80
Silica gel	700-850	40-50	22-26
Zéolites 3 A° (K)	500-600	28	03
Zéolites X ou Y(Ba)	500-600	30	10

2.3.5. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure 12 représente un matériau avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

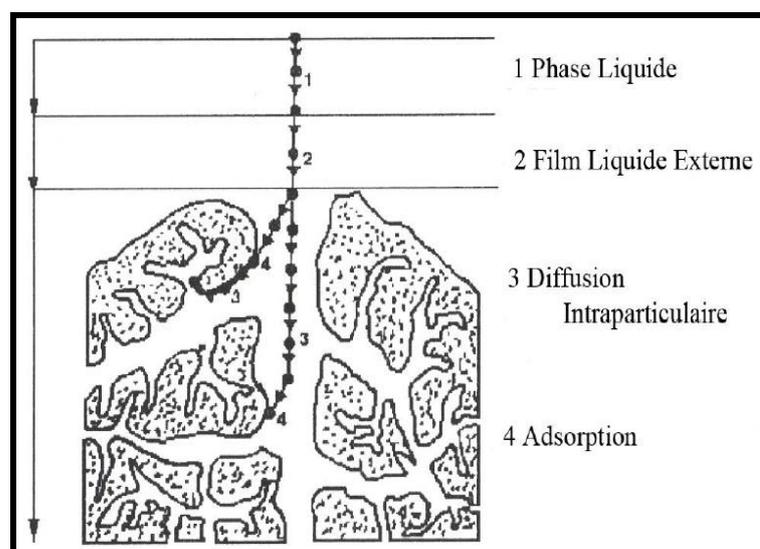


Figure 12: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [72].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

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

2.3.6. Cinétique de l'adsorption liquide/solide

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption.

a). Calcul des quantités adsorbées

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en (μ moles, μ g ou mg) de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$(C_0 - C_e) \cdot V \quad \dots\dots(Eq.01)$$
$$q = \frac{\quad}{m}$$

Avec :

q : la quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg.g^{-1}) ;

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

C_e : la concentration à l'équilibre (mg.L^{-1}) ;

V : le volume de l'adsorbant (L) ;

m : la masse de l'adsorbant (g) ;

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe présentant l'évolution de (q) en fonction de (C_e).

b). Cinétique d'adsorption

Pour étudier la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation (q_t) en fonction du **temps**.

-Pour le premier ordre, la constante de vitesse d'adsorption (K_V) est donnée par la relation suivante :

$$\boxed{\text{Log}(q_e - q_t) = -K_V \cdot t / 2.3} \dots\dots(\text{Eq.02})$$

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

$$\boxed{\frac{t}{q_t} = \frac{K' \cdot q_e^2}{2} + \frac{t}{q_e}} \dots\dots(\text{Eq.03})$$

Avec

q_e : la quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

q_t : la quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

K_V : la constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}) ;

K' : la constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre ($\text{g} \cdot \text{min} \cdot \text{mg}^{-1}$) ;

t : le temps de contact (min) ;

c). Thermodynamique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique, soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption (ΔH) est donnée par la relation de Van Thoff :

$$\boxed{\log K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}} \dots\dots(\text{Eq.04})$$

Avec :

$$K_c = C_e / (C_0 - C_e)$$

K_c : la constante d'équilibre ;

ΔH : la variation de l'Enthalpie ($\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;

ΔS : la variation de l'Entropie ($\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) ;

C_0 : la concentration initiale de l'adsorbât ;

C_e : la concentration à l'équilibre de l'adsorbât ;

T : la température absolue (**K**) ;

d). Modèle de diffusion intra-particulaire

Lorsque l'adsorption n'est pas limitée par la réaction entre soluté et site actif mais par la diffusion du soluté à l'intérieur du matériau, Weber et al. [78] ont montré que la quantité adsorbée du soluté varie en fonction de la racine carrée de selon la relation suivante :

$$Q_t = K_d C_e^{1/2} \dots\dots (Eq.05)$$

Où :

k_d est la constante de diffusion. Elle dépend du coefficient de diffusion de l'espèce considérée, Ainsi que de la largeur des pores empruntés à l'intérieur du matériau adsorbant.

2.3.7. Isothermes d'adsorption

Ce sont des courbes représentant la quantité d'adsorbant retenue par unité de masse ou de volume d'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbant à l'équilibre. L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbant-adsorbant étudié.

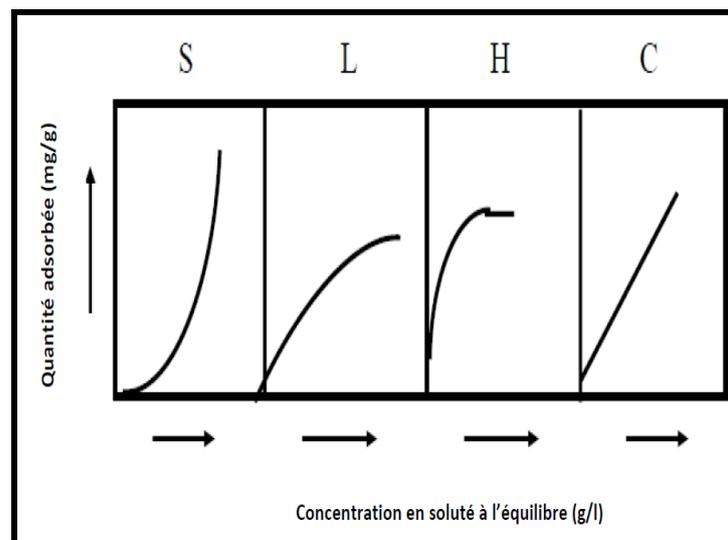


Figure 13 : Classification des isothermes d'adsorption selon Gilles et al. (1960).

L'allure de l'isotherme varie selon le couple adsorbant - adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption ont été classées par Gilles et al. [79].] en quatre types principaux (Figure 13) :

a).Les isothermes de Types S s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement.

b).Les isothermes de Type L (dites de Langmuir) se rencontrent dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules de l'adsorbant sont **orientées à plat**.

c).**Les isothermes de Type H** (haute affinité) s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté indiquant une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant.

d).**Les isothermes de Type C** s'observent lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant [80,81].

2.3.8. Modélisation des isothermes d'adsorption

Modèle de Langmuir

Langmuir [82] propose le modèle suivant :

$$\boxed{\frac{Q}{Q_m} = \frac{K C_e}{1 + K C_e}} \dots\dots (Eq.06)$$

La linéarisation de l'équation de Langmuir selon Scatchard donne :

$$\boxed{\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{K \cdot Q_m} * \frac{1}{C_e}} \dots\dots (Eq.07)$$

En portant 1/Q en fonction de 1/Ce on obtient une droite de pente 1/K*Qm et d'ordonnée à l'origine 1/Qm, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Qm et K.

La "favorabilité" de l'isotherme est vérifiée par le paramètre adimensionnel RL de Hall et qui se présente sous la forme suivante :

$$\boxed{R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0}} \dots\dots (Eq.08)$$

b : la constante de Langmuir (l.mg⁻¹) ;

C₀ : la concentration initiale (mg.L⁻¹) ;

Lorsque RL est compris entre 0 et 1 :

L'isotherme est favorable ;

Elle est linéaire lorsque RL = 1 ;

Elle est défavorable pour RL > 1 ;

Elle est irréversible si **RL = 0** ;

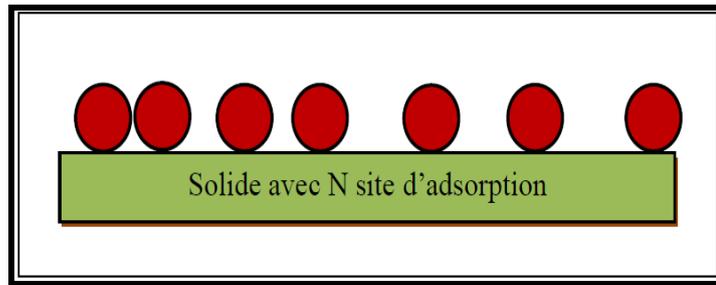


Figure 14 : Modèle d'adsorption de Langmuir.

Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles. Elle se présente sous la forme [83] :

$$Q = K_f C_e^{1/n_f} \dots \dots \dots \text{(Eq.09)}$$

Avec :

Q: la quantité adsorbée par gramme du solide ;

C_e: la concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption ;

K_f et 1/n_f: les constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\text{Ln } Q = \text{Ln } K_f + 1/n_f \text{ Ln } C_e \dots \dots \dots \text{(Eq.10)}$$

En traçant **Ln Q** en fonction de **Ln C_e**, on obtient une droite de pente **1/n_f** et d'ordonnée à l'origine **Ln K_f**.

