



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Chimie Inorganique et Environnement

Par :

Mme BOUAZZA Faiza

Sur le thème

Adsorption des polluants organiques par des argiles modifiées par la cellulose

Soutenue publiquement le 19 Janvier 2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

M ^{me} MOKHTARI Malika	Professeur	Université de Tlemcen	Présidente
Mr BENGUELLA Belkacem	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
M ^{me} BOUHADJERA Kaltoum	Professeur	Université de Sidi Bel Abbes	Examinatrice
Mr MORSLI Amine	Maître de Conférences A	Université U.S.T.O Oran	Examineur
Mr BELKHOUCHE Nasreddine	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur

*LaboratoireChimie Inorganique et Environnement..
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie inorganique et Environnement du Département de chimie, Faculté des Science de l'Université de Tlemcen, sous la direction de Madame Mokhtari Malika, professeur à l'université de Tlemcen.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Belkacem BENGUELLA, pour m'avoir encadré et conseillé pendant toute la réalisation de ce travail. Son aide appréciable, ses encouragements qui m'ont permis d'avancer dans l'élaboration de ce travail et à qui je témoigne ma profonde reconnaissance.

J'exprime mes respectueux remerciements à Madame Malika MOKHTARI, Professeur à l'université d'Abou Bekr Belkaid de Tlemcen qui me fait un grand honneur en acceptant de présider le jury de ce travail.

Je remercie vivement

- Madame Keltouma BOUHADJERA, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbes,*
- Monsieur Amine MORSLI, Maître de conférences à l'Université USTO ORAN, D'avoir honoré de leurs présences en acceptant d'examiner et de juger ce travail.*
- Monsieur Nasreddine BELKHOUCHE, Professeur à l'université d'Abou Bekr Belkaid de Tlemcen,*

Je tiens à remercier Monsieur Chawki SELES, Professeur à l'université de Tlemcen pour ses conseils, son aide et à qui je présente mes remerciements et mes considérations les plus distinctes.

DEDICACES

A mes parents qui m'ont soutenu tout au long de mes études.

A mes sœurs

A mes frères

A ma belle-sœur « Hanane »

*A la technicienne de laboratoire de l'Institut de Formation
Mansourah Mme « Kamila ELHASSAR »*

*Au surveillant général de l'Institut de Formation Mansourah
Monsieur « Badreddine AYAD »*

*A tous mes amis de Laboratoire de Chimie Inorganique et
Environnement*

Table des matières

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : Etude bibliographique	
I ARGILE	4
I.1 Introduction.....	4
I.2 Définition de l'argile	4
I.2.1. Morphologie des argiles.....	5
I.2.2. Structure cristallographique des argiles.....	6
I.3 Propriétés des minéraux argileux	7
I.3.1. Charge des surfaces argileuses	7
I.3.2 Capacité d'échange cationique.....	8
I.3.3. Propriété de gonflement	9
I.3.4. Surface spécifique	10
I.4 Utilisation des argiles dans le domaine de l'environnement	11
II BENTONITE	11
II.1 Origine de la bentonite:	12
II.2 Types de bentonites :	12
II.2.1. Bentonites naturelles:	12
II.2.1. Bentonites activées :	13
II.2.2 Structure cristalline du feuillet élémentaire.....	13
II.3 Propriétés de la bentonite:	14
II.4 L'utilisation de la bentonite:	15
III kaolin.....	16
III.1 Définition	16
III.2 Structure de la kaolinite.....	16
III.3 Djebel debbagh	18
IV LA CELLULOSE	18
V COLORANTS	21
V.1 Historique	21
V.2 Définition	21
V.3 Classification des colorants	23
V.2.1. Classification chimique	23

V.4	Utilisation et application des colorants	26
VI	PESTICIDE	27
VI.2	Classification	28
VI.1.1.	Premier système de classification	28
VI.1.2.	Deuxième système de classification	29
VI.3	Effet des pesticides sur la santé	30
VII	ADSORPTION	30
VII.1	Définition.....	30
VII.2	Les types d'adsorption	31
VII.2.1.	L'adsorption physique	31
VII.2.2.	L'adsorption chimique	31
VII.3	Cinétique d'adsorption	33
VII.4	Isothermes d'adsorption	33
I.2.4.	Modélisation de l'isotherme d'adsorption	35

CHAPITRE II : Etude expérimentale

I	METHODES D'ANALYSES	37
I.1	Mesure de surface spécifique (B.E.T)	37
I.2	Diffraction des Rayons X (DRX)	38
I.3	Caractérisation microstructurale au microscope électronique à balayage (MEB).....	38
I.4	Analyse de la composition chimique par spectrométrie de fluorescence X	39
I.5	Analyse granulométrique par sédimentation	39
I.6	Analyse par spectroscopie infrarouge	40
I.7	La capacité d'échange cationique	40
I.8	Spectrophotométrie d'absorption Ultra -Violet (UV -Visible)	41
II	MODIFICATION DE LA BENTONIT PAR CELLULOSE	42
II.1	Cinétique d'adsorption	43
II.2	Isothermes d'adsorption	44

CHAPITRE III Résultats et discussions

I	Caractérisation et analyses des argiles	45
I.1	Analyse par fluorescence X	45
I.2	Analyse granulométrique	46
I.3	La Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	47
II.4	Mesure de surface spécifique	49
I.5	Diffraction des rayons X	51
I.6	Analyse par MEB des argiles	55
I.7	La Capacité d'échange Cationique	56
II	ADSORBATS	56
II.1	Propriétés spectrophotométriques des adsorbats	58
III	L'ADSORPTION DES ADSORBATS SUR LES ARGILES	61
III.1	Les cinétiques d'adsorption des adsorbats sur les argiles	61
III.2	Influence des conditions opératoires sur les cinétiques d'adsorption	68
III.2.1	Influence du pH	68
III.2.2	Influence de la température	73
III.2.3	Influence de la vitesse d'agitation	77
IV.	DETERMINATION DES PARAMETRES THERMODYNAMIQUES D'ADSORPTION DES ADSORBATS SUR LES ARGILES.	80
V	DETERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE D'ADSORPTION DES ADSORBATS SUR LES ARGILES.	85
VI	EQUILIBRES D'ADSORPTION DES ADSORBATS SUR LES ARGILES	95
VII	DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION D'ADSORPTION DES ADSORBATS SUR LES ARGILES.	104
VII.1	Modèles diffusionnels	104
VIII	APPLICATION DE L'ADSORPTION SUR DES REJETS RESIDUAIRES DE L'INDUSTRIE TEXTILE	115
VIII.1	Cinétiques d'adsorption des rejets colorés par les différentes bentonites	117
VIII.2	Neutralisation des rejets industriels	120
IX	MODELISATION ET OPTIMISATION PAR PLANS D'EXPERIENCES.	120
IX.1	INTRODUCTION	120

X.	Etude paramétrique de l'adsorption d'un colorant Jaune Rubinol par la bentonite	125
X.1	Conception des expériences	126
Conclusion	132
Références	134

Liste des figures

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure 1 : Schéma de différentes échelles d'une particule d'argile.

Figure 2 : Eléments structuraux de bases des argiles lamellaires.

Figure 3 : Distance interlamellaire pour les principales familles argileuses.

Figure 4 : Structure de la Montmorillonite.

Figure 5 : Schéma représentatif de la structure de montmorillonite.

Figure 6 : Structure type 1:1, cas de la kaolinite.

Figure 7 : Sites octaédriques selon la position des atomes d'oxygènes et hydroxyles dans une couche octaédrique idéale d'un minéral de type 1 :1.

Figure 8 : Structure moléculaire de la cellulose.

Figure 9 : Les niveaux d'organisation supramoléculaire de la cellulose du bois.

Figure 10 : Azobenzène.

Figure 11 : Anthraquinone.

Figure 12 : Indigo.

Figure 13 : xanthène.

Figure 14: pigment synthétique.

Figure 15 : Ortho nitro phénol.

Figure 16 : vert Basique.

Figure 17 : structure chimiques des principales familles de pesticides.

Figure 18 : Représentation schématique des phénomènes de transport, de transfert et d'interaction dans une structure poreuse.

Figure 19: Classification des isothermes selon B.E.T.

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS

Figure 1 : Spectres infrarouge des argiles utilisées.

Figure 2 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77 K de la bentonite.

Figure 3 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77 K de la bentonite-cellulose.

Figure 4 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77 K de l'argile Djabel Debbagh.

Figure 5 : Diffractogrammes des rayons X de la bentonite-cellulose.

Figure 6 : Diffractogrammes des rayons X de la bentonite.

Figure 7 : Diffractogrammes des rayons X de djabel debbagh.

Figure 8 : Morphologie des particules de l'argile Bentonite-cellulose

Figure 9 : Morphologie des particules de l'argile Bentonite

Figure 10: La formule chimique de deltaméthrine

Figure 11: la formule chimique de carbendazime.

Figure 12: Détermination de q_{max} des adsorbats.

Figure 13: Courbe d'étalonnage du Jaune Rubinol

Figure 14: Courbe d'étalonnage du Jaune Irionyl

Figure 15: Courbe d'étalonnage du Rouge Ispersol.

Figure 16: Courbe d'étalonnage du Decis.

Figure 17: Courbe d'étalonnage du Rodazine.

Figure 18 : Cinétique d'adsorption du Jaune Rubinol sur les argiles utilisées

Figure 19: Cinétique d'adsorption du Jaune Irionyl sur les argiles utilisées.

Figure 20: Cinétique d'adsorption du Rouge Ispersol sur les argiles utilisées.

Figure 21: Cinétique d'adsorption du Decis sur les argiles utilisées

Figure 22: Cinétique d'adsorption du Rodazine sur les argiles utilisées.

Figure 23 : Evolution du pH du Jaune Rubinol en présence des argiles utilisées.

Figure 24 : Evolution du pH du Jaune Irionyl en présence des argiles utilisées.

Figure 25 : Evolution du pH du Rouge Ispersol en présence des argiles utilisées.

Figure 26 : Evolution du pH du Décis en présence des argiles utilisées.

Figure 27 : Evolution du pH du Rodazine en présence des argiles utilisées.

Figure 28 : Evolution du pH d'une eau distillée exempte de colorant en présence des argiles utilisées.

Figure 29 : Influence du pH sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Jaune Rubinol avec les argiles utilisées.

Figure 30 : Influence du pH sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Jaune Irionyl avec les argiles utilisées.

Figure 31: Influence du pH sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Rouge Ispersol avec les argiles utilisées.

Figure 32 : Influence du pH sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Décis avec les argiles utilisées

Figure 33 : Influence du pH sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Rodazine avec les argiles utilisées.

Figure 34: Influence de la température sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Jaune Rubinol avec les argiles utilisées.

Figure 35 : Influence de la température sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Jaune Irionyl avec les argiles utilisées.

Figure 36 : Influence de la température sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Rouge Ispersol avec les argiles utilisées.

Figure 37 : Influence de la température sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Décis avec les argiles utilisées.

Figure 38 : Influence de la température sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Rodazine avec les argiles utilisées.

Figure 39 : Influence de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Jaune Rubinol avec les argiles utilisées

Figure 40 : Influence de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Jaune Irionyl avec les argiles utilisées.

Figure 41 : Influence de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Rouge Ipersol avec les argiles utilisées

Figure 42 : Influence de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Décis avec les argiles utilisées.

Figure 43 : Influence de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Rodazine avec les argiles utilisées

Figure 44 : Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Jaune Rubinol sur les argiles.

Figure 45 : Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Jaune Irionyl sur les argiles.

Figure 46 : Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Rouge Ipersol sur les argiles.

Figure 47 : Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Décis sur les argiles.

Figure 48 : Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Rodazine sur les argiles.

Figure 49 : Détermination des constantes de vitesse du premier ordre d'adsorption du Jaune Rubinol sur les argiles.

Figure 50 : Détermination des constantes de vitesse du premier ordre d'adsorption du Jaune Irionyl sur les argiles.

Figure 51 : Détermination des constantes de vitesse du premier ordre d'adsorption du Rouge Ipersol sur les argiles.

Figure 52 : Détermination des constantes de vitesse du premier ordre d'adsorption du Décis sur les argiles.

Figure 53 : Détermination des constantes de vitesse du premier ordre d'adsorption du Rodazine sur les argiles.

Figure 54 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption du Jaune Rubinol sur les argiles.

Figure 55 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption du Jaune Irionyl sur les argiles.

Figure 56 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption du Rouge Ipersol sur les argiles.

Figure 57 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption du Décis sur les argiles.

Figure 58 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption du Rodazine sur les argiles.

Figure 59 : Détermination des constantes de vitesse du second ordre d'adsorption du Jaune Rubinol sur les argiles.

Figure 60 : Détermination des constantes de vitesse du second ordre d'adsorption du Jaune Irionyl sur les argiles.

Figure 61 : Détermination des constantes de vitesse du second ordre d'adsorption du Rouge Ipersol sur les argiles.

Figure 62 : Détermination des constantes de vitesse du second ordre d'adsorption du Décis sur les argiles

Figure 63 : Détermination des constantes de vitesse du second ordre d'adsorption du Rodazine sur les argiles.

Figure 64 : Les isothermes d'adsorption du Jaune Robinol par les argiles à 25°C.

Figure 65 : Les isothermes d'adsorption du Jaune Irionyl par les argiles à 25°C.

Figure 66 : Les isothermes d'adsorption du Rouge Ipersol par les argiles à 25°C.

Figure 67 : Les isothermes d'adsorption du Décis par les argiles à 25°C.

Figure 68 : Les isothermes d'adsorption du Rodazine par les argiles à 25°C.

Figure 69 : Modélisation des isothermes d'adsorption du Jaune Robinol par les argiles selon le modèle de Langmuir.

Figure 70 : Modélisation des isothermes d'adsorption du Jaune Irionyl par les argiles selon le modèle de Langmuir.

Figure 71 : Modélisation des isothermes d'adsorption du Rouge Ipersol par les argiles selon le modèle de Langmuir.

Figure 72 : Modélisation des isothermes d'adsorption du Décis par les argiles selon le modèle de Langmuir.

Figure 73 : Modélisation des isothermes d'adsorption du Rodazine par les argiles selon le modèle de Langmuir.

Figure 74 : Modélisation des isothermes d'adsorption du Jaune Rubinol par les argiles selon le modèle de Freundlich.

Figure 75 : Modélisation des isothermes d'adsorption du Jaune Irionyl par les argiles selon le modèle de Freundlich.

Figure 76 : Modélisation des isothermes d'adsorption du Rouge Ipersol par les argiles selon le modèle de Freundlich.

Figure 77 : Modélisation des isothermes d'adsorption du Décis par les argiles selon le modèle de Freundlich.

Figure 78 : Modélisation des isothermes d'adsorption du Rodazine par les argiles selon le modèle de Freundlich.

Figure 79 : Détermination des coefficients de la diffusion externe d'adsorption du Jaune Rubinol sur les argiles.

Figure 80 : Détermination des coefficients de la diffusion externe d'adsorption du Jaune Irionyl sur les argiles.

Figure 81: Détermination des coefficients de la diffusion externe d'adsorption du Rouge Ipersol sur les argiles.

Figure 82 : Détermination des coefficients de la diffusion externe d'adsorption du Décis sur les argiles.

Figure 83 : Détermination des coefficients de la diffusion externe d'adsorption du Rodazine sur les argiles.

Figure 84: Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Jaune Rubinol sur les argiles utilisées selon le modèle de Morris et Weber.

Figure 85: Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Jaune Irionyl sur les argiles utilisées selon le modèle de Morris et Weber.

Figure 86: Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Rouge Ipersol sur les argiles utilisées selon le modèle de Morris et Weber.

Figure 87: Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Décis sur les argiles utilisées selon le modèle de Morris et Weber.

Figure 88: Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Rodazine sur les argiles utilisées selon le modèle de Morris et Weber

Figure 89: Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Jaune Rubinol sur les argiles utilisées selon le modèle d'Urano et Tachikawa.

Figure 90: Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Jaune Irionyl sur les argiles utilisées selon le modèle d'Urano et Tachikawa.

Figure 91: Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Rouge Ipersol sur les argiles utilisées selon le modèle d'Urano et Tachikawa.

Figure 92: Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Décis sur les argiles utilisées selon le modèle d'Urano et Tachikawa.

Figure 93: Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Rodazine sur les argiles utilisées selon le modèle d'Urano et Tachikawa.

Figure 94 : Courbe d'étalonnage du rejet Rouge

Figure 95 : Courbe d'étalonnage du rejet Jaune

Figure 96 : Le domaine de variation du facteur compris entre le niveau bas et le niveau haut.

Figure 97 : Espace expérimental défini entre deux facteurs.

Figure 98 : Les niveaux des facteurs définissent des points expérimentaux.

Figure 99 : Les points expérimentaux disposés dans le domaine d'étude.

Figure 100: Les réponses associées aux points du domaine d'étude forment la surface de réponse.

Liste des tables

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau 1 : Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses

Tableau 2: Valeurs de surface spécifique des particules argileuses et schéma représentant la surface interne et la surface externe des particules d'argile.