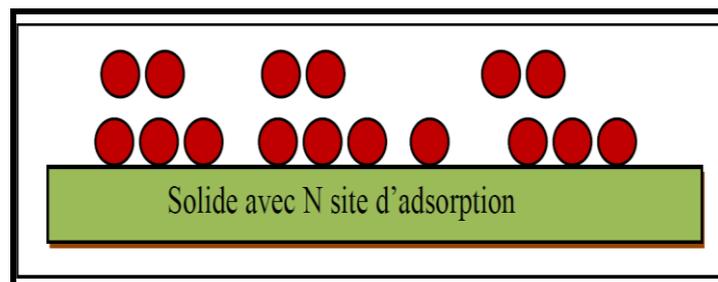


Figure 15 : Modèle d'adsorption de multicouche.

Isotherme linéaire (de NERNST) : dans le cas d'un équilibre existant entre

La concentration d'un soluté dans l'eau et la concentration en soluté sorbée sur les particules solides l'isotherme d'adsorption de la concentration de soluté fixé sur les particules (Q_{ads}) est une fonction linéaire de la concentration en soluté présent dans l'eau (C_e). Cet isotherme est décrit par la relation suivante [84] :

$$Q_{ads} = K \cdot C_e \dots \dots (Eq.11)$$

K présente le coefficient de partage entre la concentration adsorbée sur les particules et celle restée en solution.

2.3.9. Domaine d'application de l'adsorption

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace à l'industrie. Parmi les applications industrielles diverses, on cite :

1. La décoloration des jus sucrés ;
2. La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales ;
3. Le traitement des eaux : généralement en utilisant du charbon actif pour le traitement des eaux et la purification des jus sucrés ;
4. Le séchage, purification et désodorisation des gaz;
5. Le raffinage des produits pétroliers;
6. La catalyse de contact ;
7. La déshumidification et la désodorisation de l'air ;
8. La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation;

2.3.10. L'adsorption dynamique et l'adsorption compétitive

2.3.10.1. Adsorption dynamique dans un adsorbent

Les procédés d'adsorption mettent en œuvre des adsorbents dans lesquels le fluide à traiter est en contact avec des adsorbants. Une bonne compréhension des comportements dynamiques de ces adsorbents est capitale pour la conception et l'optimisation des procédés d'adsorption [85].

2.3.10.2. Adsorption compétitive [86]

Les dérivations précédentes supposent qu'il n'y a qu'une seule espèce A, adsorbée sur la surface. Cette section [87] considère le cas quand il y a deux adsorbats distincts présents dans le système. Considère deux espèces A et B qui sont en concurrence pour les mêmes sites d'adsorption. Les hypothèses suivantes sont appliquées **ici** :

2. Chaque site peut contenir au plus une molécule de A ou une molécule de B, mais pas les deux.

3. Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées sur des sites adjacents. Comme dérivé en utilisant des considérations cinétiques, les constantes d'équilibre pour les deux A et B sont donnés par :

$$\frac{[A_{ad}]}{p_A [S]} = K_{eq}^A \dots\dots (Eq.12)$$

et

$$\frac{[B_{ad}]}{p_B [S]} = K_{eq}^B \dots\dots (Eq.13)$$

Figurée solide du site indique que la concentration des sites totaux $[S_0]$ est égale à la somme des sites gratuits, sites occupés par A et sites occupés par B :

$$[S_0] = [S] + [A_{ad}] + [B_{ad}] \dots\dots (Eq.14)$$

Les équations d'équilibre et la réorganisation de la même manière que nous avons fait pour l'adsorption d'une seule espèce, nous obtenons des expressions similaires pour les deux (θ_A) et (θ_B)

$$\theta_A = \frac{K_{eq}^A p_A}{1 + K_{eq}^A p_A + K_{eq}^B p_B} \dots\dots (Eq.15)$$

$$\theta_B = \frac{K_{eq}^B p_B}{1 + K_{eq}^A p_A + K_{eq}^B p_B} \dots\dots (Eq.16)$$

CHAPITRE 3

MATERIELS ET METHODES

Ce chapitre expose la nature et les propriétés des matériaux et des réactifs utilisés, la procédure et le protocole expérimental concernant les capacités d'adsorption du colorant vert de malachite sur des grains adsorbants en présence d'un autre colorant le Rhodamine B.

3.1. PREPARATION DES GRAINS

3.1.1. Purification de la bentonite brute et préparation de la montmorillonite sodique

La bentonite brute utilisée, est extraite du gisement de Roussel de Maghnia. Dans le but d'éliminer les impuretés (Quartz, Calcite) de la bentonite brute et de la rendre homoionique sodique (Mt-Na), nous avons procédé à une purification qui est réalisée selon la procédure décrite antérieurement par Bouras et al. [88, 89] :

Une masse de 500g de bentonite brute est dispersée dans 5L d'eau distillée puis soumise à une agitation pendant 8h jusqu'à l'homogénéisation complète de la suspension. Après une décantation prolongée de 8h, l'eau surnageante est évacuée et est remplacée par une solution de chlorure de sodium (1N). Cette opération est répétée 5 fois, sous agitation de 4h afin de rendre la bentonite homoionique sodique qu'on symbolise par Mt-Na [88,89]. Cette étape est suivie par plusieurs lavages successifs avec de l'eau distillée pour éliminer l'excès de chlorure dans la suspension. Chaque lavage s'effectue après une agitation de 4h et une décantation de 24h [41].

Après les opérations de lavage, la suspension montmorillonite (Mt-Na) obtenue est mise dans des éprouvettes de 2L laissée décanter pendant 8h. Les prélèvements de la fraction inférieure à 2 μ m ont été effectués à une profondeur de 10cm de la surface libre, jusqu'à l'épuisement de toute la quantité de la montmorillonite ; chaque prélèvement est destiné à une centrifugation avec une centrifugeuse type « MWL T62 » pour ne récupérer que la fraction montmorillonite (Mt-Na) [41].

Une ultime étape de dialyse est effectuée pour éliminer les sels résiduels. La montmorillonite centrifugée est mise dans des sacs perméables immergés dans des béciers remplis avec de l'eau distillée, l'eau d'immersion est changée chaque 24h jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif. La montmorillonite obtenue après dialyse est séchée modérément dans une étuve à 40°C pendant 3 jours [41].

3.1.2. Pontage du Mt-Na au fer

La solution intercalante symbolisée par $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ est synthétisée par un procédé de dosage d'une solution de Nitrate de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ de concentration 0.43 M par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration 0.75 M avec un débit de $1.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ [41].

Lors du titrage, l'homogénéisation de la solution est réalisée grâce à l'emploi d'un agitateur rapide et puissant muni d'une tige en verre afin d'éviter la sur-alcalinité locale de la solution. Celle-ci peut, en effet, déclencher la formation du précipité de l'hydroxyde ferrique $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$.

Les différentes conditions de préparation de cette solution pontante (PCBF) sont [41] :

- Un rapport molaire : $\text{OH}/\text{Fe}=2$;
- Une concentration finale $[\text{Fe}]_f=0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- Un temps de vieillissement : 10 jours;

L'intercalation de la montmorillonite par des polycations hydroxy ferriques est réalisée selon une procédure qui est devenue classique et qui fait appel à une succession d'opérations fondamentales qui sont : l'échange cationique suivi d'un traitement thermique dans le cas des complexes inorgano argileux CIA destinés à la catalyse [41].

Ces suspensions de montmorillonites sont maintenues en contact avec la solution PCBF pendant encore 4 heures afin d'assurer une bonne insertion des polycations $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ [41].

Après filtration et plusieurs lavages à l'eau distillée, les complexes CIA sont séchés dans une étuve à 40°C pendant 24h à l'abri de toute contamination extérieure surtout par les produits organiques volatiles et récupérés pour les utilisations ultérieures [41].

Dans ce mémoire, plusieurs expressions telles que montmorillonites modifiées, intercalées, pontées insérées ou expansées désigneront toujours des montmorillonites mixtes en contact avec la solution pontante et sont appelés complexes inorgano-montmorillonites (CIM) que nous symboliserons dans notre cas par $\text{Mt-Fe}_x(\text{OH})_y$ [41].

Les conditions opératoires adaptées pour la préparation du complexe $\text{Mt-Fe}_x(\text{OH})_y$ sont [41] :

- $\text{Fe}/\text{Mt} = 5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$;
- $[\text{Fe}]_f=0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- Concentration de la suspension =0.5 (% en poids) ;
- Temps de maturation=**10 jours** ;

Les complexes organo-inorgano-argileux sont préparés en titrant une suspension $Mt-Fe_x(OH)_y$ par une solution de cetyltriméthyl ammonium de bromure (CTAB) selon les conditions déjà optimisées antérieurement [41].