Tableau 3 : Principaux groupes chromophores et auxochromes

Tableau 4 : Classification des colorants.

Tableau 5: l'évolution des trois plus grandes classes de pesticides des années 1900-2000

Tableau 6 : principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau 1 : Composition chimique des argiles étudiées (%)

Tableau 2 : Analyse granulométrique des argiles étudiées

Tableau 3: Les principales bandes d'absorption IR cm^{-1}

Tableau 4 : les surfaces spécifiques des argiles utilisées.

Tableau 5 : Les résultats des distances interfoliaires d_{001} (Å) des argiles utilisées.

Tableau 6 : Distances interréticulaires en (Å) caractéristiques des différents minéraux présents dans la bentonite.

Tableau 7: Distances interréticulaires en (Å) caractéristiques des différents minéraux présents dans la bentonite-cellulose.

Tableau 8: Distance interréticulaires (\AA) des pics caractéristiques des différents minéraux présents dans l'argile de Djabel Debbagh.

Tableau 9 : Les résultats de la CEC des argiles étudiées

Tableau 10 : les valeurs de q_{max} des adsorbats.

Tableau 11: Les valeurs d'étalonnages du Jaune Rubinol.

Tableau 12 : Les valeurs d'étalonnages du Jaune Irionyl.

Tableau 13: Les valeurs d'étalonnages du Rouge Ispersol.

Tableau 14: Les valeurs d'étalonnages du Decis.

Tableau 15: Les valeurs d'étalonnages du Rodazine.

Tableau 16: Les valeurs des quantités fixées des colorants à l'équilibre par les différentes argiles en (mg/g).

Tableau 17 : Valeurs des pH finaux des solutions organiques en présence des argiles étudiées

Tableau 18 : Résultats de la quantité adsorbée à l'équilibre des adsorbats sur les argiles utilisées en fonction du pH.

Tableau 19 : Résultats de la quantité adsorbée à l'équilibre des adsorbats sur les argiles utilisées en fonction de la température.

Tableau 20: Résultats de la quantité adsorbée à l'équilibre des colorants sur les argiles utilisées en fonction de la vitesse d'agitation.

Tableau 21 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption des adsorbats sur les argiles.

Tableau 22 : Valeurs de l'enthalpie libre de l'adsorption des adsorbats sur les argiles.

Tableau 23 : Constantes de vitesse du premier ordre

Tableau 24 : Constantes des vitesses du pseudo second ordre.

Tableau 25: Constantes des vitesses du second ordre.

Tableau 26 : Comparaison de la quantité adsorbée des adsorbats à l'équilibre sur les argiles entre l'expérience et les modèles utilisés.

Tableau 27 : Constantes du modèle de Langmuir.

Tableau 28 : Constantes du modèle de Freundlich

Tableau 29 : Valeurs des coefficients de diffusion externe.

Tableau 30 : Valeurs des coefficients de la diffusion intra particulaire selon le modèle de Morris et Weber.

Tableau 31 : Valeurs des coefficients de la diffusion intra particulaire selon le modèle d'Urano et Tachikawa.

Tableau 32 : Paramètres organoleptiques et physico-chimiques des rejets réels.

Tableau 33 : Déterminations des C_{max} des rejets réels.

Tableau 34 : Les valeurs d'étalonnages des rejets réels étudiés.

Tableau 35 : Résultats du rejet rouge sur les différentes bentonites.

Tableau 36 : Résultats du rejet jaune sur les différentes bentonites.

Tableau 37 : Résultats du rejet rouge neutralisé sur les différentes bentonites.

Tableau 38 : Résultats du rejet jaune neutralisé sur les différentes bentonites.

Tableau 39 : Niveaux des facteurs utilisés dans la conception factorielle.

Tableau 40: Résultats de la conception expérimentale du couple Jaune Rubinol - bentonite.

Tableau 41 : les coefficients du modèle.

Tableau 42 : Les résultats du modèle.

Tableau 43 : Valeurs optimales des paramètres.

Liste d'abréviation

pH : potentiel d'Hydrogène.

pH_{pzc} : pH de point de charge zéro.

pHi : pH initial.

pHf : pH final.

B: Bentonite.

BC: Bentonite-cellulose.

ADD: Argile de Djabel Debbagh.

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée.

ENOF : Entreprise Nationale des Produits Miniers Non Ferreux et des Substances Utiles

I. Introduction

De nos jours, l'eau est considérée comme une richesse rare qu'il est indispensable de protéger. Or, l'augmentation des activités industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. Ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle d'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans l'eau.

La qualité de l'eau qu'elle soit destinée à la consommation humaine, à l'irrigation ou tout simplement rejetée dans la nature, vers les rivières, les océans ou le sol, est devenue un problème capital et un souci majeur pour les pouvoirs publics, les instances et organismes nationaux et internationaux. C'est pour cela la protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur. Tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce, soit parce qu'ils manquent d'eau, soit parce qu'ils la polluent. La disparité entre les besoins et la disponibilité de l'eau demande d'imaginer de nouveaux moyens d'acheminement et de traitement pour augmenter la disponibilité des ressources. Il est indispensable de protéger l'eau et il faut pouvoir fournir la quantité nécessaire à la consommation domestique et industrielle, recycler le plus possible les eaux usées et limiter les rejets polluants dans le milieu naturel.

Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tout secteur. Des industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, l'agro-alimentaire, le textile, la papeterie, les tanneries etc... produisent des effluents très divers qui nécessitent chaque fois des investigations nouvelles et la mise au point de procédés de traitements spécifiques. Ceci a donc stimulé et encouragé l'amélioration des techniques de dépollution existantes et le développement de nouveaux procédés, permettant de satisfaire et de se conformer aux normes internationales de plus en plus restrictives. Différentes techniques ont été utilisées

pour l'élimination de certains polluants solubles dans les effluents industriels ou domestiques. Elles sont différentes les unes par rapport aux autres et peuvent être citées à titre d'illustration l'adsorption, l'électrolyse, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, la filtration membranaire etc...

L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour cette élimination de polluants, à cause de sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé mais reste très onéreux et nécessite en plus une régénération, constituant un facteur limitant [1]. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles. En effet la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance, sa régénération, etc...

La présente étude s'inscrit dans cette perspective en essayant de tester des matériaux naturels où le critère principal de choix de ces derniers repose surtout sur des considérations purement économiques. Car nous sommes toujours à la recherche de matériaux naturels n'ayant pas une utilité évidente afin éventuellement de les valoriser en les utilisant pour des tâches bien spécifiques, soit à l'état brut ou après certaines opérations ne nécessitant pas de grands investissements en apport d'énergie ou de matière, afin d'obtenir une amélioration notable de leur efficacité, car le degré d'investissement conditionnera le choix d'un support donné.

Le présent travail a pour but de :

✓ Tester deux argiles de différentes régions d'Algérie : la bentonite de Maghnia et l'argile de Djebel Debbagh de Ain Berbar en vue d'éliminer des polluants organiques : trois colorants acides (le Jaune Rubinol, le Jaune Irionyl et le Rouge Ipersol qui sont souvent rencontrés dans les effluents de l'industrie textile de Tlemcen) et deux pesticides (un insecticide : Decis et un fongicide : Rodazine).

✓ Modifier la structure de la bentonite par la cellulose afin d'améliorer son utilisation dans le domaine du traitement des eaux polluées.

L'objectif de cette étude consiste à :

- ❖ Simplifier le mode de traitement des eaux polluées avec un coût moins élevé,
- ❖ Améliorer la qualité et le rendement du traitement des eaux de rejet,
- ❖ Sauvegarder l'environnement des effets néfastes des polluants organiques.

Ce travail est présenté sous forme de deux parties principales l'une théorique et l'autre expérimentale. Dans la première partie nous effectuons tout d'abord une étude bibliographique (Chapitre I), qui donne une vue générale sur les argiles, les colorants, les pesticides et l'adsorption. La deuxième partie expérimentale est subdivisée en deux chapitres :

Chapitre II : La partie expérimentale concerne une présentation des méthodes d'analyses de caractérisation physico-chimique des argiles. Les protocoles opératoires utilisés pour la réalisation de ce travail sont détaillés.

Chapitre III : La troisième grande partie est consacrée à la présentation et discussion des différents résultats obtenus concernant : la caractérisation physico-chimique des argiles, l'adsorption des polluants organiques sur les argiles utilisées. Une étude particulière concernant le meilleur support. Une partie est consacrée à la modélisation des essais d'adsorption par un plan d'expériences avec l'optimisation des paramètres par la méthodologie des surfaces de réponses. Ensuite nous avons étudié l'influence des paramètres expérimentaux (pH, Température du milieu et la vitesse d'agitation) sur le pouvoir adsorbant des argiles étudiées vis-à-vis des polluants utilisés. Cette étude est clôturée par des modélisations cinétique, thermodynamique et diffusionnelle des résultats obtenus.

I. ARGILE

I.1. Définition de l'argile

L'argile est une roche sédimentaire, composée pour une large part de minéraux spécifiques, silicates en général d'aluminium plus ou moins hydratés, à structure feuilletée (phyllosilicates) ou structure fibreuse (sépiolite et palygorskite) qui explique leurs qualités d'absorption et leur plasticité [2]. L'argile est essentiellement constituée de silicates d'alumine hydratés, dans lesquels sont imbriqués des éléments minéraux qui lui donnent sa coloration. Ces éléments présents en quantités réduites sont des oxydes d'alumine, de titane, de calcium, de magnésium, de potassium et de sodium [3]. Sa formule générale ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{XSiO}_2, \text{YH}_2\text{O}$).

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par [4, 5] :

- ✓ Leur abondance dans la nature,
- ✓ L'importance des surfaces qu'elles développent,
- ✓ La présence de charges électriques sur ces surfaces,
- ✓ L'échangeabilité des cations interfoliaires responsable de l'hydratation et du gonflement, ce qui confère à ces argiles des propriétés hydrophiles.

L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (Kaolinite, montmorillonite, etc...) et de certaines impuretés [6, 7].

Les impuretés sont constituées de :

- ✓ Oxydes et hydroxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).
- ✓ Minéraux ferrifères : l'hématite Fe_2O_3 , la magnétite Fe_3O_4 .
- ✓ Carbonates : la calcite CaCO_3 , la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.
- ✓ Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$.
- ✓ Matières organiques.

I.2. Morphologie des argiles

A l'œil nu, l'argile se présente sous la forme d'une poudre très fine dont la taille ne dépasse pas quelques micromètres (typiquement $< 4\mu\text{m}$) [2]. Pour clarifier, nous allons utiliser le terme "agrégat" pour représenter les argiles à l'état poudreux. Les agrégats se composent, en général, de petites particules ayant une forme plus ou moins rectangulaire, appelée "particules primaires". Ces particules primaires sont elles-mêmes assemblées en "cristallites" ou "tactoïdes". Chaque cristallite est constituée d'un empilement de feuillets, d'une épaisseur 1 nanomètre et de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de nanomètres d'extension latérale. Ces feuillets sont reliés entre eux par des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets, ainsi que des forces de van der Waals. Nous présenterons un peu plus de détails dans le paragraphe suivant. La Figure 1 présente schématiquement les différentes échelles de taille des particules d'argile.

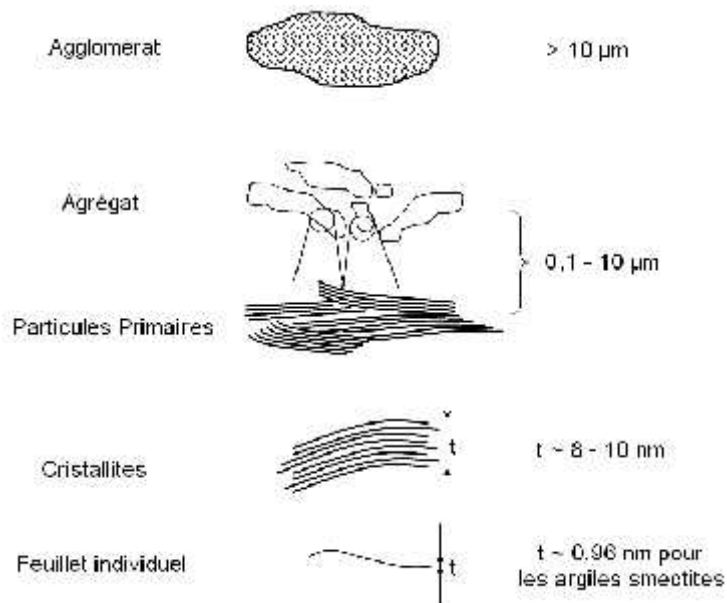


Figure 1: Schéma de différentes échelles d'une particule d'argile [8]

I.2.1. Structure cristallographique des argiles

La structure des argiles a été étudiée et déterminée il y a de nombreuses années. Elles sont formées à partir d'éléments structuraux élémentaires, les tétraèdres de silice (SiO_4) et les octaèdres d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH}_6)$), illustrés sur la Figure 2.

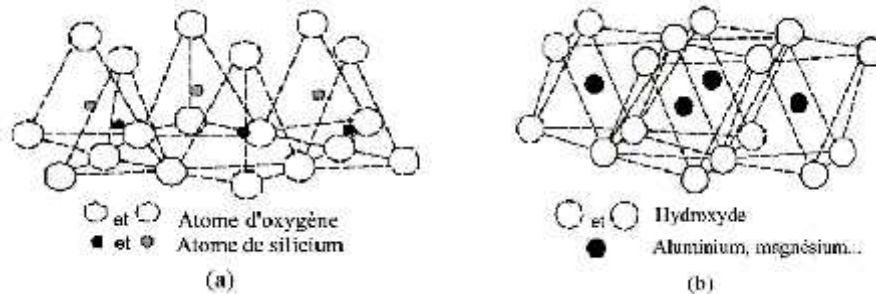


Figure 2 : Eléments structuraux de bases des argiles lamellaires [9]

Ces deux éléments sont associés pour former deux types de "couches", tétraédrique (T) et octaédrique (O), et reliées entre elles par la mise en commun d'oxygène.

Les feuilletts résultent alors d'une combinaison de la couche tétraédrique et de la couche octaédrique. Selon l'agencement des deux couches et la substitution isomorphe (Substitution isomorphe : dans un réseau cristallin, substitution d'un atome par un autre de même taille, sans briser ni modifier la structure cristalline du minéral), les argiles peuvent être dénombrées en un très grand nombre d'espèces. La classification principale, selon les minéralogistes, est la suivante [10] - Les minéraux argileux T-O ont une distance interlamellaire de 7 Å (kaolinite).

- Les minéraux argileux T-O-T ont une distance interlamellaire de : 9,5 Å pour les argiles n'ayant aucune substitution isomorphe (talc, pyrophyllite) donc, aucune charge ni cations compensateurs.

Les argiles anhydres (présence principalement de cations K^+ dont la distance interlamellaire est de 10 Å).

Pour les argiles du groupe smectite ainsi que du groupe vermiculite, la distance interlamellaire varie selon l'environnement. Dans le cas d'une montmorillonite anhydre (séchée), elle vaut environ 9,6 Å [11].

- Les minéraux argileux T-O-T-O, comme le chlorite, présentent une distance interlamellaire de 14 Å.

Les argiles se caractérisent par une structure particulière en couches, avec parfois divers matériels remplissant l'espace entre les feuillets. Par conséquent, la distance qui sépare ces derniers, appelée la "distance interlamellaire (d_{001})", varie selon le classement. Elle dépend en général du type de cation compensateur présent sur la surface et de l'état d'hydratation du silicate. La distance interlamellaire de trois structures principales est présentée sur la Figure 3. Ces valeurs sont désignées pour des argiles ayant une distance stable, donc indépendante de l'environnement, notamment l'humidité [2].

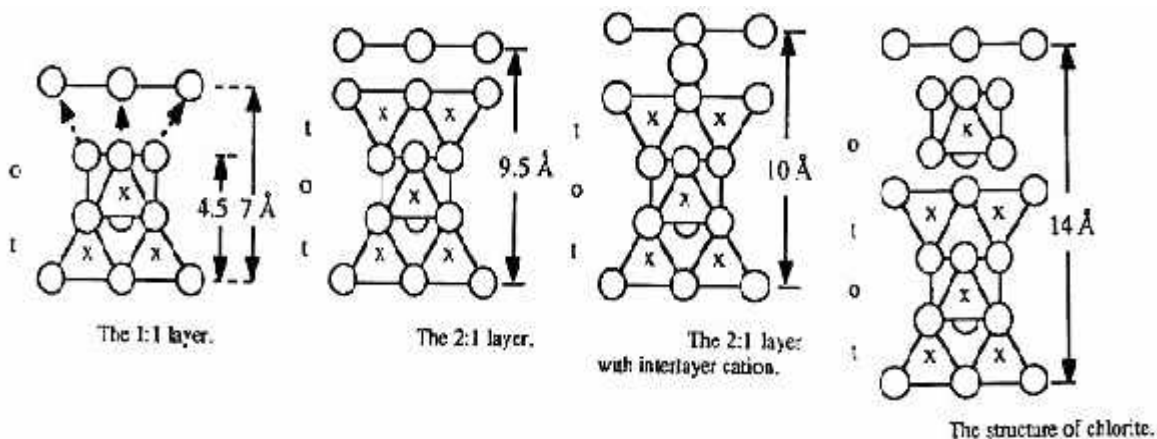


Figure 3 : Distance interlamellaire pour les principales familles argileuses [2].