A la fin du titrage, ces suspensions de montmorillonites sont maintenues en contact avec la solution PCBF pendant encore 4 h afin d'assurer une bonne insertion des polycations $Fe_x(OH)_y$. Le support solide final obtenu est symbolisé par $Mt-Fe_x(OH)_y-CTAB$ ou COIM-Fe. Dans ce qui suit nous utiliserons l'abréviation COIM-Fe (figure16) [41].

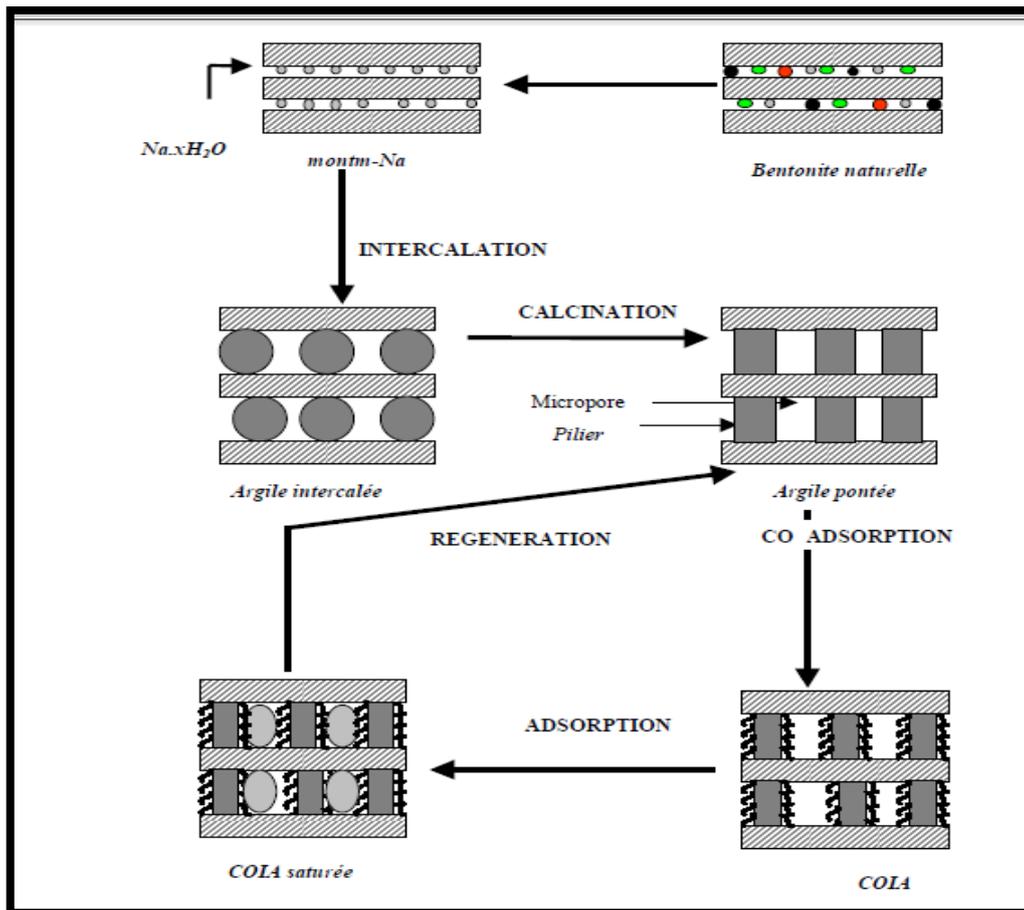


Figure 16 : Méthodes de préparation des argiles pontées [41].

3.1.3. Préparation du gluten

Le liant utilisé dans la préparation des grains est à base du gluten. Son extraction a été effectuée à partir de la farine par plusieurs lavages avec une solution de NaCl de 20 g.L^{-1} jusqu'à l'obtention d'une pâte consistante et de l'eau coulante transparente. Cette pâte résultante est séchée à une température ambiante $20 \text{ }^\circ\text{C}$ puis elle est broyée sous forme de poudre. Le gluten en contact avec l'eau devient pâteux et ne peut être pulvérisé dans la granulation humide. Pour toutes ces raisons, nous avons adopté la granulation par **compression**.

Les différentes étapes de la granulation sont reportées sur la figure 17 suivante :

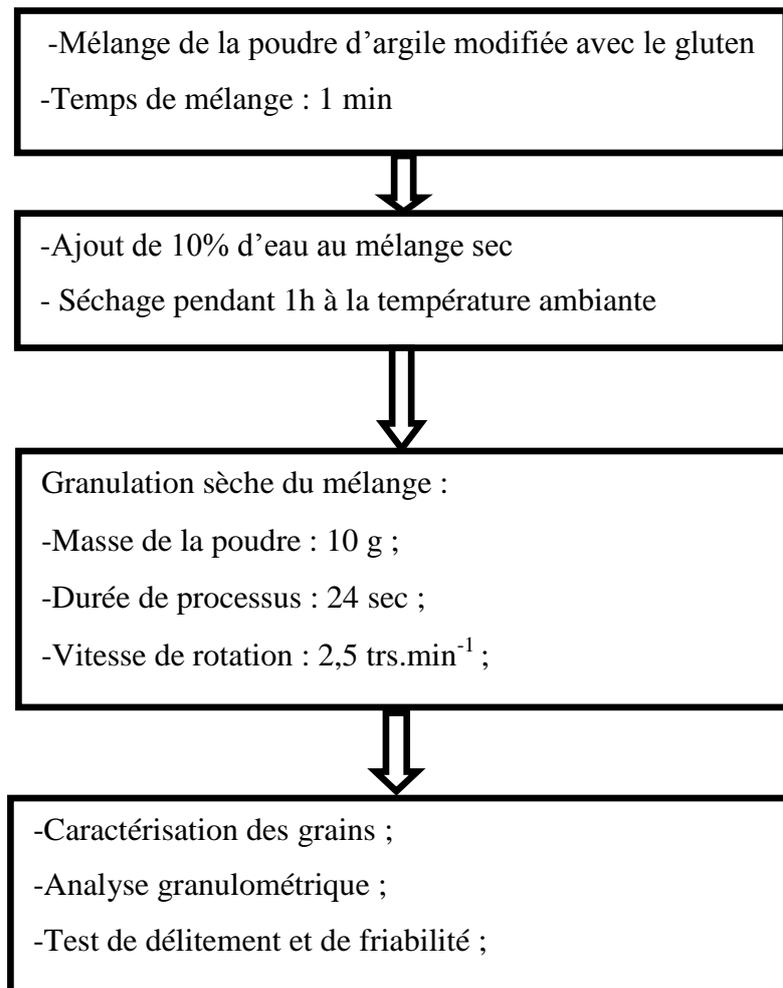


Figure 17 : Organigramme montrant les différentes étapes de la granulation.

3.1.4. Préparation des grains adsorbants

Les conditions de préparation de ces grains liées essentiellement à la concentration en liant (gluten) dans le mélange ont permis de sélectionner deux classes granulométriques [$\Theta < 200 \mu\text{m}$] et [900-1200 μm]. Celles-ci jugées les plus efficaces ont été préparées avec 40% de gluten.

Après plusieurs essais de granulation sèche, nous avons optimisé le rapport (argile/gluten=6/4) qui correspond à un mélange de 60% argile et 40% du gluten. Ce mélange a été humidifié avec de l'eau distillée puis compressé entre deux roues fonctionnant en sens inverse. Les grains résultants de tailles différentes sont séchés à 40°C pendant 3h puis protégés contre les contaminations **extérieures**.

3.2. CARACTERISATION

3.2.1. Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique des grains a été effectuée par tamisage au moyen d'un tamis vibrant équipé de plusieurs tamis (250-2000 μ m). Le temps de la manipulation est estimé à 10 min. A la fin de chaque essai, les rejets sont pesés afin d'en déduire le pourcentage de rétention en masse pour chaque tamis.

Le poids initial des grains à base d'argile pontée au fer $P_0 = 8g$.

3.2.2. Test de délitement

Le test de délitement a été réalisé dans des flacons de verre sombre de 250 mL contenant six grains. Le système final est soumis à une agitation de 200 trs.min⁻¹ pendant une durée de 24 h. La température des solutions est de 25 °C. A la fin de cette opération, le comportement des grains vis-à-vis l'eau distillée est observé.