I.3. Propriétés des minéraux argileux

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille des particules, à la structure en feuillet et à leur charge variable [12, 13].

I.3.1. Charge des surfaces argileuses

La plupart des argiles, notamment celles du groupe smectites, se caractérisent principalement par une surface électrique non neutre, qui est due à la fois aux substitutions isomorphiques et à l'environnement, conduisant à deux différentes contributions [4] :

➤ La charge permanente

La charge permanente est principalement négative et située à la surface. Elle provient des substitutions isomorphiques au sein du feuillet, résultant du remplacement des

cations métalliques par ceux d'un autre métal, de valence plus faible. Il conduit donc à un déficit de charge en surface des feuillets, compensé par la présence des cations compensateurs tels que Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+} .

➤ **La charge variable**

Elle peut être positive ou négative et est située aux bords des feuillets. Elle n'apparaît qu'en suspension. Il s'agit donc ici d'une charge dépendant du pH de la solution. En milieu acide, l'espèce positivement chargée est prédominante, alors qu'en milieu basique, c'est l'espèce négativement chargée qui est majoritaire.

I.3.2. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) est une mesure de la capacité d'une argile à échanger des cations compensateurs. Elle dépend à la fois de la charge permanente et de la charge variable. Elle mesure, en effet, le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+}) afin de compenser la charge électrique de 100 g d'argile calcinée, à pH 7.

Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100g). En général, pour les argiles présentant des cations échangeables comme par exemple la Na^+ -montmorillonite, la CEC peut être considérée comme équivalente à la charge totale présente sur la surface. Le Tableau 1 donne les valeurs de CEC pour les principales familles argileuses [2].

Tableau 1 : Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses

Echantillons	CEC (meq/100g)
Smectites	80 -150
Vermiculites	120 - 200
Illites	10 - 40
Kaolinite	1 - 10
Chlorite	< 10

I.3.3. Propriété de gonflement

La propriété de gonfler en présence d'eau varie d'une famille argileuse à une autre. Les minéraux argileux T-O n'ont pas normalement de charges présentes sur la surface. La couche tétraédrique est totalement occupée par Si^{4+} et la couche octaédrique, quant à elle, est totalement occupée par Al^{3+} ou Mg^{2+} . S'il y a une substitution au sein d'une couche, il y aura toujours une compensation par la substitution dans d'autres couches. Ainsi, la neutralité est toujours maintenue [2]. Cette propriété particulière rend les argiles T-O et leur structure stables, notamment la distance entre les feuillets, n'est pas affectée par la présence d'eau.

Elles n'ont aucune capacité à gonfler et c'est précisément la raison pour laquelle on ne peut obtenir de nanocomposites à partir de cette famille d'argile, car les feuillets ne sont pas séparables.

Dans le cas des minéraux argileux T-O-T, il existe deux groupes présentant les propriétés de gonflement, le groupe des vermiculites et celui des smectites. Leurs propriétés de gonflement sont principalement gouvernées par les paramètres suivants [2] :

- la nature des cations compensateurs. Plus les cations compensateurs sont petits et peu chargés, plus le gonflement est important. Le gonflement croît dans l'ordre des cations suivants : $\text{K}^+ < \text{Fe}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$.
- la localisation des substitutions isomorphiques au sein des feuillets. Les feuillets à substitution octaédrique, comme les smectites par exemple, ont une charge nettement inférieure par rapport à la substitution tétraédrique, grâce à l'effet d'écran de la couche tétraédrique. Ceci réduit les interactions entre les feuillets, donc l'eau peut facilement s'immiscer dans l'espace de ces derniers.

Les charges d'origine tétraédrique comme les vermiculites sont plus fortes en surface car la substitution se localise près de la surface. Les interactions entre les feuillets sont donc plus fortes et gênent la pénétration des molécules d'eau.

La propriété de gonflement a un lien direct avec la CEC. Le gonflement passe tout d'abord par la présence des cations compensateurs, donc une valeur de CEC non

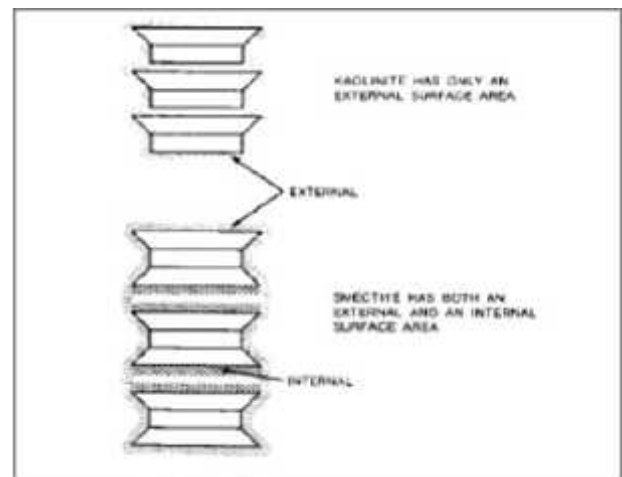
nulle. Une valeur de CEC trop importante se traduit par une forte force d'attraction électrostatique qui limite le gonflement. C'est pour cette raison que les smectites, ayant une CEC modérée, sont les argiles possédant les meilleures propriétés de gonflement.

I.3.4. Surface spécifique

Le tableau 2 donne les valeurs caractéristiques des surfaces des grandes familles argileuses. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire [4].

Tableau 2: Valeurs de surface spécifique des particules argileuses et schéma représentant la surface interne et la surface externe des particules d'argile [4].

Surfaces approximatives d'argiles tranchées			
Argile	Surface (m ² /g)		
	Interne	Externe	Total
Smectite	750	50	800
Vermiculite	750	<1	750
Chlorite	0	15	15
Kaolinite	0	15	15
Illite	0	25	30



On remarque que la surface spécifique des argiles dépend essentiellement de la surface interne. Pour les argiles gonflantes, la surface spécifique est largement supérieure à celle des argiles non gonflantes [4].

L'ensemble des caractéristiques physique et structurelle des argiles lamellaires montre qu'il y a plusieurs types d'argiles ayant une possibilité d'être employées pour la réalisation de nanocomposites. Le premier critère est la capacité de gonflement, pour que les feuillets soient séparables. Cependant, cela n'est pas suffisant car la capacité à gonfler en présence d'eau est due à la présence de cations

compensateurs hydratés, ce qui rend les argiles trop hydrophiles pour permettre l'intercalation de molécules organiques comme les polymères.

A l'heure actuelle, il existe des argiles modifiées commercialisées pour la réalisation des nanocomposites. Elles sont majoritairement réalisées à partir de l'argile de type montmorillonite, et c'est sans doute l'argile la plus utilisée dans ce domaine. En effet, le choix de l'argile de type montmorillonite est judicieux, car elle se situe dans le groupe smectite, l'un des groupements d'argile ayant la capacité de gonflement la plus élevée. En comparant aux autres argiles smectites, la montmorillonite présente la surface spécifique la plus importante et une force électrostatique assez faible (substitution octaédrique), rendant la modification par échange cationique facile.

I.4. Utilisation des argiles dans le domaine de l'environnement

Les argiles jouent un rôle significatif pour réduire les problèmes de pollution de l'environnement et leurs applications augmentent sans cesse. Parmi celles-ci [14, 15]:

- Le rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs (rétention du Cs 137 après l'accident de Tchernobyl) ;
- Leur rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols ; Le rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges ;

II. BENTONITE

Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des Montmorillonites de formule brute: $Si_4 (Al_{(2-x)} R_x) (O_{10}, H_2O) (Ce_x, nH_2O)$ ou $Si_4 (Al_{(2-x)} R_x) (H_2O)_n$ avec :

- R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni
- Ce (cations échangeables) = Ca, Na, Mg.

Les caractéristiques physico-chimiques, les propriétés clarifiantes de bentonites d'origines diverses furent l'objet de nombreuses études. En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara)

dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [16].

II.1. Origine de la bentonite

Les bentonites sont des argiles d'origine volcanique, constituées principalement de montmorillonite; l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près du Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). La bentonite est une dénomination de la montmorillonite. Sous sa forme brute naturelle, la bentonite est une roche tendre ayant à peu près la consistance du kaolin, c'est à dire friable, onctueuse au toucher, sa teinte est blanche, grise ou légèrement teintée de jaune. Elle provient de la dévitrification des couches volcaniques sous l'influence des eaux à réaction alcaline ou acide. En plus de la montmorillonite, cette terre peut contenir d'autres minéraux argileux (kaolinite, illite,...) ainsi que des impuretés sous forme de gypses, de carbonates,...etc.

II.2. Types de bentonites :

On distingue trois types de bentonites par rapport à leur pouvoir de rétention de molécules organiques, qui sont :

- Bentonite sodique naturelle
- Bentonite calcique naturelle
- Bentonite activée

II.2.1. Bentonites naturelles

En fonction de la nature du cation échangeable présent, il existe à l'état naturel deux types de bentonites:

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

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

II.2.2. Bentonites activées

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des bentonites calciques, ces dernières sont le plus souvent activées par du carbonate de sodium puis séchées et broyées; on obtient ainsi des bentonites calciques activées dont les propriétés sont égales ou supérieures à celles des bentonites sodiques. Les propriétés de ces bentonites ainsi activées ou permutées sont moins stables dans le temps (3 à 18 mois) et dépendent de l'activation et des taux de magnésium, calcium et sodium. Ces différents types de bentonites se présentent sous forme de poudre ou de granulés sphériques ou cylindriques. Elles ont des couleurs très variables allant du blanc pour les produits les plus purs au gris, beige ou vert pour les autres.

II.3. Structure cristalline du feuillet élémentaire

Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (T-O-T) (Figures 4 et 5).

Les ions Si^{4+} sont situés à l'intérieur d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes.

Les ions Al^{3+} sont situés à l'intérieur d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par quatre atomes d'oxygènes et deux ions hydroxyles.

Les feuillets élémentaires sont de type 2/1 séparés par des molécules d'eau et des cations échangeables [2, 17, 18].

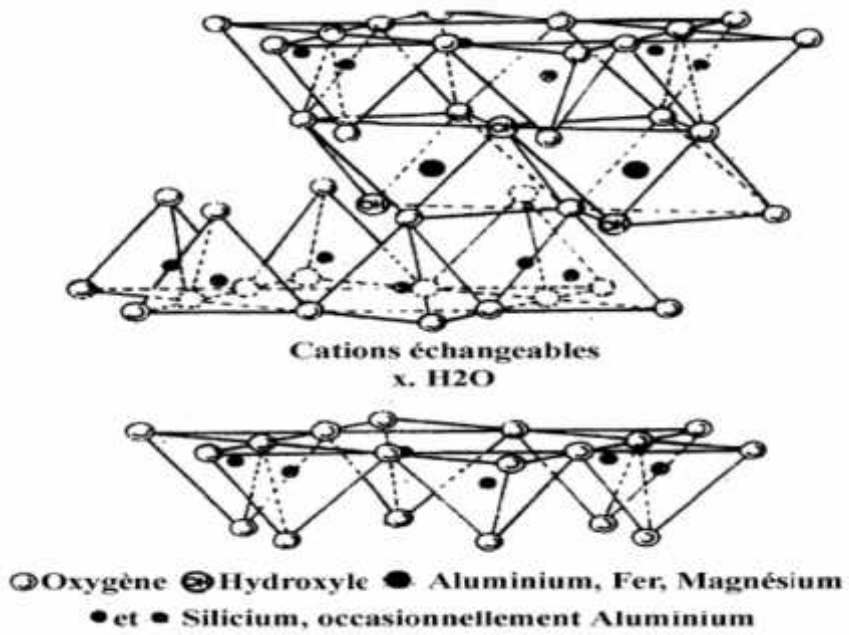


Figure 4 : Structure de la Montmorillonite.

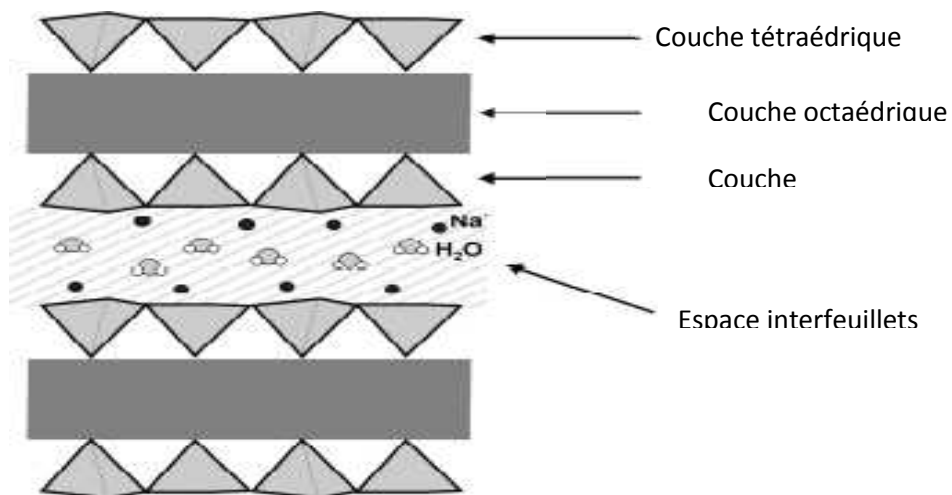


Figure 5 : Schéma représentatif de la structure de montmorillonite.

II.4. Propriétés de la bentonite

La bentonite se disperse facilement dans l'eau. On obtient une suspension dont les propriétés sont en fonction des caractéristiques suivantes:

✓ **Aptitude au Gonflement**

A l'état anhydre, les feuillets argileux sont liés les uns aux autres mais ils s'écartent en présence d'eau, ce qui constitue l'une des propriétés caractéristiques des montmorillonites [14, 19]. Des études ont montré que l'intensité du gonflement dépend de la taille du cation compensateur et de la quantité d'eau totale [20, 21]. Le gonflement est illimité dans le cas des cations monovalents : Na^+ , Li^+ , H^+ ou Ag^+ . L'hydratation dans le cas des cations divalents est généralement limitée à 3 couches d'eau.

✓ **cations échangeables et adsorption:**

Les argiles ont la propriété d'adsorber certains anions et cations et de les retenir dans un état échangeables avec d'autres ions en solution. Dans les argiles, les cations échangeables les plus communs sont par ordre décroissant: Ca_2^+ , Mg_2^+ , H^+ , K^+ , NH_4^+ et Na^+ . Dans le cas de la montmorillonite, le motif cristallin présente une charge négative au sein du feuillet par suite de la substitution d'ions Al_3^+ par des ions Mg_2^+ , en couche octaédrique, et des ions Si_4^+ par des ions Al_3^+ en couche tétraédrique. Cette charge négative est évidemment compensée par un nombre équivalent de cations. Pour des raisons de neutralisation électrique, ces cations se logent dans les espaces inter foliaires ainsi qu'à la surface des feuillets. Le cation majoritairement représenté conditionne largement les propriétés physico-chimiques des bentonites. Le dosage des cations permet donc de déterminer la nature de l'argile: sodique, calcique ou magnésienne [22].

II.5. L'utilisation de la bentonite

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes, etc...). La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage. Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation).

III. KAOLIN

III.1. Définition

Le terme kaolin, d'origine chinoise, vient de "Kao ling". Il signifie littéralement « haute colline ». Cette matière première entrant dans la fabrication des porcelaines chinoises était extraite d'une colline proche de King Teching à partir de 210 avant Jésus-Christ [23].

Le kaolin est une roche composée essentiellement de kaolinite, résultant de la décomposition des granites et des feldspaths par hydrolyse sous un climat chaud et humide, ou par une action hydrothermale.

La kaolinite est une argile TO dioctaédrique dont le cation octaédrique est l'aluminium. Elle a pour formule $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

III.2. Structure de la kaolinite

La kaolinite présente une structure de type 1:1, avec une équidistance d'environ 7Å et elle est de type dioctaédrique (un site octaédrique sur trois reste vacant). Les trois sites de la couche octaédrique sont donc remplis par deux cations d'aluminium et le troisième site est lacunaire. C'est la position des sites vacants qui permet de différencier les minéraux de type 1: 1 : kaolinite dickite et nacrite (figure 6). Les faces

basales sont de deux types, constituées, soit d'atome d'oxygène organisés en réseau hexagonal, soit d'OH en assemblage compact.

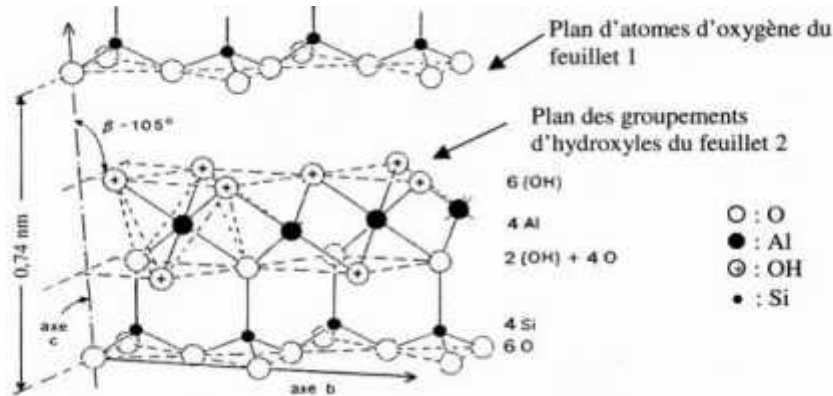


Figure 6. Structure type 1:1, cas de la kaolinite [24]

Les feuillets successifs sont empilés de sorte que les atomes d'oxygènes d'un feuillet sont situés faces à des hydroxyles d'un feuillet voisin. Ainsi des liaisons hydrogènes stabilisent l'empilement [25, 11]

La formule structurale de la kaolinite est $\text{Si}_4\text{O}_{10} [\text{Al}(\text{OH})_2]_4$ ou $2[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$.

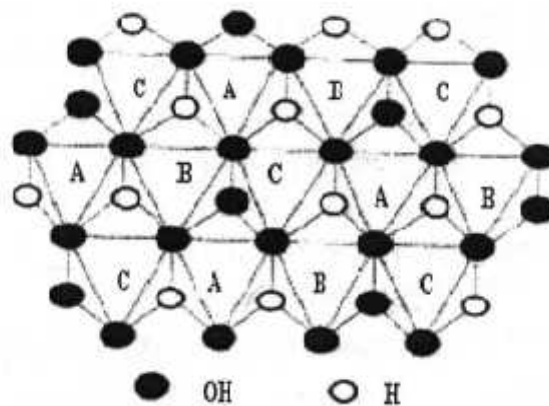


Figure 7. Sites octaédriques selon la position des atomes d'oxygènes et hydroxyles dans une couche octaédrique idéale d'un minéral de type 1 : 1 [24]

III.3. Djebel debbagh

Cette argile est extraite des carrières du Djebel debbagh à l'ouest de Guelma dans un lieu de coordonnées géographiques (36°31'52 N et 7° 16'03 E) situé à l'est de l'Algérie [26]. C'est à dire à 35 km au Nord-Ouest de la ville de Guelma et à 8km au Nord de la ville de Hammam Debbagh. Il est constitué d'un massif allongé approximativement Est-Ouest sur 10Km de longueur et de 3 km de largeur. Au Nord, il est entouré de Djebel Bou-Aslouge et de la dépression de Roknia au sud par le bassin de Hammam Debbagh et des vallonnements de Mechtat la Baida, à l'ouest par le plateau de Roknia et des collines d'El Fedjoudj et du Bouzitoun à l'est. Le gisement du kaolin de Djebel Debbagh se présente sous forme d'un vaste dôme de 3 km allongé approximativement Est-ouest sur 10 km et a une largeur maximale de 3km, et de superficie de 391 hectares [27].

Cette région est un ancien bassin d'effondrement, longtemps fermé, ou s'est entassé un ensemble varié de sédiments allant du miocène au quartenaire [26].

IV. LA CELLULOSE [28]

Les polysaccharides sont les polymères organiques les plus abondants sur Terre. Près de 10^{12} tonnes de cellulose, d'amidon et d'autres biopolymères sont générés tous les ans par la photosynthèse tandis que la production annuelle des polymères dérivés des produits pétroliers est quatre à cinq fois plus faible. L'utilisation annuelle est $5 \cdot 10^8$ tonnes de cellulose par an sous forme de bois, de papier, de textile, de plastiques etc...

La cellulose est le constituant essentiel des poils de coton, des fibres corticales du lin, du chanvre, de la ramie, de la membrane cellulaire de tous les végétaux. Sa teneur y varie entre 30% et 50%.

Outre la cellulose, on trouve dans les tissus végétaux entre 20% et 30% d'autres polysaccharides (hexosanes et pentosanes) groupés sous le nom d'hémicelluloses.

Le taux de la lignine, qui est un ensemble de substances macromoléculaires à corps cycliques riches en carbone, varie selon les espèces entre 15% et 30%.

Les tissus végétaux contiennent, en quantités faibles, d'autres substances : matières grasses, amidon, colorants, résines et cires. Leurs taux sont variables suivant les espèces.

Les tissus végétaux contiennent de l'eau, en quantité variable suivant les conditions de stockage. Après séchage à l'étuve à 100°C, il reste à peu près 1% d'eau fortement liée aux constituants des tissus.

Naturellement, ce matériau fondamentalement important est étudié depuis longtemps. Les recherches sur la formation de la cellulose, son isolation et purification, ses propriétés, sa réactivité et son utilisation ont contribué à la compréhension de sa nature et de son comportement. Bien que la structure chimique de la cellulose soit bien connue, sa structure cristalline et fibreuse n'est pas complètement résolue.

IV.1. La structure de la cellulose

La cellulose est un homopolymère linéaire composé d'unités anhydroglucopyranoses liées entre elles par des liaisons glycosidiques en -1,4. La Figure 8 présente sa structure moléculaire.

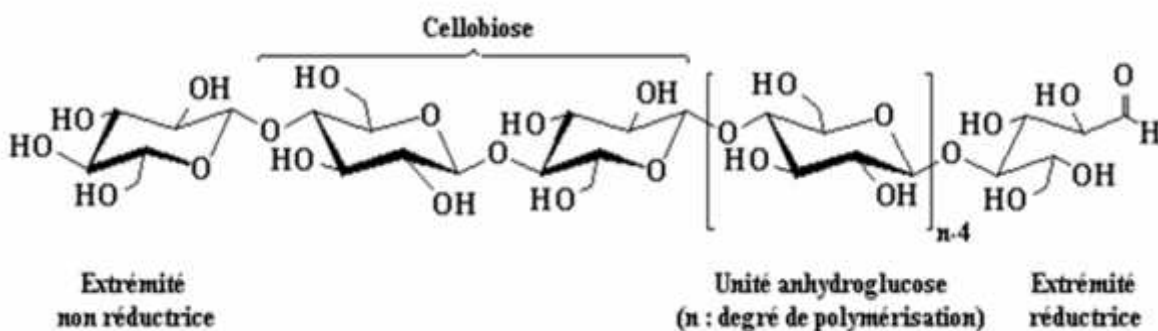


Figure 8 : Structure moléculaire de la cellulose.

Les chaînes de cellulose ont une forte tendance à s'agréger entre elles en raison de leur constitution chimique et de leur conformation spatiale. La base moléculaire est un réseau de liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires.

Grâce à leur position équatoriale, les groupes hydroxyyles des chaînes cellulosiques sont placés tout au long de la molécule étirée.

Cette position particulière les rend disponibles à la formation des liaisons hydrogènes. Ces liaisons poussent les chaînes à se regrouper formant ainsi des structures cristallines ordonnées.

Les chaînes sont généralement plus longues que les zones cristallines, elles traversent donc plusieurs de ces zones, lesquelles, à leur tour, sont reliées par des régions désordonnées. Les liaisons hydrogènes inter-chaînes dans les zones cristallines sont fortes, donnant ainsi aux fibres une bonne ténacité et l'insolubilité dans la plupart des solvants. Elles protègent également la cellulose de fusion. Dans les zones moins ordonnées les chaînes sont plus disposées à se lier avec d'autres molécules, comme l'eau, par exemple.

L'arrangement cristallin de base est la microfibrille dont la taille peut varier de 2nm à 20nm selon l'espèce, elle est constituée d'un ensemble de chaînes cellulosiques associées d'une façon parallèle. Les microfibrilles s'associent pour donner des structures ordonnées de taille plus importante : les fibres. Ces dernières sont composées de plusieurs couches de microfibrilles orientées de manière unique qui dépendent de l'origine de la cellulose (Figure. 9).

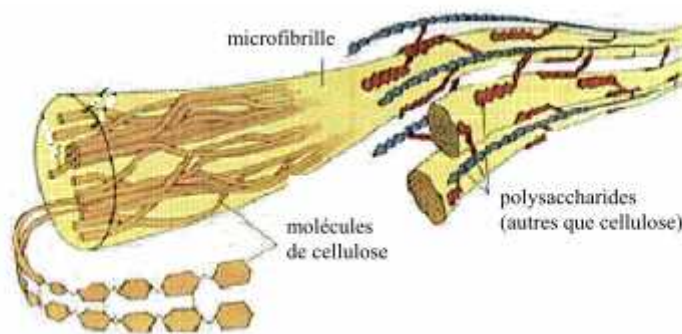


Figure 9 : Les niveaux d'organisation supramoléculaire de la cellulose du bois.

Les fibres naturelles non traitées présentent un degré de polymérisation (DP ou nombre de motifs anhydroglucose) atteignant plusieurs milliers d'unités. Le degré de polymérisation de la cellulose varie en fonction de son origine et de son prétraitement ; il peut être de 12000 pour une fibre de coton ou de 1000 pour la pâte de bois.

V. COLORANTS

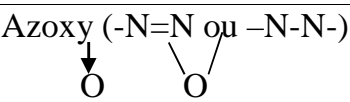
V.1. Historique

L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée à la découverte de la mauvéine (aniline, colorant basique) par William Henry Perkin en 1856 et de la fuchsine par Verguin en 1858; aujourd'hui il y a plus de 10000 colorants, ce nombre important a nécessité l'établissement d'un système de classification, un index des colorants en anglais a été mis au point par la « society of dyes and colorists » (UK) et par «American Association of textile chemists and colorists » noté (colour Index C.I.), qui décrit les caractéristiques essentielles de chaque colorant telles : leur formule chimique, leur couleur et leur nuance, leur résistance codifiée à la lumière, aux solvants, à la chaleur, aux différents agents chimiques, ainsi qu'une description des principaux domaines d'utilisation [29].

V.2. Définition

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc...). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) en lumière colorée. Le tableau 3 représente les groupes chromophores et auxochromes [29, 30, 31, 32].

Tableau 3: Principaux groupes chromophores et auxochromes

<i>Groupes chromophores</i>	<i>Groupes auxochromes</i>
Azo (-N=N)	Amine primaire (Amino -NH ₂)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	Amine secondaire (Méthylamino -NHCH ₃)
Carbonyle (C=O)	Amine tertiaire (Diméthylamino -N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (C=S)	Groupes donneurs d'électrons NH ₃ , -COOH, -SO ₃ H
Méthine (-CH=, -CR=)	Iodi (I ⁻)
Azométhine (-CH=NH)	Bromo (Br ⁻)
Azométhine N substitué (-CH=N-)	Chloro (Cl ⁻)
Azoxy (-N=N ou -N-N-) 	

L'utilisation d'une matière colorante doit répondre à un certain nombre de critères [33]:

-) résistance à l'abrasion,
-) stabilité photolytique des couleurs,
-) résistance à l'oxydation chimique (notamment des détergents) et aux attaques microbiennes.

V.3. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon deux aspects [34] :

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.

Tableau 4: Classification des colorants.

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

V.3.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [33], on peut citer les colorants suivants :

Les colorants azoïques

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo ($-N=N$) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques liés par un groupe chromophore azo.

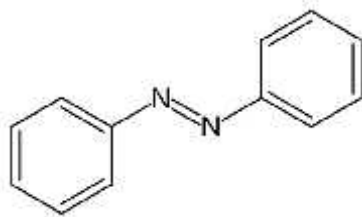


Figure 10 : Azobenzène

Les colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.

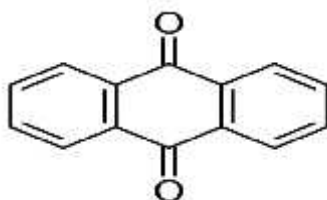


Figure 11 : Anthraquinone

Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent un changement de coloration pouvant aller de l'orange au turquoise etc...

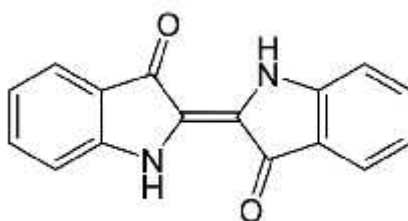


Figure 12 : Indigo

Les colorants xanthènes

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines.

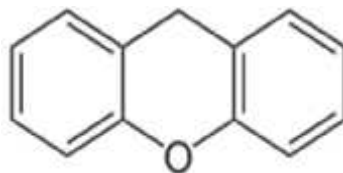


Figure 13 : xanthène

Les phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc...).

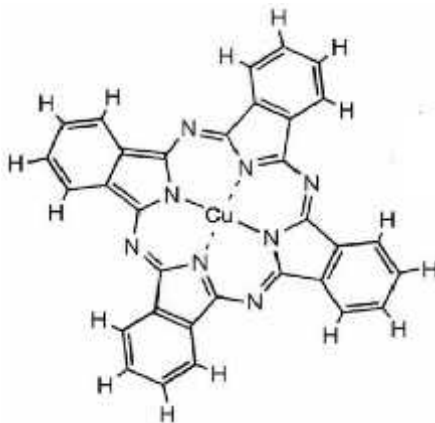


Figure 14: pigment synthétique

Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

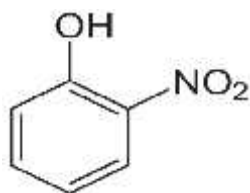


Figure 15 : Ortho nitrophénol

Les colorants triphénylméthanés

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérive toute une série de matières colorantes.

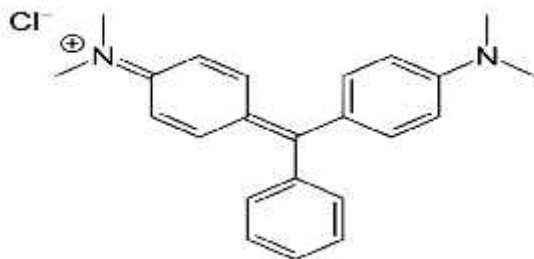


Figure 16 : vert Basique

V.4. Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [35] : Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...).

-) Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
-) Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
-) Dans l'industrie pharmaceutique (colorants)
-) Dans l'industrie des cosmétiques.
-) Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
-) Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles.
-) Dans l'imprimerie (encre, papier).

VI. PESTICIDE

VI.1. Historique et définition

La première utilisation des pesticides en agriculture date de l'antiquité. Leur développement a ensuite suivi celui de la chimie minérale. Les composés alors employés étaient des dérivés de composés minéraux ou de plantes comme par exemple, ceux à base d'arsenic, de cuivre de zinc, de manganèse ou de sulfate de nicotine. Puis, à partir de la seconde guerre mondiale, les pesticides ont bénéficié du développement de la chimie organique. Les composés synthétiques majoritaires ont d'ailleurs été à l'origine de l'expansion rapide des produits phytosanitaires à partir de 1940 (Tableau 5) [36].

Les pesticides ou les produits phytosanitaires, sont définis comme des substances dont les propriétés chimiques contribuent à la protection des plantes cultivées et des produits récoltés. Ce sont des formulations contenant une ou plusieurs substances chimiques minérales ou organiques, synthétiques naturelles. La plupart de celles utilisées aujourd'hui sont de nature organique dont un petit nombre est extrait ou dérivé de plantes [37].

Tableau 5: l'évolution des trois plus grandes classes de pesticides des années 1900-2000

Evolution des produits			
	Herbicides	Fongicides	Insecticides
Avant 1900	Sulfate de cuivre Sulfate de fer	Soufre Sels de cuivre	Nicotine
1900 - 1920	Acide sulfurique		Sels d'arsenic
1920 - 1940	Colorants nitrés		
1940 - 1950	phytohormone		Organo-chlorés Organo-phosphores
1950 - 1960	Triazines, urées Substituées carbamates	Dithiocarbates phtalimides	Carbamates
1960 - 1970	Dipyryles, Toluidines....	Benzimidazole	
1970 - 1980	Amino-phosphonates, propionates	Traizoles Dicarboximides Amides, phosphites Morholines	Pyréthrinoides Benzoyl-urées (Régulateurs de croissance)
1980 - 1990	Sulfonyl urées...		
1990 - 2000		Phénylpyrroles Strobilurines	

VI.2. Classification [38]

Les pesticides disponibles aujourd'hui sur le marché sont caractérisés par une telle variété de structures chimiques, de groupes fonctionnels et d'activités que leur classification est complexe. D'une manière générale, les substances actives peuvent être classées soit en fonction de la nature de l'espèce à combattre (1^{er} système de classification) soit en fonction de la nature chimique de la principale substance active qui les compose (2^{eme} système de classification).