3.2.3. Test de friabilité

Dans notre étude, les mesures de la friabilité sont réalisées en introduisant un échantillon de vingt grains (p_1) dans un agitateur magnétique pendant 10 min, à une vitesse de rotation de 25 trs.min⁻¹. Après l'agitation, les grains sont pesés (p_2) et l'indice de friabilité est calculé selon l'équation suivante:

$$F(\%) = \left(\frac{p_1 - p_2}{p_1} \right) * 100 \dots\dots\dots(\text{Eq.17})$$

Où :

F(%) : le pourcentage de la friabilité ;

P_1 : le poids des grains avant l'agitation ;

P_2 : le poids des grains après l'agitation ;

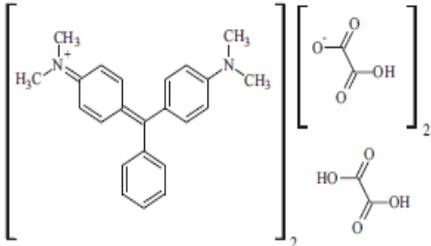
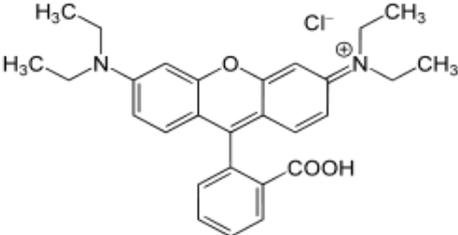
3.3. APPLICATION A L'ADSORPTION

3.3.1. Préparation des solutions

Après avoir préparé l'adsorbant, nous avons étudié la capacité de ces grains à fixer en systèmes binaires le Vert de malachite en mélange avec le Rhodamine B en appliquant l'adsorption **compétitive**.

Les propriétés du Vert de malachite (VM) et le Rhodamine B (Rh B) sont résumées dans le Tableau VIII suivant :

Tableau VIII : Caractéristiques des colorants utilisés.

Colorant	Vert de malachite	Rhodamine B
Structure		
Nom	4-[(4-diméthylaminophényl)-phényl-méthyl]-N,N-diméthyl-aniline	Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium
Synonymes	C.I. 42000 C.I. Basic Green 4	Rhodamine 610, C.I. Pigment Violet 1 Basic Violet 10, C.I. 45170
apparence	cristaux vert foncé	poudre rouge à violet
Formule brute	$C_{23}H_{25}ClN_2$ (sel)	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$) [61].	$364,911 \pm 0,023$ C 75,7 %, H 6,91 %, Cl 9,72 %, N 7,68 %,	$479,01 \pm 0,028$ C 70,21 %, H 6,52 %, Cl 7,4 %, N 5,85 %, O 10,02 %,
λ_{max} (nm)	616	553

Toutes les solutions de Vert de malachite et de Rhodamine B sont préparées à des concentrations inférieures à leurs solubilités dans des flacons sombres à bouchons. La méthode consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, des solutions de concentrations bien déterminées.

3.3.2. Méthodes de dosage

3.3.2.1. Spectrophotomètre ultraviolet-visible (UV-VIS)

Le principe de la spectroscopie UV-VIS repose sur des transitions électroniques, *i.e.* le passage d'un électron d'une orbitale stable vers une orbitale instable, engendrées par l'absorption de radiations électromagnétiques dans les régions UV (200-400 nm) et VIS (400- 800 nm) [61].

Loi d'absorption de la lumière - loi de Béer-Lambert

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur L .

Loi de Béer-Lambert :

$$A = -\log T = \epsilon \cdot L \cdot C \dots \dots \text{ (Eq.18)}$$

L'absorbance A , grandeur la plus utilisée, est proportionnelle à la concentration pour une épaisseur donnée. La linéarité de la loi de Béer-Lambert n'existe que dans un certain domaine de concentration appelé domaine de validité de la méthode, déterminé par étalonnage. Donc, il est nécessaire de connaître le domaine de la linéarité de la courbe d'étalonnage $A = f(C)$ [61].

L'allure d'un spectre d'absorption

La bande d'absorption, observée dans le domaine de l'UV-VIS, est caractérisée par sa position en longueur d'onde λ_{\max} (nm) ou en nombre d'onde (cm^{-1}) et par son intensité reliée au coefficient d'extinction molaire ϵ_{\max} . La position du maximum d'absorption correspond à la longueur d'onde de la radiation qui provoque la transition électronique. Quant à l'intensité, on peut montrer qu'elle est liée au moment dipolaire. Sa valeur permet de savoir si la transition est permise ou interdite [61].

L'appareillage

L'appareil utilisé est de type spectrophotomètre UV-VIS comprend:

- Un monochromateur (fentes, des miroirs en réseau) ;
- Un détecteur ;
- Une source de rayonnement: une lampe d'UV et une lampe du VIS ;
- Des cuves en verre et en quartz d'épaisseur $L = 1\text{cm}$;

3.3.2.2. Analyse des solutions VM et RhB

Les colorants du Vert de malachite et Rhodamine B sont dosés grâce à l'emploi d'un spectrophotomètre UV-VIS (SHIMADZU-1700) » équipé de cuve en quartz de 1 cm de trajet optique. Les mesures sont effectuées aux longueurs d'onde appropriées λ_{\max} des colorants VM et RhB qui sont respectivement de 618nm et 553 nm.

Nous avons établi la courbe d'étalonnage dans laquelle nous avons représenté l'absorbance en fonction de la concentration de la solution du colorant (Figure 18).

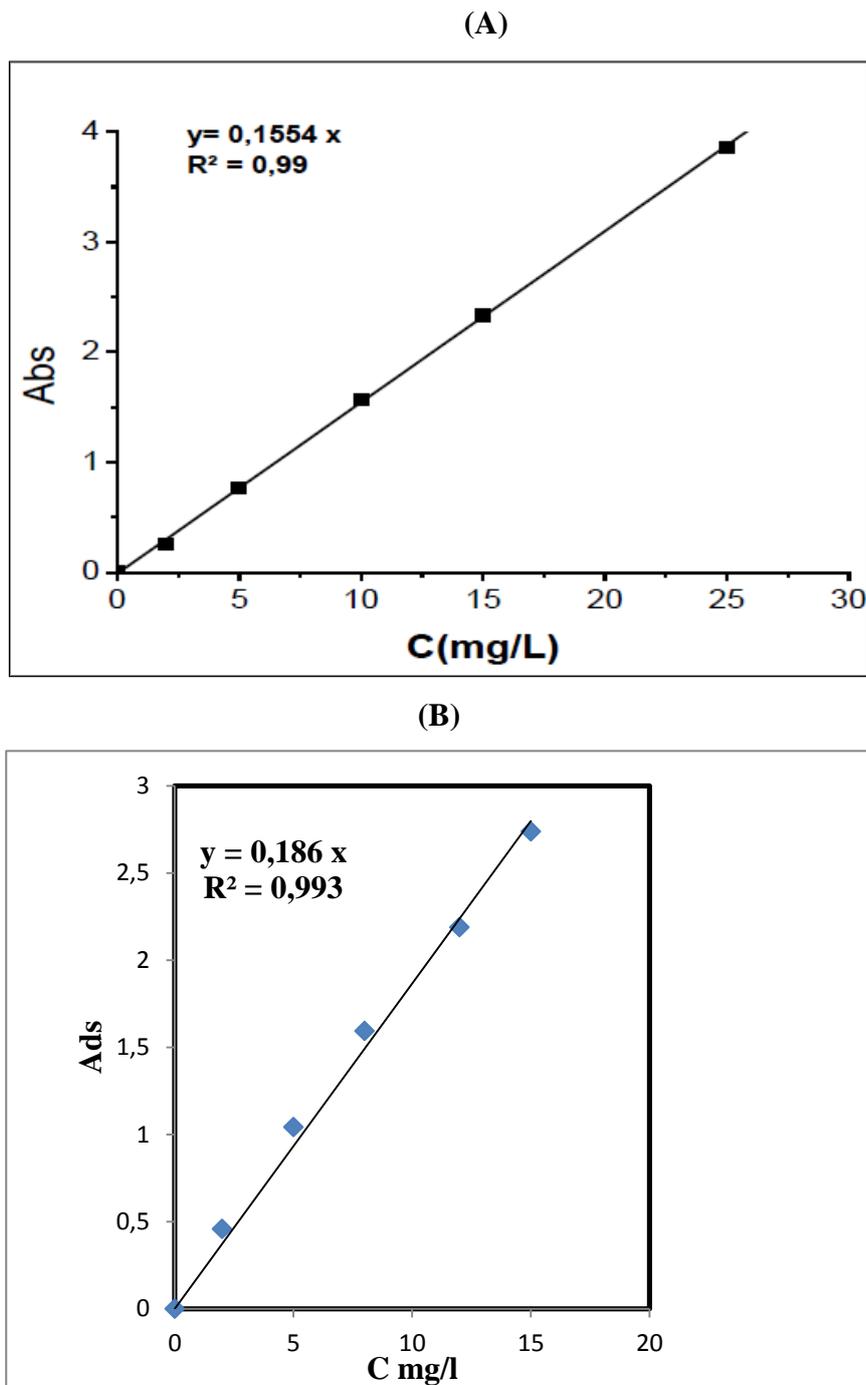


Figure 18: Courbes d'étalonnage du VM(A) et de RhB (B).