VI.2.1. Premier système de classification

Le premier système de classification repose sur le type de parasites à contrôler. Il existe principalement trois grandes familles d'activités qui sont les herbicides, les fongicides et les insecticides.

a. Les herbicides

Les herbicides présentent les pesticides les plus utilisés dans le monde, toutes cultures confondues. Ils sont destinés à éliminer les végétaux rentrant en concurrence avec les plantes à protéger en ralentissant leur croissance. C'est pourquoi, ils sont aussi bien utilisés pour l'entretien des voiries que pour le jardinage des particuliers. Les herbicides possèdent différents modes d'actions sur les plantes, ils peuvent être des perturbateurs de la régulation d'une hormone, « l'auxine » (principale hormone agissant sur l'augmentation de la taille des cellules), de la photosynthèse ou encore des inhibiteurs de la division cellulaire, de la synthèse des lipides, de cellulose ou des acides aminés.

b. Fongicides

Les fongicides permettent quant à eux de combattre la prolifération des maladies des plantes provoquées par des champignons ou encore des bactéries. Ils peuvent agir différemment sur les plantes soit en inhibant le système respiratoire ou la division cellulaire, soit en perturbant la biosynthèse des acides aminés, des protéines ou le métabolisme des glucides.

c. Les insecticides

Les insecticides sont utilisés pour la protection des plantes contre les insectes. Ils interviennent en les éliminant ou en empêchant leur reproduction, différents types existent : les neurotoxiques, les régulateurs de croissance et ceux agissant sur la respiration cellulaire.

Outre ces trois grandes familles mentionnées ci-dessus d'autres peuvent être citées en exemple. Les acarides, contre les acariens, les nématicides, contre les taupes, les molluscicides, contre les limaces et escargots ou encore les corvicides et les corvifuges, respectivement contre les corbeaux et les autres oiseaux ravageurs de culture.

VI.2.2. Deuxième système de classification

Le deuxième système de classification tient compte de la nature chimique de la substance active qui compose majoritairement les produits phytosanitaires. Compte tenu de la variété des propriétés physico-chimiques des pesticides disponibles sur le marché, il existe un très grand nombre de familles chimiques. Les plus anciens (Tableau 1) et principaux groupes chimiques sont les organochlorés, les organophosphorés, les carbamates, les triazines et les urées substituées. Les structures chimiques caractéristiques de certaines de ces familles sont présentées en figure 18.

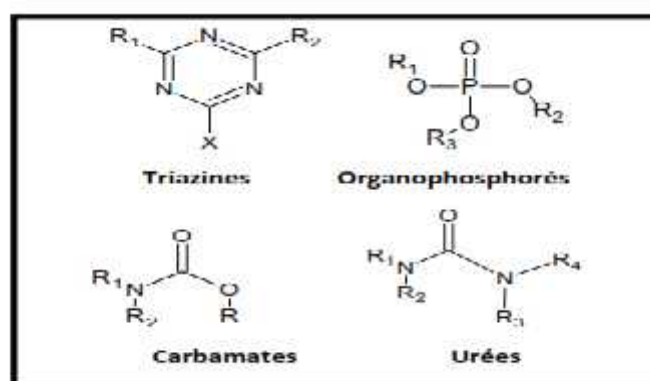


Figure 17 : structures chimiques des principales familles de pesticides.

Ce deuxième système de classification ne permet pas de définir de manière systématique un composé. Certains pesticides peuvent en effet être composés de plusieurs fonctionnalités chimiques. Ils peuvent alors être classés en une ou plusieurs familles chimiques.

VI.3. Effet des pesticides sur la santé

De manière générale, dans la littérature scientifique, il a été montré que les résidus de pesticides peuvent entraîner des désagréments pour la santé comme des troubles de la reproduction, du développement et du système nerveux [39]. Une toxicité neurologique aigue, l'affaiblissement du développement neurologique chronique, un dysfonctionnement des systèmes immunitaires, de reproduction et endocrinien ont également été rapportés.

VII. ADSORPTION

VII.1. Définition

L'adsorption est un phénomène de surface, par lequel des molécules (gaz ou liquides) se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses.

L'adsorption est un processus exothermique ou endothermique qui correspond à des interactions adsorbat – surface solide. De façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes [40, 41].

1. Diffusion de la molécule d'adsorbat du fluide vers la couche limite, très rapide
2. Transfert à travers la couche limite (diffusion externe), rapide
3. Diffusion dans le volume poreux, lente
4. Adsorption en surface, très rapide
5. Diffusion de l'adsorbat en surface.
- 6 et 7. Conduction thermique dans l'adsorbant, la couche limite puis le fluide.

L'adsorption est habituellement décrite par les isothermes, c'est à dire les fonctions qui relient la quantité d'adsorbat sur l'adsorbant, avec la pression (si gaz) ou la concentration (si liquide). (figure.18)

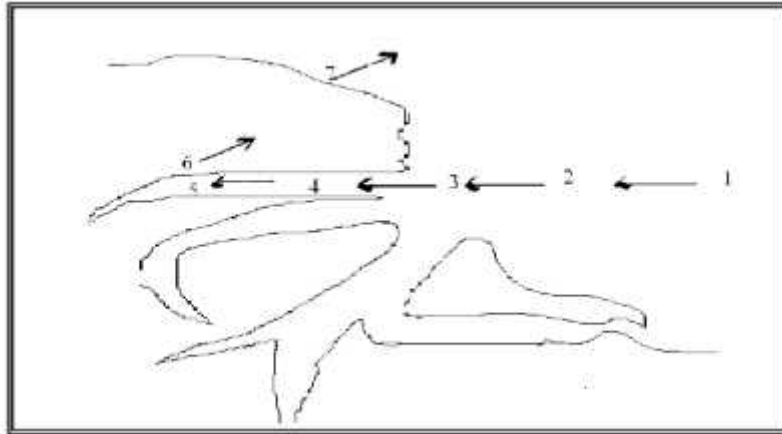


Figure 18 : Représentation schématique des phénomènes de transport, de transfert et d'interaction dans une structure poreuse.

VII.2. Les types d'adsorption

VII.2.1. L'adsorption physique

La physisorption met en jeu des liaisons faibles du type forces de Van der Waals, il se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa tension de vapeur saturante, à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée. Elle est non spécifique et en général réversible, où l'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales [42, 43].

VII.2.2. L'adsorption chimique

L'adsorption chimique résulte des forces de liaison de nature chimique avec mise en commun ou transfert d'électrons ; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface de type covalentes entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ.mol^{-1} . Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption est difficile.

L'adsorption physique peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires.[44]

Le Tableau suivant résume les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique :

Tableau 6 : principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

<i>Propriété</i>	<i>Adsorption physique</i>	<i>Adsorption chimique</i>
Chaleur d'adsorption	Environ 5Kcal/mol	Environ 10Kcal/mol
Temperature de processus	Relativement basse	Plus élevée
Liaison entre gaz – solide	Physique	Chimique
Spécificité cristallographique	Processus non spécifique (pratiquement indépendant de la géométrie atomique extérieure)	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
La distance entre les molécules et la surface de solide	Grande	Petite
la vitesse d'adsorption	Rapide	Lente
Les énergies de liaison	0 et 40 KJ/mol	40 KJ/mol
Prise de saturation	Phénomènes multicouches	Phénomènes monocouches
Nature de sorbat	La quantité d'adsorbat enlevée dépend davantage de l'adsorbat que sur l'adsorbant	Dépend de l'adsorbant et de l'adsorbat

VII.3. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu [45].

Il a été montré que l'adsorption des adsorbats est relativement rapide sur un solide non poreux. L'équilibre est atteint en quelques minutes. Cependant, l'adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente [46, 47].

VII.4. Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée Q_e (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration C_e (mg/L) du composé adsorbable à l'équilibre ($Q_e = f(C_e)$), à une température donnée. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités; on utilise principalement dans le cas d'adsorption en phase aqueuse la mole d'adsorbat par masse de solide ou masse d'adsorbat par masse de solide.

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption a été développé par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par Brunauer, Emmet et Teller en 1938 (d'où le nom de classification BET) [48]. La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposées en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide, parmi lesquelles l'isotherme de Freundlich et l'isotherme de Langmuir.

La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon leur allure.

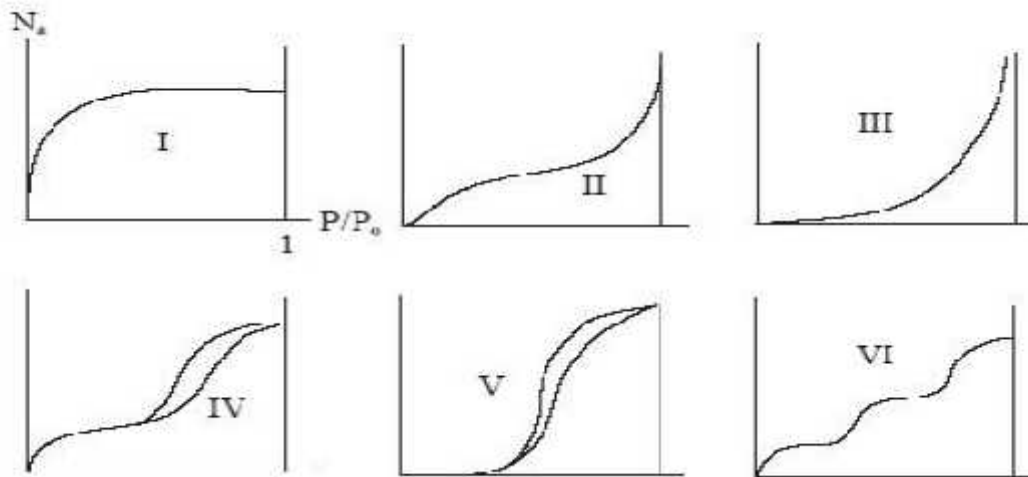


Figure 19: Classification des isothermes selon B.E.T

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant[48].

- ✓ Les isothermes de type I correspondent à des solides non poreux ou entièrement microporeux, c'est-à-dire possédant des pores de diamètre inférieur à 20 Å. En effet, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption en monocouche, ou d'un remplissage des micropores avec saturation une fois le volume disponible entièrement rempli.
- ✓ Les isothermes de type II et III correspondent à des solides possédant des pores de diamètre supérieur à 500 Å (macropores). Ces courbes peuvent faire état d'une adsorption multicouche.
- ✓ Les isothermes de type IV et V correspondent à des solides possédant des pores de diamètre compris entre 20 et 500 Å (mésopores). L'existence d'hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.
- ✓ Les isothermes de type VI présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

VII.4.1. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

La dernière étape de l'étude des isothermes consiste à modéliser la courbe, ou plus précisément, à rendre compte par une équation mathématique de l'ensemble de la courbe. Les modèles classiques de Freundlich et de Langmuir caractérisant la formation d'une monocouche seront utilisés pour leur simplicité de mise en œuvre.

a) Modèle de Langmuir [49]

Les concentrations adsorbées et en solution sont liées par la relation

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$$

Avec :

q_e : Quantité d'adsorbat adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

C_e : Concentration en adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L).

q_m : Capacité d'adsorption à saturation (caractéristique de la formation de la monocouche de molécules adsorbées), (mg/g)

b : Constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

Cette formulation est obtenue à partir de la constante d'un équilibre d'adsorption et d'une équation de conservation du nombre total de sites. Cette approche est conceptuellement satisfaisante mais requiert les hypothèses suivantes :

- La formation d'une seule couche d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant,
- L'existence de sites définis d'adsorption,
- La surface est uniforme : tous les sites de fixation sont énergiquement équivalents (un seul type de site d'adsorption),
- Absence d'interaction entre les molécules adsorbées.

Cette équation peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{C_e}{q_m}$$

Si l'équation de Langmuir est valable pour décrire nos résultats expérimentaux, elle doit vérifier la forme linéaire de l'équation de base en système de coordonnées : $C_e/q_e = f(C_e)$, ce qui nous permettra d'accéder aux constantes q_m et b .

b) Isotherme de Freundlich

En 1894 Freundlich [50] a édité une isotherme qui porte son nom. C'est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes, caractérisés par le facteur $1/n$ d'hétérogénéité, elle décrit l'adsorption réversible et elle n'est pas limitée à la formation de la monocouche. Il peut être décrit par l'équation suivante :

$$q_e = K C_e^n$$

Avec :

q_e : Quantité d'adsorbant adsorbée par l'adsorbant à l'équilibre.

C_e : Concentration de l'adsorbant dans la solution à l'équilibre.

k : Constante de Freundlich (L/g).

n : Intensité d'adsorption, « n » est généralement compris entre 0 et 1, pour $n = 1$, l'isotherme est linéaire.

Une forme linéaire de l'expression de Freundlich peut être obtenue en prenant le logarithme de l'équation précédente

$$\ln q_e = \ln K + n \ln C_e$$

Si cette équation est vérifiée avec les données d'équilibre d'adsorption, nous devons obtenir une droite dans le système de coordonnées $\ln q_e = f(\ln C_e)$, la pente et l'ordonnée à l'origine donnent respectivement n et K .

I. METHODES D'ANALYSES

Dans ce chapitre sont décrites les différentes méthodes d'analyses utilisées au cours de cette étude et qui peuvent être classées en deux groupes : d'une part, celles qui permettent de caractériser les propriétés physico-chimiques de la phase solide (les argiles) pouvant être étudiées à différentes échelles avec des méthodes appropriées. L'étude à l'échelle moléculaire est obtenue par spectroscopie infrarouge (IR), Analyse par diffraction des rayons X sur poudre (DRX), à l'échelle atomique par microscopie électronique à balayage (MEB), mesure de la surface spécifique (B.E.T), la composition chimique par spectrométrie de fluorescence X et l'analyse granulométrique par sédimentation. D'autre part, les méthodes permettant de connaître les propriétés de la phase liquide (colorants et pesticides) par l'analyse spectrophotométrie UV-Visible.

I.1. Mesure de surface spécifique (B.E.T)

La surface spécifique ou aire massique d'une poudre est la surface totale par unité de masse. Elle régit les propriétés d'échange et permet l'étude des propriétés catalytiques et des phénomènes d'adsorption des argiles.

La détermination expérimentale de la surface spécifique repose sur le principe d'adsorption d'azote à basse température.

A partir de la quantité d'adsorbat, de la dimension des molécules adsorbées et de leurs possibilités d'arrangement, il est possible d'évaluer la surface sur laquelle les molécules d'adsorbat sont fixées en utilisant le modèle de calcul dit de BET (Brunauer, Emmett et Tallor). Cette méthode nécessite un prétraitement des échantillons (dégazage et déshydratation entre 150 et 300°C) afin d'évacuer tous les gaz préalablement adsorbés. Les surfaces spécifiques des matières premières utilisées sont mesurées avec un appareil de type Quantachror NovaWin instruments 2013 au Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique de l'Université de Tlemcen. La cellule de mesure de cet appareil est traversée par un gaz (azote). Seule la surface spécifique externe accessible aux molécules de l'adsorbat est mesurée.

I.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (cristaux, minéraux, argiles...) du fait que leurs atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques. Le principe de la méthode repose sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) favorablement orientée sous un angle Θ par rapport au faisceau incident [51]. Ceci se traduit dans le diffractogramme, représentant l'intensité en fonction de l'angle de diffraction Θ , par l'observation de raies à partir desquelles peuvent être déterminées les distances réticulaires d_{hkl} , caractéristiques d'un composé cristallin donné, à l'aide de la loi de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \Theta = n$$

Où λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

Les distances mesurées sur les réflexions (001) peuvent, selon leurs valeurs, être attribuées à différentes espèces de minéraux argileux [52].

Les conditions de préparation de tous les échantillons sont identiques : les matériaux sont déposés sur des lames d'aluminium et on obtient une mince pellicule d'argile d'épaisseur uniforme collée à la paroi de la lame. Les spectres sont enregistrés sur un diffractomètre Bruker AXS D-8 utilisant la radiation monochromatique $K\alpha$ du cuivre 1,54 Å réalisés au Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique de l'Université de Tlemcen. Le domaine observé de l'angle 2θ est compris entre 2° et 80° pour tous les échantillons.

I.3. Caractérisation microstructurale au microscope électronique à balayage (MEB)

La morphologie des argiles a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Le principe de cette technique est basé sur l'interaction entre les électrons émis par un filament de tungstène et la surface de l'échantillon. L'analyse de l'intensité des électrons secondaires permet de reconstituer la morphologie de la surface observée.

Le microscope électronique à balayage utilisé est de type QUANTAX SH-4000M réalisé au Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée à l'Université d'Oran. Les tensions de travail sont généralement comprises entre 10 et 20 kv. Ce qui permet d'avoir un grossissement pouvant aller jusqu'à 20000 fois.

I.4. Analyse de la composition chimique par spectrométrie de fluorescence X

Cette technique permet de connaître la composition chimique d'échantillons très variés : minéraux argileux, métaux, céramiques, ciments, polymères, verres...

L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X.

Sous l'effet des rayons X, l'échantillon entre en résonance et réémet lui-même des rayons X qui lui sont propres : c'est la fluorescence. Le spectre en énergie des rayons X fluorescents est composé de pics caractéristiques des éléments présents; la hauteur des pics permet de déterminer la quantité [53].

Cette opération consiste à prélever une quantité d'un gramme d'argile qu'il faut étuver à 110°C pendant 24 heures, pour éliminer l'eau contenue dans notre échantillon, puis elle est calcinée à 1000°C afin de transformer ses constituants en oxydes, dont les teneurs seront évaluées en pourcentages massiques.