3.4. ADSORPTION EN SYSTEMES DISCONTINUS

3.4.1. Cinétiques d'adsorption

L'objectif de ces études cinétiques est de déterminer le temps de pseudo-équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbat pour toutes les conditions utilisées.

Les études cinétiques d'adsorption de chaque adsorbat dans les systèmes monosolutés simples ((VM ou RhB) ou en systèmes binaires du couple d'adsorbats (VM/RhB) sont réalisées en réacteur discontinu dans une série de petits flacons en verres sombres de 250 ml.

Des masses de grains COIM-Fe (masses identiques de 100 mg ; taille comprise entre 800 à 1200 μm) sont mélangées avec des volumes de 100mL de chaque solution polluante (systèmes mono-solutés simples) ou de mélanges des deux solutions en systèmes binaires (VM et RhB) de concentrations initiales égales à 10 mg.L^{-1} .

Toutes ces solutions sont soumises à des agitations grâce à l'emploi d'un secoueur de type «EDMUND BUHLER GmbH SM-30» fonctionnant avec une oscillation horizontale de 200 coups par minutes (cps.mn^{-1}).

Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps allant de 0 min jusqu'à 24 h. Pour chaque prélèvement, le contenu de batch est filtré sous vide sur des membranes Sartorius de porosité 0,45 μm et le filtrat est analysé par UV-Visible aux longueurs d'ondes appropriées de 618 nm pour le colorant VM et 553 nm pour RhB.

Le pH final pour chaque solution est contrôlé grâce à un pH-mètre «Modèle HANNA instruments pH211».

3.4.2. Isothermes d'adsorption

L'étude des équilibres en batch consiste à mettre en contact des masses allant de 5 à 100 mg de grains (800-1200 μm) de solide d'adsorbant COIM-Fe.

L'étude a été effectuée au pH du milieu (pH=6). Les solutions ainsi obtenues sont placées sur le secoueur pendant un temps de contact moyen de 24 h jugé suffisant pour atteindre un état de pseudo-équilibre.

Les prélèvements effectués sont ensuite filtrés sur une membrane de 0,45 μm et les filtrats obtenus sont analysés par spectroscopie UV-VIS aux deux longueurs d'ondes appropriées citées précédemment.

Les isothermes d'adsorption en mélanges binaires ont été tracées en suivant le même protocole expérimental utilisé dans les systèmes mono-solutés simples en utilisant des concentrations initiales identiques de 10 mg.L^{-1} .

Cette étude de l'adsorption compétitive a été menée en examinant les rapports massiques suivants $R = (\text{VM/RhB})$ qui sont égaux à 1/9, 1/3, 1, 3/1, 9/1.

3.4.3. Calcul des quantités adsorbées

Les quantités adsorbées qui s'expriment en mg de soluté par gramme de solide adsorbant sont calculées à l'aide de la relation suivante :

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \dots\dots (\text{Eq.19})$$

Avec :

Q : la quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg.g^{-1});

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

C_e : la concentration résiduelle à l'équilibre du soluté (mg.L^{-1});

V : le volume de l'adsorbant (L);

m : la masse de l'adsorbant (g);

CHAPITRE 4

RESULTATS ET DISCUSSIONS

4.1. CARACTERISATION DES GRAINS

4.1.1. Analyse granulométrique

Les résultats correspondant à l'analyse granulométrique des grains préparés sont dressés le Tableau IX suivant :

Tableau IX : Caractéristiques des grains préparés.

Diamètre (µm)	Poids (g)	Pourcentage (%)
2000		30,87
1000		49,12
500	0,90	11,25
250	0,40	05,00
Autres	0,29	03,62

L'examen de ce tableau montre les phénomènes suivants :

- que la moitié des grains résultants sont de l'ordre de 1 mm.
- Le diamètre des grains augmente au fur et à mesure que leur pourcentage augmente.

4.1.2. Test de délitement

Les résultats des différents tests de délitement sont représentés dans le Tableau X

Tableau X : Résultats des tests de délitement des différents granulés préparés.

Concentration du liant %	Résultats des tests de délitement
10	Désagrégation
20	Désagrégation
30	Désagrégation
40	Non Désagrégation
50	Non Désagrégation
60	Non Désagrégation
70	Non Désagrégation

Ces résultats montrent clairement que le pourcentage du liant optimum dans la formule est de 40%.

Pour des concentrations inférieures à 30 % correspondant à des faibles viscosités, la distribution des tailles des grains est faiblement modifiée [90].

Pour des concentrations plus élevée (>30 %), la croissance des grains à l'intérieur du mélangeur-granulateur est fortement accélérée [90].

4.1.3. Test de friabilité

Les résultats des différents tests de friabilité sont représentés dans le Tableau XI

Tableau XI : Résultats des tests de friabilité des différents granulés préparés.

Pourcentage liant/ produit en %	Poids initial des grains	Poids final des grains	Pert en pourcentage en %
10	0,996	0,914	8,233
20	1,013	0,952	6,021
30	0,994	0,946	4,829
40	1,096	1,054	3,832
50	1,117	1,097	1,790
60	1,122	1,102	1,782
70	1,087	1,069	1,656
80	1,030	1,017	1,261

L'examen de ce tableau montre que :

-Pourcentage de perte diminue au fur à mesure que leur pourcentage liant/ produit en % augmente.

Ces résultats sont exploités en exprimant l'évolution du pourcentage de la friabilité en fonction de la concentration du liant gluten.

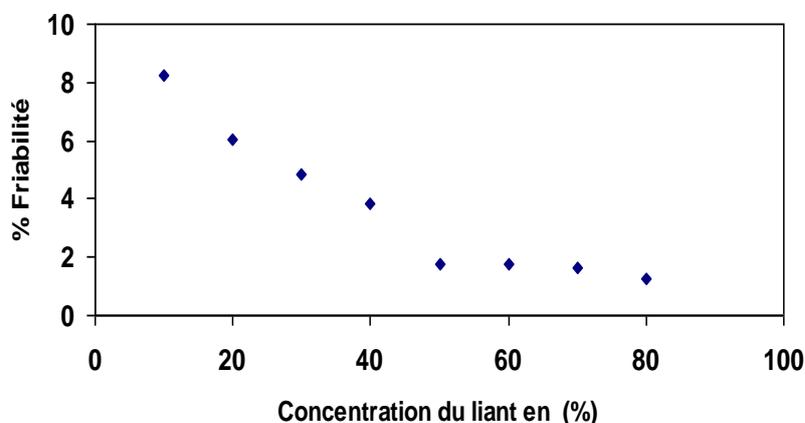


Figure 19 : Evolution du pourcentage de la friabilité en fonction de la concentration du liant **gluten.**

D'après la figure 19 ci-dessus, nous constatons que les pourcentages de la friabilité% diminuent avec l'augmentation des concentrations du liant gluten %. En effet, une réduction importante de l'indice de friabilité de 8 à 1%. Les friabilités diminuent de 8 à 1, suivies d'une stabilisation de l'indice de friabilité à 1 à une concentration du liant de 50%.

L'augmentation de la concentration de la solution liante en % a un effet sur la résistance des grains, ce qui explique l'amélioration de la dureté de pont sec à base de silicone qui aurait pour rôle de lier les particules primaires de l'argile pontée utilisée [1].

4.2. ADSORPTION EN SYSTEMES MONOSOLUTES SIMPLES

Après avoir préparé des nouveaux grains à base d'argile à piliers de fer et de gluten, nous sommes proposés d'évaluer, dans cette partie, la capacité d'adsorption de ces grains vis-à-vis de l'élimination des deux colorants utilisés.

4.2.1. Cinétiques d'adsorption

Les résultats de la cinétique d'adsorption des colorants cationiques VM et RhB sur les grains adsorbants (Figure 20 et 21) suggèrent la présence de deux étapes :

- Une première étape où la fixation des colorants est rapide d'environ 30 min, et
- Une deuxième étape où nous observons un état d'équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbant après environ 3 h.

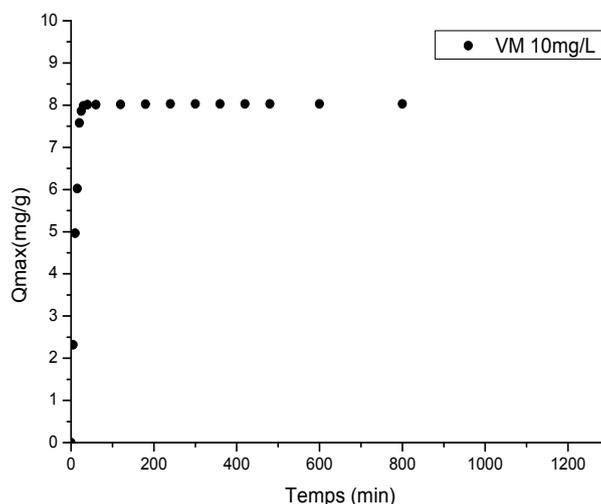


Figure 20 : Cinétique d'adsorption du VM sur grains COIM-Fe.