L'analyse de la composition chimique est réalisée sur l'appareil Philips (Magi XPRO) au Centre de Recherche sur les Matériaux (CRD) de Boumèdes.

I.5. Analyse granulométrique par sédimentation

L'analyse granulométrique par sédimentation a pour but de déterminer le pourcentage des différentes fractions de particules minérales constituant le matériau. Cette analyse a été effectuée au Laboratoire de Géotechnique et Traitement des Eaux de l'Université de Tlemcen. Elle permet de tracer la courbe granulométrique des éléments fins jusqu'à un diamètre d'environ 2 μm [54]. La détermination du diamètre des grains repose sur la dispersion, puis la précipitation des grains argileux au sein du liquide. La vitesse de précipitation dépend de la grosseur des particules [55].

I.6. Analyse par spectroscopie infra rouge

La spectroscopie infra rouge est considérée comme un autre moyen d'étude des argiles et par conséquent comme un moyen d'identification des minéraux argileux [59, 57]. Le principe de l'analyse consiste en la connaissance de la position des bandes de certains groupements caractéristiques des minéraux argileux.

Les spectres IR ont été enregistrés entre 4000-400 cm^{-1} à l'aide d'un spectrophotomètre modèle Perkin Elmer L 1600400 spectrum au Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement de l'Université de Tlemcen.

I.7. La capacité d'échange cationique

La substitution isomorphique dans les couches octaédriques par des cations de valence inférieure à celle des cations Al^{3+} , crée un déficit de charge positive et confère au feuillet une charge globale négative.

La neutralisation de cette charge est assurée par des cations échangeables (de compensation), localisés dans l'espace interfoliaire, il s'agit généralement des cations Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Ba^{2+} , cet échange est quantifié par une grandeur appelée capacité d'échange cationique (CEC), elle est exprimée en milliéquivalent-gramme par 100 grammes d'argile.

Expérimentalement, la capacité d'échange peut être déterminée par plusieurs méthodes ; méthode d'ammonium au cobalt, la méthode au bleu de méthylène. Nous avons retenu la méthode de déplacement des cations échangeables par le chlorure de cobalt, cette méthode a été choisie du fait de sa simplicité et de sa rapidité et aussi par ce que le chlorure de cobalt (II) à un pouvoir de déplacement très élevé dans l'ensemble des cations échangeables [58, 59, 60].

Pour cela, un gramme d'argile est mis en contact avec 15 ml de solution de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de concentration 0,05 N, le mélange est agité durant 4 heures, puis centrifugé pendant 20 minutes. Le cobalt (II) dans le surnageant est dosé par spectrophotomètre UV-visible, la concentration finale de cobalt (II) est déterminée en se référant à une droite d'étalonnage établie à partir de solutions étalons à une longueur d'onde maximale de 470 nm.

Dans ce cas, la capacité d'échange cationique est déterminée comme suit :

$$CEC = (C_i - C_f) (V/m).100$$

Avec:

CEC : exprimée en meq/100 g matériau,

C_i : concentration initiale de cobalt (II) (0.05 N),

C_f : concentration finale de cobalt (II),

V : volume de solution (ml),

m : masse d'échantillon en (g).

I.8. Spectrophotométrie d'absorption Ultra -Violet (UV -Visible)

Les polluants organiques choisis dans cette étude ont été dosés par spectrophotométrie UV-visible. En effet, ces polluants sont capables d'absorber des photons dans la gamme de longueurs d'onde 200nm - 800nm. Le spectrophotomètre utilisé est un appareil PERKIN ELMER UV/VIS spectrometer Lambda 25, c'est un spectrophotomètre à double faisceaux : une source de lumière blanche émet un rayon lumineux ; celui-ci passe dans un monochromateur permettant de sélectionner une longueur d'onde, puis est séparé en deux faisceaux. L'un est dirigé vers la cuve de référence contenant le solvant, l'autre traverse l'échantillon à analyser. Deux photorécepteurs permettent de mesurer l'intensité lumineuse du faisceau [61].

L'analyse spectrophotométrique UV-Visible est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration de l'élément. Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer Lambert.

Principe de la loi de Beer-Lambert

Si un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de concentration C contenue dans une cuve de face parallèle sur une longueur I (trajet optique), nous observons que la fraction de la lumière absorbée est fonction de la concentration et de l'épaisseur du milieu.

Cette loi permet de définir deux grandeurs :

Transmittance T : exprimée en % :

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\epsilon \cdot l \cdot C}$$

Absorbance A :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot C$$

Avec :

I_0 : intensité du faisceau incident,

I : intensité du faisceau émergent de la solution,

ϵ : Coefficient d'extinction molaire (l /mole.cm),

l : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm),

C : concentration de la solution à analyser.

L'absorbance varie avec la longueur d'onde de la lumière : elle passe par un maximum qui correspond à une longueur d'onde pour laquelle la sensibilité est maximale [62].

L'absorbance, grandeur la plus utilisée, est proportionnelle à la concentration pour une épaisseur donnée. La linéarité de la loi de Beer-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 $A = f(C)$.

II. MODIFICATION DE LA BENTONITE PAR CELLULOSE

Le procédé de modification consiste à mélanger 3 grammes de bentonite avec 0.6 gramme de cellulose en utilisant le polyéthylène glycol 400 comme greffeur dans un volume de 66 ml d'éthanol et 33 ml d'eau distillée durant 6 heures avec une agitation moyenne (500 tr/min) à température ambiante. Après filtration, le produit est séché à

une température de 60°C pendant 12 heures et enfin broyé pour avoir des particules très fines [72].

II.1. Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps bien définis.

Pour étudier les cinétiques d'adsorption des échantillons à 25°C, un volume de 0.5 litre de solution contenant l'adsorbat de concentration 100 mg/L est mis en contact, au temps $t = 0$, avec une quantité de 1 gramme d'adsorbant dans un bécher de 1 litre. Un agitateur magnétique permet d'assurer un bon contact des mélanges et une grande homogénéisation de la solution; la vitesse d'agitation est fixée à 500 tours par minutes. Le pH de la solution est suivi en continu à l'aide d'un pH-mètre type adwa AD 1030.

Pour déterminer la concentration instantanée de l'adsorbat en fonction du temps, l'échantillon est centrifugé à l'aide d'une centrifugeuse modèle Sigma 1-6P pendant 10 minutes à 5000 tr/min puis le surnageant est immédiatement dosé par un spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde (λ_{max}) déjà déterminée.

Le spectrophotomètre UV-visible nous donne l'absorbance de chaque échantillon, ce qui nous permet de déduire sa concentration à partir de la courbe d'étalonnage qui vérifie la loi de Beer-Lambert, et ainsi déterminer la quantité de colorant fixée par gramme d'adsorbant par la relation suivante :

$$q_t = X \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m}$$

Où :

q_t : la quantité fixée de l'adsorbat en mg par gramme d'adsorbant,

C_0 et C_t : sont respectivement les concentrations initiale et instantanée de l'adsorbat (mg/l),

V : le volume de la solution (l),

m : la masse de l'adsorbant utilisé (g).

II.2. Isothermes d'adsorption

Pour étudier les isothermes d'adsorption des colorants et des pesticides par les différents adsorbants, la durée de mise en contact a été fixée à 4 heures, temps au-delà duquel aucune variation significative de la concentration de l'adsorbat n'est observée. Des volumes de 0.05 litre de concentrations différentes de l'adsorbat allant de (20 à 300 mg/l) sont mis en contact avec une masse de 0.1 g de l'adsorbant. Les conditions expérimentales sont analogues à celles des cinétiques d'adsorption.

La quantité de l'adsorbat adsorbée à l'équilibre par l'adsorbant est déterminée comme suit :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}$$

Où : C_e est la concentration du colorant à l'équilibre (mg/l).

I. CARACTERISATIONS ET ANALYSES DES ARGILES

Plusieurs méthodes d'investigations ont été utilisées pour la caractérisation des argiles à savoir : L'analyse granulométrique, l'analyse minéralogique par la diffraction des rayons X, en prenant compte la composition chimique, analyse par IRTF, la diffraction des rayons X, la mesure de surface spécifique, la caractérisation au microscope électronique à balayage (MEB) et la capacité d'échange cationique CEC.

Notre étude concerne deux argiles naturelles : la bentonite, et l'argile de Djabel Debbagh et une bentonite couplée à la cellulose utilisées pour l'adsorption des colorants acides d'industrie textile et des pesticides.

La bentonite utilisée au cours de notre travail est extraite du gisement de Hammam-Bouhrara à Maghnia (Tlemcen). Elle nous a été fournie à l'état finement broyé par la société (ENOF), des bentonites de Maghnia (Tlemcen). L'argile Djabel Debbagh est extraite du gisement de Ain Barbar (Guelma) fournie par l'entreprise de céramique de Ghazaouet (Tlemcen) à l'état finement broyé.

I.1. Analyse par fluorescence X

Ces argiles ont été dosées par cette technique afin de déterminer leur composition chimique en termes de pourcentage d'oxydes, le tableau I montre les résultats en pourcentage de chaque élément chimique.

Tableau 1 : Composition chimique des argiles étudiées (%)

% massique	Bentonite	Argile Djebel Debbagh
SiO ₂	65.2	45.23
Al ₂ O ₃	17.25	38.31
Na ₂ O	3	0.66
CaO	5	0.21
K ₂ O	1.7	0.08
MgO	3.10	0.06
SiO ₂ / Al ₂ O ₃	3.78	1.18

D'après ces résultats, on remarque que les argiles analysées sont des argiles silicatées, riche en alumine, le rapport SiO₂ /Al₂O₃ pour la bentonite est en accord avec celui des montmorillonites compris entre 2 et 5,5 [59, 63, 44]. L'argile de Djebel Debbagh est une roche hydrothermale [58, 64] nous avons constaté une dominance en Al₂O₃ et SiO₂.

I.2. Analyse granulométrique

La granulométrie est l'étude de la distribution de la taille des particules d'un solide divisé. Cette analyse permet de tracer la courbe granulométrique des éléments fins jusqu'à un diamètre d'environ 2 µm. Le tableau 2 montre que la bentonite possède une granulométrie très fine, environ 54% des grains ont un diamètre inférieur à 2 µm suivi par l'argile de djebel debbagh avec 32 % [65].

Remarque : Pourcentage du tamisât
$$X = \frac{P_{\text{initial}} - ZP_{\text{final}}}{P_{\text{initial}}} \times 100$$

Tableau 2. Analyse granulométrique des argiles étudiées

Bentonite		Argile Djabal Debbagh	
D (µm)	% du Tamisât	D (µm)	% du Tamisât
61.959	83.842	62.604	75.142
42.707	79.887	43.147	71.187
30.312	76.724	30.594	68.814
19.278	71.978	19.526	60.904
13.694	68.023	13.856	57.740
9.692	67.232	9.859	52.203
6.872	64.859	7.002	48.249
4.877	61.695	4.973	44.294
2.831	56.949	2.893	37.175
1.981	54.865	2.006	32.429
1.161	52.203	1.187	30.608

I.3. La Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les échantillons étudiés ; la bentonite-cellulose, la bentonite et l'argile djebel debbagh sont analysées à l'état solide sous forme de pastilles fines sous pression de 10 torr/cm², les pastilles sont préparées avec un mélange de 75% de masse de KBr et 25% de l'échantillon préalablement broyé et séché. Les analyses ont été réalisées sur un spectromètre Infrarouge à transformée de fourrier, la figure 1 présente les spectres IR dans un intervalle allant de 4000-450 cm⁻¹.

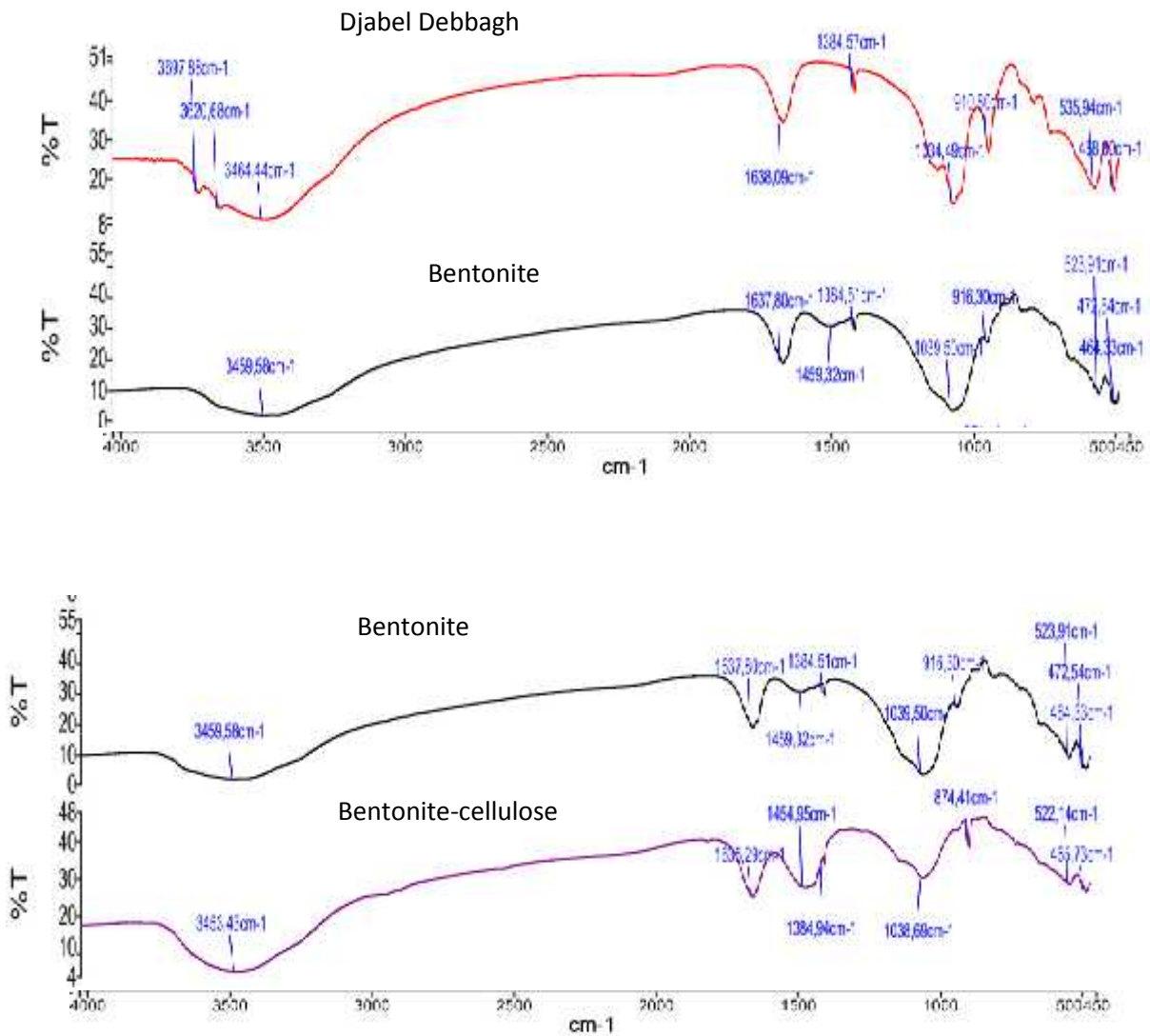


Figure 1 : Spectres infrarouges des argiles utilisées.

Les analyses spectrales FTIR ont été menées pour confirmer le greffage de cellulose sur la bentonite et la présence de polyéthylène glycol. Deux bandes d'absorption caractérisant les liaisons O-H situées respectivement entre 3200-3800 cm^{-1} , la bande d'adsorption qui est liée aux groupes hydroxyles, est légèrement décalée de 3459 cm^{-1} à 3453 cm^{-1} dans le spectre de bentonite-cellulose, Ce décalage est dû à la formation des vibration de liaison hydrogène entre les groupes hydroxyles cellulose, pololyéthylène glycol et de la bentonite. Une autre bande moyenne s'étale entre 1600 cm^{-1} (1635- 1637- 1638 cm^{-1}) est attribuée aux vibrations de déformation de la liaison O-H de l'eau de constitution et aux vibrations de déformation des liaisons de molécules d'eau adsorbées entre les feuillets.

Une bande d'adsorption intense entre 900-1100 cm^{-1} , cette bande est centrée vers (1030 cm^{-1}), elle caractérise les vibrations de valence de la liaison Si-O [66]. En outre les vibrations de déformation étaient considérées à 916 cm^{-1} (Al-Al-OH) et 874 cm^{-1} (Al-Fe-OH) qui étaient dus à l'association du groupe hydroxyle de la bentonite [67]. L'intensité d'une bande à 1454 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformations de liaison de C-H (-CH₂) [68].

Les bandes de vibration de ces liaisons Si-O-M^{VI} (M désigne les métaux Al, Mg et Fe situés en position octaédrique) apparaissent dans l'intervalle 400-550 cm^{-1} . Les bandes caractéristiques d'impureté apparaissent à 1034, 915, et 798.