La différence constatée entre les deux courbes est due aux phénomènes de transfert mis en jeu au cours de l'adsorption.

La comparaison de ces courbes montre clairement que les deux colorants ne présentent pas les mêmes affinités vis-à-vis du support COIM-Fe utilisé. Ceci peut être exprimé à cause des différences constatées dans la structure moléculaire, la solubilité et les groupements fonctionnels.

La quantité d'adsorption du VM est supérieure à celle du RhB à cause du poids moléculaire du RhB qui est plus élevé et qui diffuse lentement vers les sites d'adsorption.

De façon générale, l'étude cinétique d'adsorption du RhB et du VM indique qu'un temps de contact de 3 h est largement suffisant pour atteindre un état de pseudo équilibre.

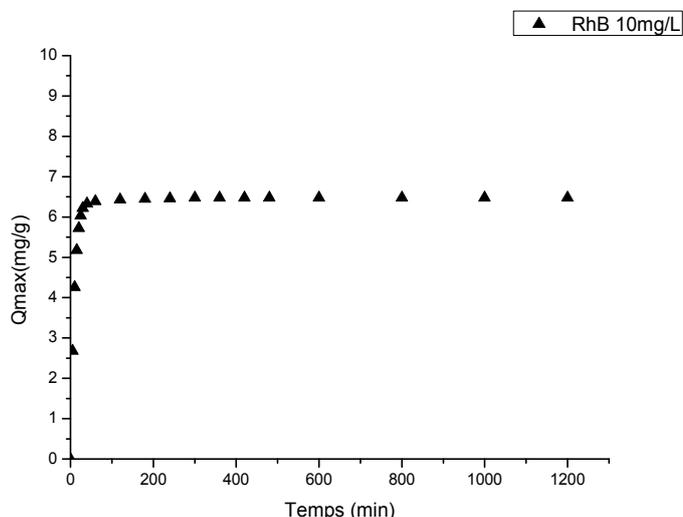


Figure 21 : Cinétique d'adsorption du Rhodamine B sur COIM-Fe.

4.2.2. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption.

Les résultats de l'isotherme obtenue relatifs à l'adsorption en système mono-composé simple discontinu de Vert de malachite sont présentés dans la figure 22 :

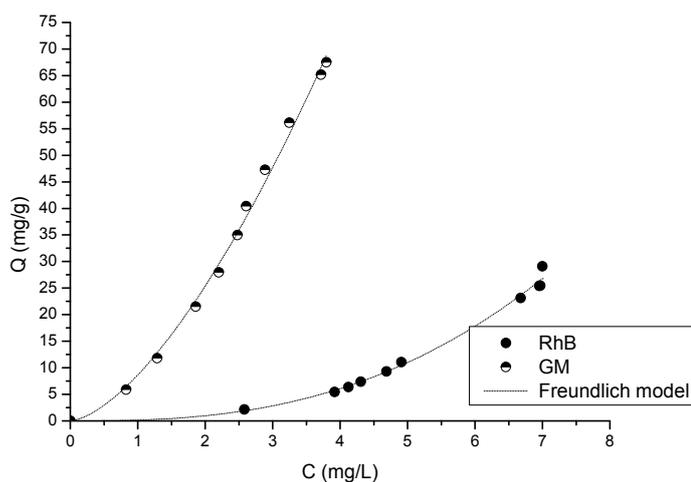


Figure 22 : Isothermes d'adsorption de Vert de malachite et RhB sur les gains préparés.

Les isothermes d'équilibre d'adsorption du Vert de malachite et Rhodamine B ont été étudiées au pH du milieu pH=6 et à une concentration initiale de 10 mg. L⁻¹.

L'évolution de la capacité d'adsorption à l'équilibre en fonction de la concentration résiduelle contre une bonne capacité d'adsorption du VM malachite par rapport à la RhB.

L'exploitation de ces résultats permet de tirer les conclusions suivantes :

-De façon globale, l'allure des deux isothermes montre clairement qu'elles s'approchent de la classe **S** selon la classification de Giles.

Il apparaît deux étapes bien distinctes :

-Une première étape qui caractérise une adsorption faible où l'adsorbat semble être retenu probablement par les forces électrostatiques.

-Une deuxième étape montrant que le support adsorbant devient de plus en plus hydrophobe et implique de fortes interactions entre adsorbant-adsorbat. Cette étape se caractérise généralement par une grande variation de l'adsorption.

Pour toutes les classes des grains utilisés, l'adsorption est plus intense avec le VM qu'avec RhB.

La modélisation des isothermes d'adsorption des deux colorants a été réalisée en appliquant le model de Freundlich.

4.3. ADSORPTION EN SYSTEMES BINAIRES

4.3.1. Cinétiques d'adsorption

Dans cette partie de notre étude, nous nous sommes proposé de sélectionner le modèle le plus représentatif. Pour ce faire, nous nous sommes focalisés sur celui qui se caractérise par le meilleur coefficient de corrélations (R^2) et possédant des paramètres caractéristiques ayant des significations physiques.

Nous avons utilisé le logiciel origine pro 8.1 à l'aide de son module « estimation non linéaire » pour déterminer les différents paramètres correspondants. Dans notre cas nous avons sélectionné le modèle de Freundlich.

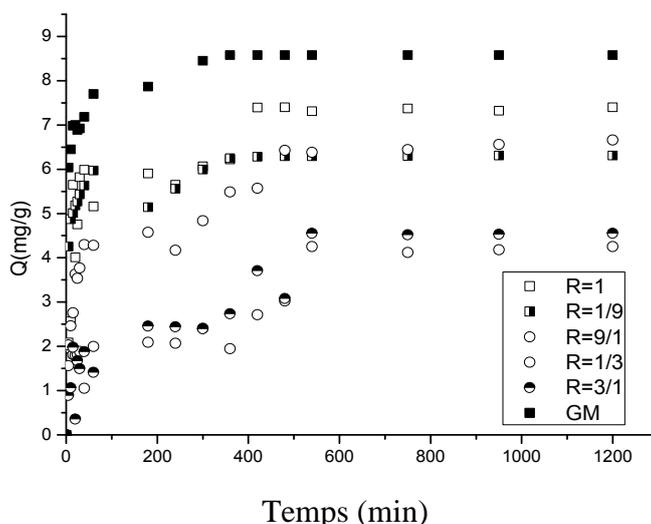


Figure 23 : Cinétiques d'adsorption du VM en présence de RhB à 10mg/L et à différents rapports (VM/RhB).

4.3.2. Isothermes d'adsorption

Dans cette partie de notre étude, nous avons effectué des tests d'adsorption du couple (VM/RhB) en mélange binaire sur les grains adsorbants COIM-Fe. L'étude a été réalisée en examinant les rapports molaires $r = (VM/RhB)$ sont 1/9, 1/3, 1, 3/1, 9/1) et les concentrations initiales des deux colorants utilisés égales à 10 mg. L^{-1} .

Les isothermes d'adsorption correspondantes sont présentées dans la figure 24 suivante :

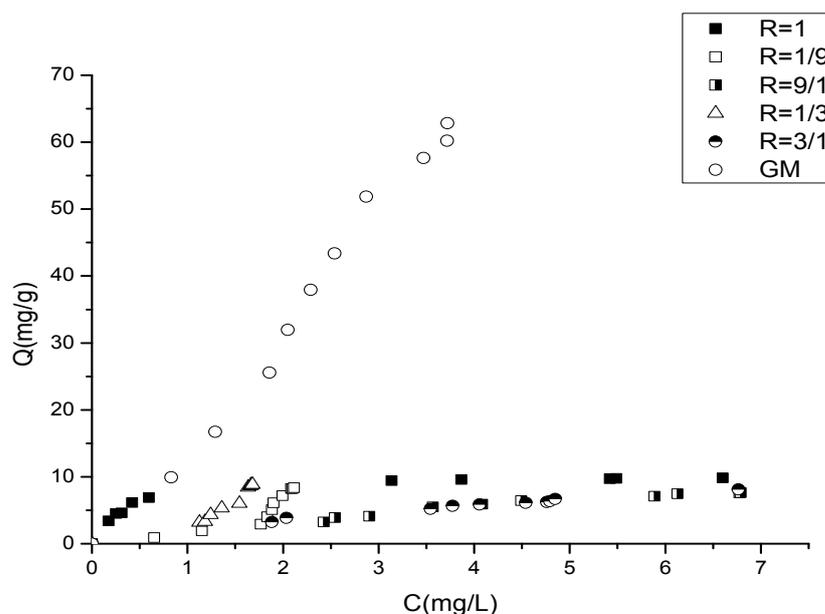


Figure 24 : Isothermes d'adsorption de VM en mélange à différents rapports (VM/RhB)

L'examen de ces courbes montre les phénomènes suivants :

- Dans le cas de la présence d'un deuxième colorant en système binaire, les deux solutés entrent en compétition envers les mêmes sites d'adsorptions.
- L'adsorption du Vert de malachite en système binaire est différente à celle obtenue en système mono-composé simple. En effet, la capacité d'adsorption de VM diminue en présence du colorant Rh B ; ce dernier semble en effet, gêner l'adsorption des molécules de VM.