Elles se manifestent par des épaulements que nous attribuons à la présence du quartz. Les pics 3457 cm^{-1} et 1121 cm^{-1} sont caractéristiques du groupement O-H et C-O-C dans le spectre de la cellulose pure [69].

Tableau 3: Les principales bandes d'absorption IR cm^{-1}

Attribution	Bentonite-cellulose	Bentonite	Djebel debbagh
OH élongation (H ₂ O)	3453	3800 -3200	3690 -3450
OH déformation (H ₂ O)	1635	1650 -1600	1638
SiO élongation dans le plan	1038	1100 -900	910 -1092
Al-O-H	900	900	900

I.4. Mesure de surface spécifique

Les isothermes d'adsorption désorption d'azote à 77 K sont représentées respectivement sur les figures 2, 3 et 4 pour la bentonite-cellulose, bentonite et djebel debbagh.

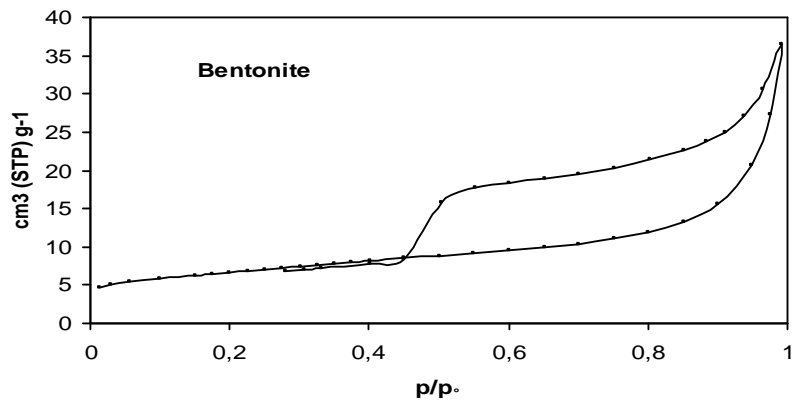


Figure 2 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77 K de la bentonite.

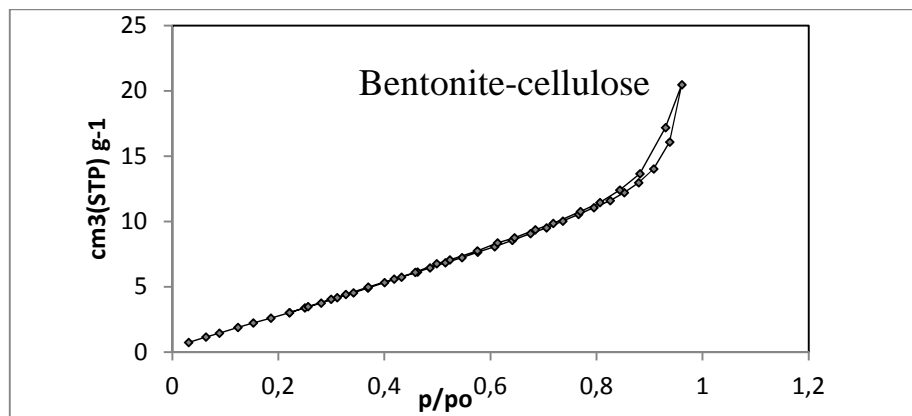


Figure 3 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77 K de la bentonite-cellulose.

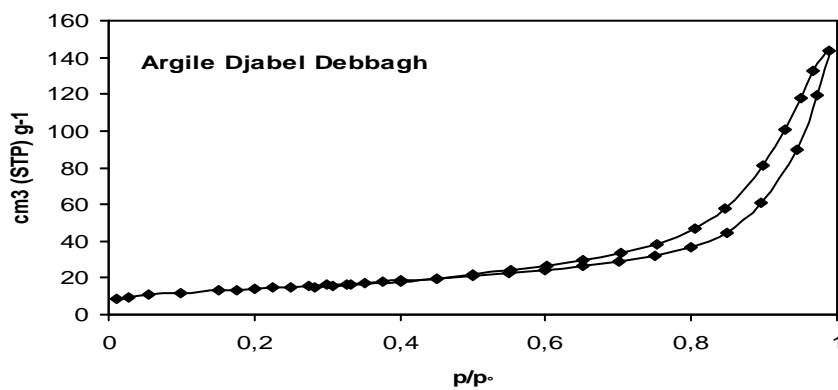


Figure 4 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77 K de l'argile Djabel Debbagh.

Pour les trois argiles, les valeurs des surfaces mesurées avec cette méthode sont présentées dans le tableau 4.

Tableau 4 : les surfaces spécifiques des argiles utilisées.

Argile	Surface spécifique (m ² /g)
Bentonite	23.76
Bentonite-Cellulose	17.03
Djabel Debbagh	33.19

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que l'argile de Djabel Debbagh présente une surface spécifique plus grande que celles de la bentonite-cellulose et de la bentonite.

Pour notre bentonite, nous avons obtenu une surface spécifique inférieure à celle d'une bentonite du Wyoming estimée à 46 m²/g [70] [12], une bentonite Albanaise de l'ordre de 95 m²/g [58] et une bentonite tunisienne [71].

1.5. Diffraction des rayons X

Les analyses réalisées pour nos échantillons par diffraction des rayons X sur poudre permettent d'obtenir les spectres suivants présentés sur les figures 5, 6 et 7.

L'analyse minéralogique (DRX) a été réalisée au laboratoire de matériaux catalytiques et catalyse en chimie organique de l'université de Tlemcen.

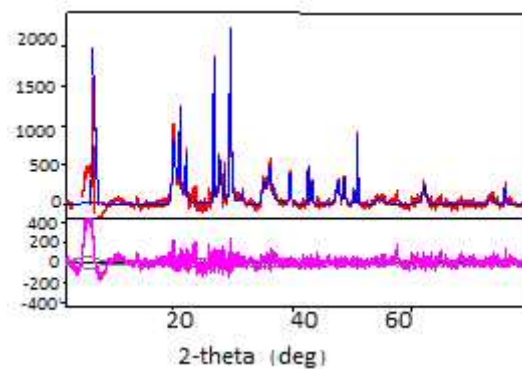


Figure 5 : Diffractogrammes des rayons X de la bentonite-cellulose.

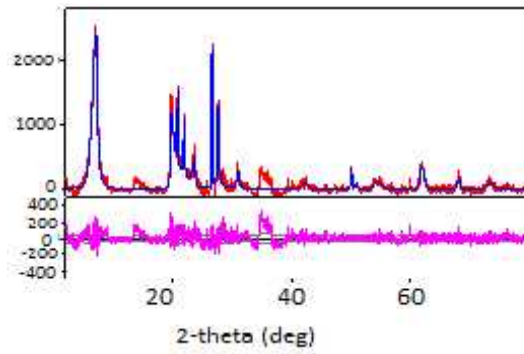


Figure 6 : Diffractogrammes des rayons X de la bentonite.

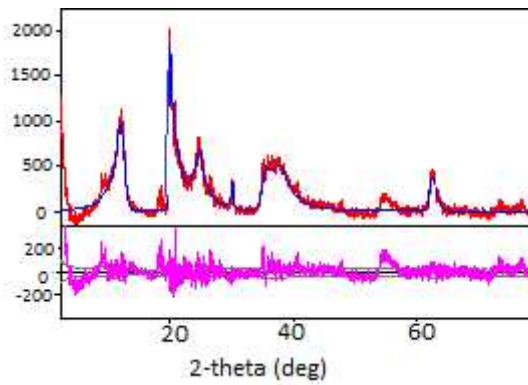


Figure 7 : Diffractogrammes des rayons X de djabel debbagh.

Tableau 5 : Les résultats des distances interfoliaires d_{001} (Å) des argiles utilisées.

Argiles	d_{001}
Bentonite-cellulose	15.32
Bentonite	12.28
Argile Djabel Debbagh	7.48

Tableau 6 : Distances interréticulaires en (Å) caractéristiques des différents minéraux présents dans la bentonite.

Minéraux argileux	D
Montmorillonite	12.28, 4.48, 1.82
Quartz	4.25, 3.22
Cristobalite	4.03, 2.88, 2.45
Feldspath	6.42, 3.44
Plagioclase	3.75, 2.56
Dolomite	2.27
Calcite	3.06

Tableau 7: Distances interréticulaires en (Å) caractéristiques des différents minéraux présents dans la bentonite-cellulose.

Minéraux argileux	D
Montmorillonite	15.32, 4.45, 1.90
Quartz	4.20, 3.22
Cristobalite	4.02, 2.82
Feldspath	3.31
Plagioclase	4.01, 2.55
Dolomite	2.27
Calcite	3.02
Cellulose	3.12, 3.19

Tableau 8 : Distances interréticulaires (Å) des pics caractéristiques des différents minéraux présents dans l'argile de Djabel Debbagh.

Minéraux argileux	D
Kaolinite	7.48, 3.57, 2.52
Quartz	4.21, 3.46
Muscovite	3.76, 3.23, 2.23
Feldspath	3.85, 2.96
Calcite	2.98

La bentonite renferme dans sa structure la montmorillonite comme constituant principal. Le diffractogramme de la bentonite (figure 6) indique aussi la présence de quartz, cristobalite, feldspath, dolomite, calcite et le plagioclase (Tableau 6). La bentonite montre un pic de diffraction typiquement à $2\Theta = 7.19^\circ$ correspondant à un espacement de base de 12.28 \AA , la présence de chaîne cellulosique a augmenté la structure de la couche de bentonite. Ce résultat a indiqué que les molécules cellulosiques ont été intercalées avec succès dans l'espacement de couche bentonite et les couches de silicate de montmorillonite ont été séparées avec un espacement de $15,32 \text{ \AA}$ (tableau 7) [72]. La structure minéralogique de Djabel debbagh est proche de celle déterminée pour le kaolin. Pour cela, nous pouvons dire que cette argile appartient aux minéraux de type 1.1 (Tableau 8) [73].

I.6. Analyse par MEB des argiles

Les images obtenues par la microscopie électronique à balayage de la bentonite naturelle et la bentonite-cellulose avec des agrandissements différents, sont présentés sur les figures 8, 9,

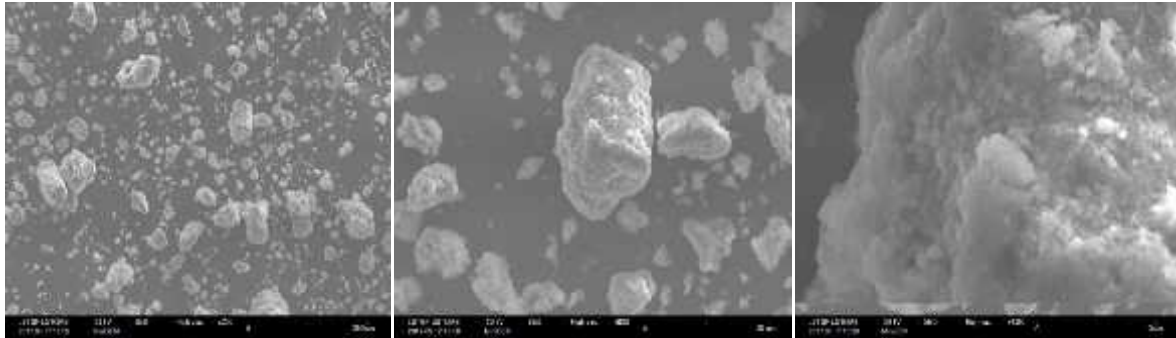


Figure 8 : Morphologie des particules de l'argile Bentonite-cellulose

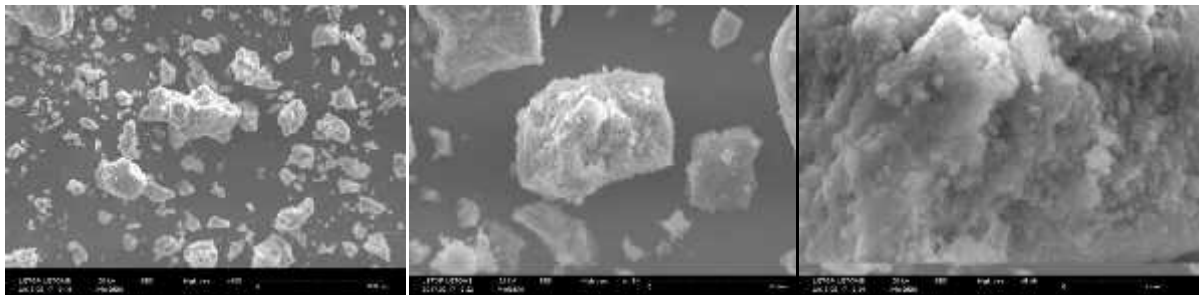


Figure 9 : Morphologie des particules de l'argile Bentonite

L'image de l'argile de bentonite-cellulose relève de la présence d'une proportion plus importante de grains à faibles diamètres, et en comparant à ce qui est observé dans le cas de l'échantillon de bentonite naturelle. Cela est dû probablement aux séparations des couches de silicates générées lors des différentes étapes de modification.

I.7. La Capacité d'échange Cationique

La capacité d'échange cationique des argiles est une caractéristique intrinsèque qui ne dépend que de sa structure et du pH de la suspension [60].

Tableau 9. Les résultats de la CEC des argiles étudiées

Argiles	CEC (meq/100g)
Bentonite-cellulose	91
Bentonite	80
Djebel Debbagh	37.5

D'après le tableau (9), on constate que la bentonite-cellulose possède la plus grande Capacité d'échange Cationique par rapport aux deux autres argiles [65]. Ce résultat est en accord avec les résultats trouvés dans la littérature [59, 74, 75, 76].

Les valeurs des CEC pour les principales espèces minéralogiques couramment rencontrées sont kaolinite (3-15meq/100g), Smectite « montmorillonte » (80-100meq/100g), chlorite (5-15meq/100g). D'après ces données, on constate que la valeur de la CEC de l'argile de djebel debbagh se situe à l'intérieur de l'intervalle pour une argile de type kaolinite et cela est confirmé par la distance réticulaire obtenu par DRX [77].

II. ADSORBATS

Durant notre travail, nous nous sommes intéressés à l'élimination de cinq adsorbats:

) trois colorants acides: Jaune Rubinol, Jaune Irionyl, Rouge Ispersol.

Ces colorants utilisés sous forme de sel (poudre très fine) appartenant à la catégorie des colorants solubles dans l'eau, ils nous ont été fournis par la société de production de soie artificielle (SOITEX) de Tlemcen.

Ces colorants sont destinés à la teinture des textiles et surtout pour les fibres polyamides. Ils sont produits et commercialisés par des firmes étrangères et portent des dénominations commerciales codées.

) Pesticide: les pesticides utilisés sont sous les noms de Decis et Rodazine, **Le Decis** : appartenant à la famille des insecticides, il est composé de la matière active Deltaméthrine ($C_{22}H_{19}Br_2NO_3$), qui appartient à la famille de pyréthrine des sous le nom chimique (dénomination IUPAC) (1R,3R)-3(2,2-dibromovinyl)-2,2-diméthylcyclopropanecarboxylate de (S)- alpha-cyano-3-phénoxy-benzyle, qui donne au pesticide un effet toxique. Les propriétés d'un pesticide découlent pour l'essentiel de sa matière active. Ce produit est commercialisé en Algérie sous forme de liquide de couleur blanche soluble dans l'eau, présente un caractère légèrement acide [78].

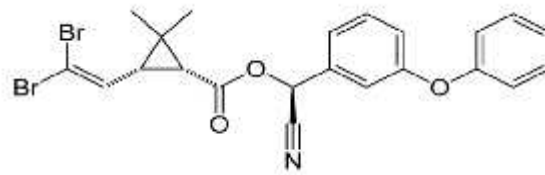


Figure 10: La formule chimique de deltaméthrine

Rodazine : est un fongicide, très employé contre les maladies cryptogamiques, les fongicides assurent une excellente protection contre le développement des champignons parasites et permettent l'obtention de plantes saines. Sa matière active carbendazime et qui appartient aux familles chimiques des benzimidazoles et des carbamates, selon la dénomination IUPAC est : Benzimidazole-2-ylcarbamate de méthyle (1H-Benzimidazol-2-yl)carbamate de méthyle Carbendazole). ce produit est commercialisé en Algérie sous forme de liquide de couleur jaune soluble dans l'eau, présente un caractère légèrement acide [84].

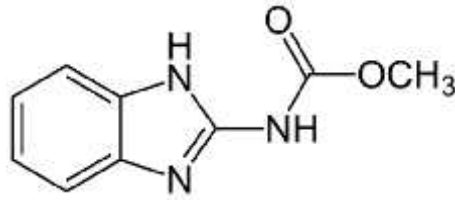


Figure 11: la formule chimique de carbendazime.

II.1. Propriétés spectrophotométriques des adsorbats

La méthode d'analyse utilisée est la spectrophotométrie UV visible. La première étape est la détermination de la longueur d'onde maximale (λ_{max}), appartient à l'intervalle de 200 à 800 nm.