Nous expliquons ceci de la manière suivante :

- Dans les conditions utilisées, les deux colorants existent sous forme cationique, alors que les sites de surfaces des grains adsorbants sont chargés négativement, ceci provoque une compétition des molécules de ces deux colorants envers les mêmes sites de l'adsorbant à travers des forces électrostatiques entraînant aussi la diminution de la capacité de **l'adsorption**.

CONCLUSION

Cette recherche avait pour objectif principal l'étude de l'adsorption de deux colorants (Vert de Malachite et Rhodamine B) sur des complexes organo-inorgano argileux granulés qui ont été synthétisés à base d'argile, de solution pontante de fer et de tensioactif cationique CTAB.

Le processus de modification de l'argile par pontage permet l'obtention d'un solide qui présente un grand espacement basal, une haute stabilité thermique et une grande acidité, provenant essentiellement des sites d'acides de Lewis.

Les essais d'adsorption du VM et /ou RhB sur ces granulés en systèmes simples et /ou binaires ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- Un temps de contact prolongé 1200 min entraîne une l'augmentation de l'adsorption ceux colorants.
- Aux pH étudiés (pH=6), les molécules du VM ou RhB existent majoritairement sous forme cationique et les sites de surface des grains COIM-Fe sont chargés négativement.
- Dans ces conditions, la rétention des molécules de chaque adsorbant se fait par effet antagoniste grâce des interactions électrostatiques.

REFERENCES

- [1] Cheknane.B et al ; l'étude de la granulation de supports hydrophobes à base d'argiles pontées et de matériau inerte : application à la mobilité et à l'adsorption dynamique ; thèse de doctorat en chimie industrielle ; Blida, 2010.
- [2] Handbook of pharmaceutical granulation technology. Drugs and the pharmaceutical sciences Vol.81. pp 512. Ed. Dilip M. Parikh 1997.
- [3] Rumpf H. The Strength of Granulates and Agglomerates "Agglomeration", W.A. Knepper, ed., Proceedings of First Int. Symp. On Agglomeration, 1962, Philadelphia, Wiley, 379-418.
- [4] Kapur PC, Fuerstenau DW. Kinetics of green pelletization. Trans AIME 1964; 229, 348-55.
- [5] Sastry K.V.S., Fuerstenau D. W. Kinetic and process Analysis of the Agglomeration of Particulate Materials by Green Pelletization "Agglomeration 77", vol 1 et 2, K. V.S. Sastry ed., Proc. 2nd Int. Symp. Agglomeration, Atlanta, 381-402.
- [6] Linkson PB, Glastonbury JR, Duffy CF. The mechanism of granule growth in wet pelletizing. Trans. Inst. Chem. Eng. 1973 ;21,251-9.
- [7] Midoux Noël; Accroissement de taille et mise en forme des solides dispersés Filière Formulation. Cours de caractérisation des solides dispersés. Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, Nancy. 2003.
- [8] Harrleks, F., "Couplage des procédés membranaire aux techniques physico-chimiques ou biologique pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile", Thèse de doctorat, Université Cadi Ayyad de Marrakech, Institut National Polytechnique de Lorraine, laboratoire des sciences du génie chimiques CNRS-ENSIC-NANCY-France.
- [9] Perrin R, Pierre S.J. (1999). "Chimie industrielle» 2eme édition,).
- [10] Van der Zee F.P. (2002). "An aerobic azo deyréduction". These doctorat, Wageningen University, the Netherlands.
- [11] Zille.A. (2005). "Laccase Reactions for Textile Applications ". These Doctorat, University do Minho Escola of Engenharia.
- [12] Bizani E, Fytianos KPoulios I, Tsiridis V (2006). "Photo catalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide»,. Hazardous Materials 136, 85-94.
- [13] Swamy.J (1998). "The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus trametes versicolor", these doctorat; University Kingston, Ontario, Canada March.
- [14] Vert de malachite, site internet www.goole.fr.
- [15] Vert de malachite [archive], sur le site aquabase.org, consulté le 12 juillet 2014.

- [16] Agence canadienne d'inspection des aliments - Vert de malachite : questions réponses , sur le site inspection.gc.ca, consulté le 12 juillet 2014.
- [17] Service de protection de la consommation - Genève - Résidus de médicaments vétérinaires dans l'alimentation d'origine animale [archive], sur le site geneve.ch, consulté le 12 juillet 2014.
- [18] Sabine Chierici, Fascicules de TP de chimie organique de l'UE CHI232 "Chimie expérimentale", UJF, 2006.
- [19] S.D. Richardson, C.S. Wilson, K.A. Rusch, Use of Rhodamine water tracer in the marshland upwelling system, *Ground Water* 42 (2004) 678-688.
- [20] J. Rochat, P. Demenge, J.C. Rerat, Toxicological study of a fluorescent tracer: Rhodamine B, *Toxicological European Research* 1 (1978) 23-26.
- [21] Fiche de sécurité de la Rhodamine B selon 1907/CE, article 21, <http://www.alfa.com/content/msds/french/A13572>.
- [22] R. Jain, M. Mathur, S. Sikarwar, A. Mittal, Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments, *Journal of Environmental Management* 85 (2007) 956-964.
- [23] Evaluation de la toxicologie d'un certain nombre de colorants illégalement présents dans l'alimentation au sein de l'UE, *The EFSA Journal* (2005) 263. (<http://www.efsa.europa.eu/cs>)
- [24] Crepy M.N (2004). "Dermatoses professionnelles aux colorants", Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle hôpital Cochin.
- [25] M.M. Higarashi, W.F. Jardim, *Catal. Today* 76 (2002) 201-207.
- [26] K. Macounova, H. Krysova, J. Ludvik, J. Jirkovsky, *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* 156 (2003) 273-282.
- [27] K.I. Suzuki, in: *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi Eds, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1993, 421-434.
- [28] C. Galindo, P. Jaques, A. Kalt, *J. Photochemical. Photobiology. A: Chem.* 141 (2001) 47-56
- [29] H. Ahmad, M. Afzal, M. Saleem, S.M. Hassany, *Adsorp. Sci. Technol.* 12 (1995) 139- 149.
- [30] I. Bouzaida, C. Ferronato, J.M. Chovelon, M.E. Rammah, J.M. Hermann, *J. photochem. Photobiol. A: Chem.* 168 (2004) 23-30.
- [31] J.P. Percherancier, R. Chapelon, B. Pouyet, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 141 (1995) 47-56.
- [32] A.M. Peiro, J.A. Ayllon, X. Domenech, *Appl. Catal. B: Environ.* 30 (2001) 359-373.
- [33] T. Sauer, G. Cesconeto, H.J. José, R.F.P.M. Moreira, *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* 149 (2002) 147-154.
- [34] Taylor et Jacobs (1996).

- [35] Zawlotzki Guivarch E., Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée (2004).
- [36] Venceslau M.C., Tom S., Simon J.J., Environ. Technol. 15, 917-929(1994).
- [37] Barclay S., Buckley C., Waste minimization guide for the textile industry, a steptowards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, SouthAfrica,For the south African. Water Research Commission, 1 (2000).
- [38] Vendevivere P. C., Bianchi R., Verstraete W., Chem J., Technol. Biotechnol. 72, 289-302 (1998).
- [39] Sharma Y.C., Weng C.H., Removal of chromium (VI) from water and wastewater by using riverbed sand: Kinetic and equilibrium studies. Journal of Hazardous Materials, 142, 449–454 (2007).
- [40] Bailey, 1980.
- [41] Bouras, O., “Propriétés absorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et Caractérisation”, Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2003).
- [42] Abdelouahab, C., Ait Amar, H., Obretenov, T. Z., et A. Gaid, G., “Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north-western Algeria”, Analysis, 16 ,292-299, (1988).
- [43] GAOMBALET, J., “Le gonflement des argiles et ses effets sur les ouvrages souterrains de stockage”, Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, (2004).
- [44] Cuisinier, O., «Comportement hydromécanique d'un sol gonflant compacte», Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, (2003).
- [45] Héctor, L., Castillo, P., “Synthèse et caractérisation d'argiles pontées au titane. Thèse doctorat de l'unité de catalyse et chimie des matériaux divisés”, Louvain – la –Neuve, Belgique, (1994).
- [46] Emmanuel, T., “Adsorption de Cs⁺, Ni²⁺ et des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C : étude expérimentale et modélisation ”, Thèse de doctorat, Université Toulouse, (2005).
- [47] Boucard, S., “Développement de formulations polyoléfiniques /silicates lamellaires : contrôle de la an structuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre dans le fondu”. PhD thesis, Villeurbanne : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 303 p, (2004).
- [48] Alexandre, V., “Genèse des microstructures et conséquences sur les propriétés mécaniques dans les polymères semi-cristallins renforcés par des charges lamellaires ”, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, n° d'ordre 2006-ISAL-0054, (2006).

- [49] Mathieu-Sicaud, A., Mering, J., and Perrin-Bonnet, I., “Etude au microscope électronique de la montmorillonite et de l’hectorite saturés par différents cations. Bulletin de la société française de minéralogie et de cristallographie”, vol. 74 :p. 439–455, (1951).
- [50] Emmanuel, T., “Adsorption de Cs⁺, Ni²⁺ et des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu’à 150°C : étude expérimentale et modélisation ”, Thèse de doctorat, Université Toulouse, (2005).
- [51] Ozcan A., Oncu E.M., Ozcan A.S., Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 277, 90–97 (2006).
- [52] Ozcan A., Oncu E.M., Ozcan A.S., Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto DEDMA sepiolite. *J. Hazard. Mater.* 129, 244–252 (2006).
- [53] Ozcan A.S., Tetik S., Ozcan A., Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto sepiolite. *Sep. Sci. Technol.* 39, 301–320 (2004).
- [54] Armagan B., Ozdemir O., Turan M., Celik M.S., The removal of reactive azodyes by natural and modified zeolites. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78, 725–732 (2003).
- [55].Armagan B., Turan M., Celik M.S., Equilibrium studies on the adsorption of reactive azodyes into zeolite. *Desalination* 170, 33–39 (2004).
- [56] Benkli Y.E., Can M.F., Turan M., Celik M.S., Modification of organozeolite surface for the removal of reactive azodyes in fixed-bed reactors. *Water Res.* 39, 487–493 (2005).
- [57] Wang S., Li H., Xu L., Application of zeolite MCM-22 for basic dye removal from wastewater. *J. Colloid Interf. Sci.* 295, 71–78 (2006).
- [58] Wang C-C., Juang L-C., Hsu T-C., Lee C-K., Lee J-F., Huang F-C., Adsorption of basic dyes onto montmorillonite. *J. Colloid Interf. Sci.* 273, 80–86 (2004).
- [59] Wibulswas R., Batch and fixed bed sorption of methylene blue on precursor and QACs modified montmorillonite. *Sep. Purif. Technol.* 39, 3–12 (2004).
- [60] Polubesova T., Epstein M., Yariv S., Lapides I., Nir S., Adsorption of alizarinate-micelle complexes on Namontmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 24, 177–183 (2004).
- [61] Ogawa M., Kawai R., Kuroda K., Adsorption and aggregation of a cationic cyanine dye on smectites. *J. Phys. Chem. (US)* 100, 16218–16221 (1996).
- [62] Czimerova A., Bujdak J., Gaplovsky A., The aggregation of thionine and methylene blue dye in smectite dispersion. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 243, 89–96 (2004).
- [63] Zouighir H., Bouras O., Khalaf H., Impact des colorants anionique du rejet de l’unité de textile Soitex–Boufarik sur l’eau et l’environnement. 2^{ème} colloque national Climat Environnement, 24–25 December, Oran, Algeria, (1995).

- [64] Ozcan A.S., Erdem B., Ozcan A., Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite. *J. Colloid Interf. Sci.* 280, 44–54 (2004).
- [65] Baskaralingam P., Pulikesi M., Elango D., Ramamurthi V., Sivanesan S., Adsorption of acid dye onto organobentonite. *J. Hazard. Mater.* 128, 138–144 (2006).
- [66] Hu Q.H., Qiao S.Z., Haghseresht F., Wilson M.A., Lu G.Q., Adsorption study for removal of basic red dye using bentonite. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 733–738 (2006).
- [67] Al-Asheh S., Banat F., Abu-Aitah L., The removal of methylene blue dye from aqueous solutions using activated and non-activated bentonites. *Ads. Sci. Technol.* 21, 451–462 (2003).
- [68] S.Kacha.M. S.Oubli et S.Elmalah, 'elimination des colorant des eaux résiduaires de l'industrie textile par la bentonite, revue des sciences de l'eau, *Rev.Sci.eau* 2 (1997)233-248.,
- [69] Rahal F., purification des eaux résiduaires contenant le bleu Méthylène, l'Ecarlate Solphynil, le jaune Koyarus, le bleu Astrazon à l'aide de la bentonite Roussel de Maghnia. Thèse de Magister de l'Université des Sciences de la Technologie d'Alger, (1983).
- [70] Dantas T.C., Beltrame L.T., Neto A.A., Moura C.P., Use of micro emulsions for removal of color and dyes from textile wastewater. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79, 645–650 (2004).
- [71] Shen Y.H., Preparation of organobentonite using non-ionic surfactants. *Chemosphere* 44, 989–995 (2001).
- [72] Sheng G., Xu S., Boyd S.A., Cosorption of organic contaminants from water byhexadecyltrimethylammonium-exchanged clays. *Water Res.* 30, 1483–1489 (1996).
- [73] A.ABID, B.GUIRIDA, Etude de l'efficacité d'un charbon actif à base de noix de dattes sur l'adsorption des métaux (calcium), Mémoire Master, Université de Ouargla, 2011, P 7-9.
- [74] B.R.PURI., *Ann.Arbor.Sci.Publ.*, Ann. Arbor, 1, 353, 1980.
- [75] L.Ming Sun, F. Meunier, 2003, Adsorption, aspect théorique, édition technique de l'ingénieur, j 2730.
- [76] MOREAU, S., 2003. « L'adsorption et l'environnement ». ENS.
- [77] Whittier. Raffinage et génie chimique: 2ème édition tome (1): (1972), p 658 – 659.
- [78] Weber. W. J. Jr, Voice. T.C., Jodellah. A. (1983), Adsorption of humic substances: the effects of heterogeneity and system characteristics. *Journal of American Water Works Association*, 75 (12), 612-619.
- [79] F.ALMARDANI ,Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques d'origine naturelles ,Thèse doctorat ,Université de Poitiers,2008,p.
- [80] S.HADDOUM, S.SELATNIA, Biosrption du plomb sur une biomasse (pleuratus Mutilus), mémoire de magistère, école nationale supérieure polytechnique, 2005, p 28.
- [81] .C.H.Gibles,D.Smith,J.Colloid Interf.Sci.47(1974)

- [82] P.C.Heimenz,in :principles of colloid and chimistry,Ed.,Marcel Dekker,New Yourk,(1986).
- [83]M .A. SLASLI, 2002, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel.
- [84] Melle OUBAGHA NOURA ; ‘décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique’ ;mémoire de magister, université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou ; 2011.
- [85]Lian-Ming SUN, Francis MEUNIER PARTAGER ; Adsorption - Aspects théoriques - Dynamique d’adsorption dans un adsorbent ;Référence J2730 | Date de publication : 10 Mars 2003 .
- [86]Langmuir adsorption model - Wikipedia, the free encyclopedia.
- [87]Masel, Richard (1996). Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces. Wiley Interscience. p. 244. ISBN 0-471-30392-5.
- [88] O. Bouras, J. C. Bollinger, M Baudu , H. Khalaf., “Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays”,Appl. Clay Sci., 37, (2007), 240–250.
- [89] Bouras, O., Houari, M., Khala, H., “Adsorption of some phenolic derivatives by surfactant treated Al-pillared Algerian bentonite”. Toxico. Envi. Chemical., 70,(1999), 221-227.
- [90] Thielmann, F. Naderi, M. Ansari, M. A. Stepanek, F., “The effect of primary particle surface energy on agglomeration rate in fluidised bed wet granulation”, Powder Technol., 181, (2007), 160-168.

ANNEXE

Spectrophotomètre UV-VIS (SHIMADZU-1700)



Secoueur de type «EDMUNDBUHLER GmbH SM-30»



Centrifugeuse « Modèle MWL T62 »



pH-mètre «modèle HANNA instruments pH211».