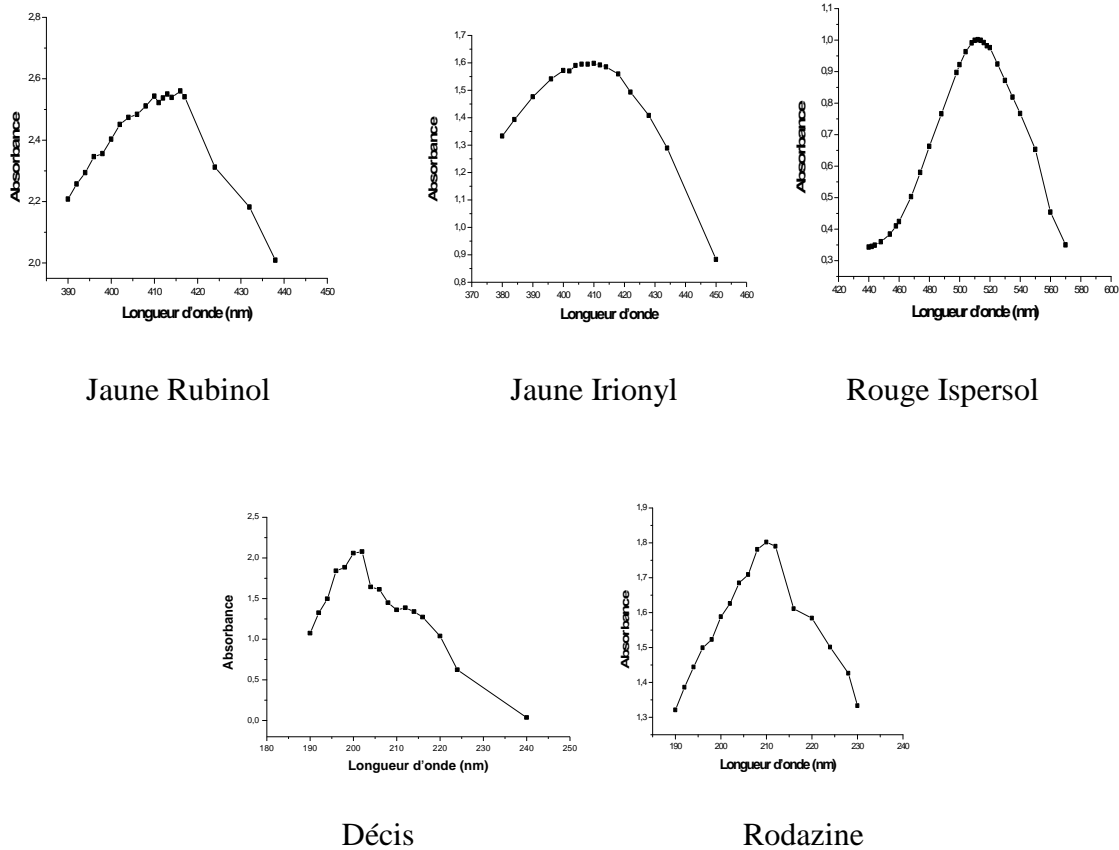


Figure 12: Détermination de λ_{max} des adsorbats.

Le tableau 10 récapitule les valeurs de λ_{max} des adsorbats utilisés.

Tableau 10 : les valeurs de λ_{max} des adsorbats.

Adsorbats	Jaune Rubinol	Jaune Irionyl	Rouge Ipersol	Decis	Rodazine
max (nm)	413	410	512	202	210

La deuxième étape est la vérification de la loi de Beer-Lambert, pour cela, nous avons tracé les courbes d'étalonnage pour les cinq adsorbats utilisés (figure 13, 14, 15, 16 et 17) afin de déterminer les domaines de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite) (les tableaux 11, 12, 13, 14, 15 et 16).

Tableau 11: Les valeurs d'étalonnage du
Jaune Rubinol.

C (mg/L)	20	30	40	50
Absorbance	0.876	1.141	1.484	1.968

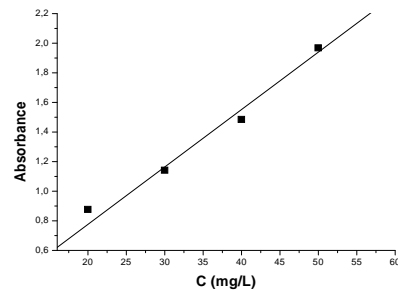


Figure 13: Courbe d'étalonnage du Jaune Rubinol

Tableau 12 : Les valeurs d'étalonnage du
Jaune Irionyl.

C (mg/L)	30	40	50	100
Absorbance	0.458	0.618	0.803	1.616

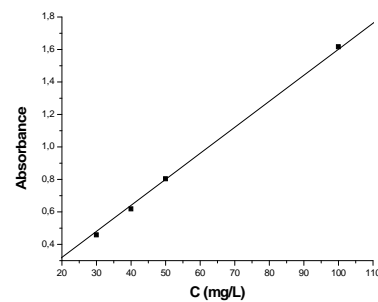


Figure 14: Courbe d'étalonnage du Jaune Irionyl

Tableau 13: Les valeurs d'étalonnage du Rouge Ipersol.

C (mg/L)	10	20	30	40	50
Absorbance	0.487	0.958	1.431	1.823	2.229

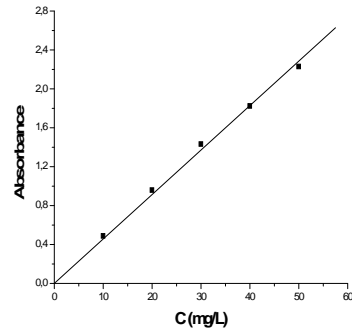


Figure 15: Courbe d'étalonnage du Rouge Ipersol.

Tableau 14: Les valeurs d'étalonnage du Decis.

C (mg/L)	20	30	50	60	80	100
Absorbance	0.100	0.111	0.223	0.248	0.300	0.395

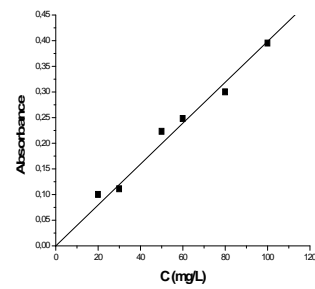


Figure 16: Courbe d'étalonnage du Decis.

Tableau 15: Les valeurs d'étalonnage du Rodazine.

C (mg/L)	20	40	50	60	100
Absorbance	0.496	0.786	0.871	0.962	1.802

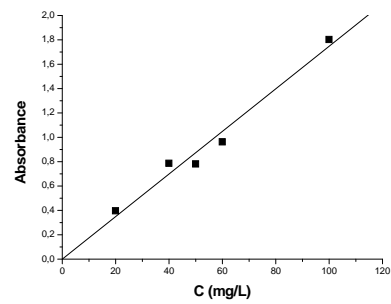


Figure 17: Courbe d'étalonnage du Rodazine.

III. L'ADSORPTION DES ADSORBATS SUR LES ARGILES

III.1. Les cinétiques d'adsorption des adsorbats sur les argiles

Les cinétiques d'élimination décrivent les vitesses de réaction qui permettent de déterminer le temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption. C'est une étape importante dans toute étude d'adsorption. Pour cela, nous avons suivi les cinétiques d'adsorption du colorant et pesticides, pour une concentration initiale de 100 mg/l, avec des masses de 1g des argiles utilisées (bentonite-cellulose, bentonite, Djabel Debbagh),

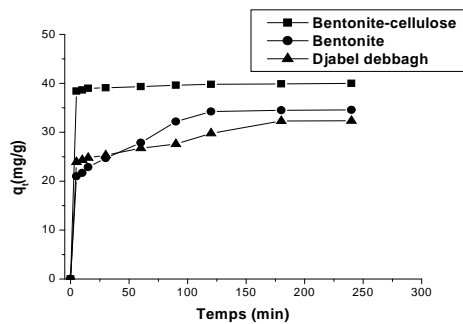


Figure 18 : Cinétique d'adsorption du Jaune Rubinol sur les argiles utilisées.

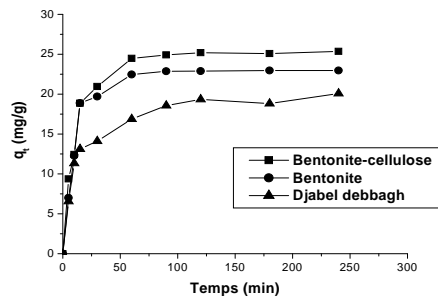


Figure 19: Cinétique d'adsorption du Jaune Irionyl sur les argiles utilisées.

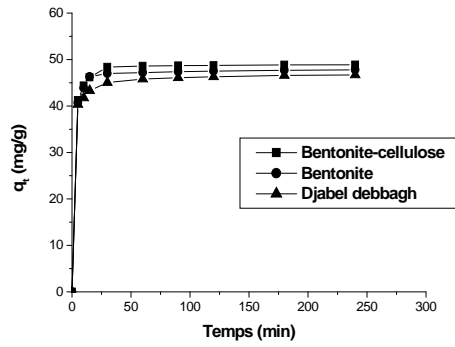


Figure 20: Cinétique d'adsorption du Rouge Ipersol sur les argiles utilisées.

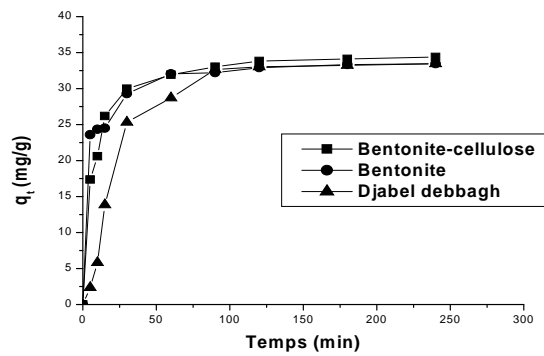


Figure 21: Cinétique d'adsorption du Decis sur les argiles utilisées.

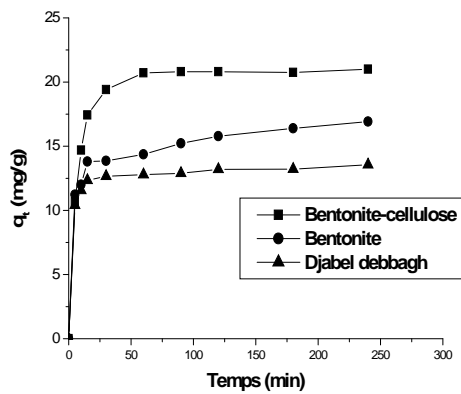


Figure 22: Cinétique d'adsorption du Rodazine sur les argiles utilisées.

Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences, représentés sur les figures, 18, 19, 20, 21 et 22 montrent que :

L'évolution des courbes d'élimination des adsorbats par les argiles peut être décomposée en trois phases: une première très rapide, suivie d'une deuxième de rapidité moyenne, pour atteindre le palier de saturation.

Ce phénomène peut être expliqué en première étape par l'existence des sites d'adsorption facilement accessibles, suivie d'une diffusion vers des sites d'adsorption moins accessibles avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés.

Pour la bentonite-cellulose, la fixation est rapide s'expliquant par la grande affinité du support vis-à-vis des adsorbats utilisés [79, 58].

La comparaison des trois argiles, nous permet facilement de conclure que la bentonite-cellulose présente un pouvoir adsorbant supérieur que la bentonite et djabel debbagh.

Pour expliquer les résultats ainsi obtenus, et les relier à la caractérisation physico-chimique des trois argiles, nous avons constaté en premier lieu que la bentonite cellulosique a un pourcentage de capacité d'échange cationique important par rapport à la bentonite et l'argile de Djabel Debbagh, qui peut être responsable de cette grande affinité pour ces adsorbats étudiés. Le second critère est la distance interfoliaire de la bentonite cellulosique qui est supérieure aux autres.

D'après les figures précédentes, le temps d'équilibre est presque identique pour toutes les cinétiques réalisées qui varie entre 60 et 90 minutes. Les résultats obtenus concernant les quantités fixées à l'équilibre en (mg/g) sont représentés dans le tableau 16.

Tableau 16 : Les valeurs des quantités fixées des colorants à l'équilibre par les différentes argiles en (mg/g).

	Jaune Rubinol	Jaune Irionyl	Rouge Ispersol	Decis	Rodazine
Bentonitecellulose	41.38	29.022	48.987	36.441	21.821
Bentonite	34.122	24.881	47.834	35.135	16.983
Argile Djabel Debbagh	34.622	24.267	46.798	34.622	13.643

D'après les résultats expérimentaux de WANG, Li WANG [80], l'adsorption du rouge congo sur carboxyméthyle nanocomposites de cellulose / montmorillonite, la capacité du nanocomposite CMC / OMMT est passée de 141,05 mg / g à 171,37 mg / g à partir de 2 à 6 h et diminuait avec un temps de réaction plus long. Ce fait peut être expliqué par la raison pour laquelle la réaction entre la CMC et les molécules OMMT n'avait pas atteint l'équilibre avant 6 h. Après 6 heures, la répulsion moléculaire entre les chaînes moléculaires de la CMC a affaibli la dispersion de OMMT et affecté la formation de nanocomposite.

Samaneh Saber-Samandari et coll [67], ont montré que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre dans le cas de l'adsorption du violet cristal et les ions cadmium (II) sur une membrane nanocomposite (carboxymethyl cellulose (CMC) greffée sur la bentonite) est une réaction beaucoup plus lente, l'équilibre est atteint après 24 heures.

Le suivi de la variation du pH des différentes solutions dans le temps en présence des argiles étudiées, nous permettra d'avoir un aperçu du mécanisme mis en jeu au cours de l'adsorption des polluants organiques séparément, les figures (23, 24, 25, 26 et 27) montrent cette évolution en fonction du temps.

D'après ces figures, l'adsorption des adsorbats étudiés sur les matrices argileuses entraîne une légère élévation du pH de la solution, au fur et à mesure que l'adsorption progresse jusqu'à l'équilibre (un pH stable). Cette stabilité reflète

l'établissement de l'équilibre où aucun échange ne se produit, Ainsi, le pH final pour les polluants organiques avec les trois argiles sont regroupés dans le tableau 17.

Tableau17 : Valeurs des pH finaux des solutions organiques en présence des argiles étudiées.

pH	Jaune Rubinol		Jaune Irionyl		Rouge Ipersol		Décis		Rodazine	
	pH _i	pH _f	pH _i	pH _f	pH _i	pH _f	pH _i	pH _f	pH _i	pH _f
Bentonite	5.40	10.55	5.82	10.33	6.05	10.70	5.41	10.38	6.15	10.04
Bentonitecellulose		10.86		10.50		10.89		10.86		10.89
Djabel Debbage		7.24		6.32		6.92		7.51		6.60

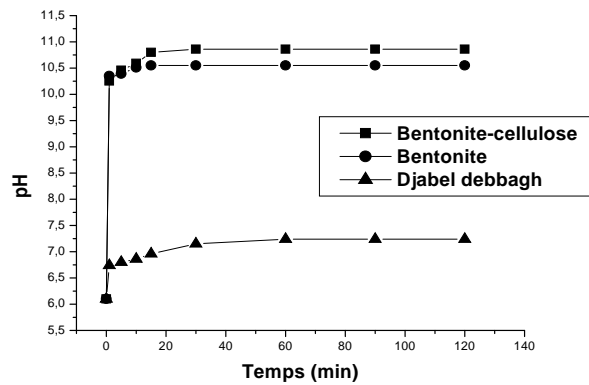


Figure 23 : Evolution du pH du Jaune Rubinol en présence des argiles utilisées.

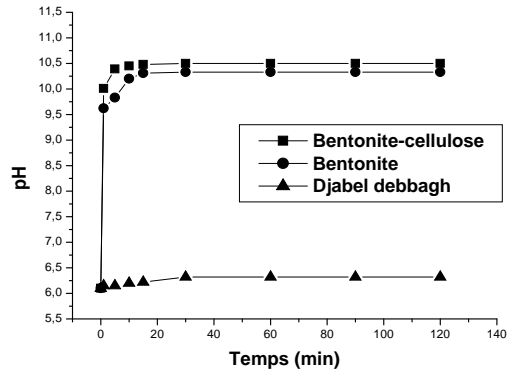


Figure 24 : Evolution du pH du Jaune Irionyl en présence des argiles utilisées.

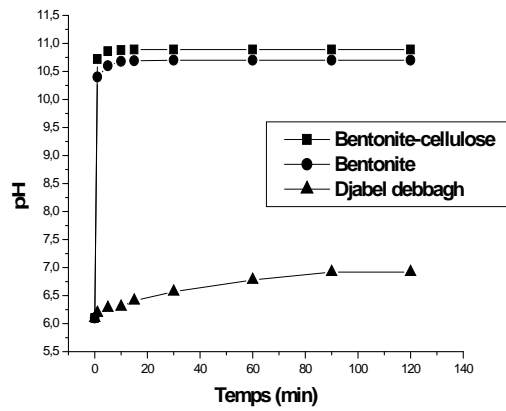


Figure 25 : Evolution du pH du Rouge Ispersol en présence des argiles utilisées.

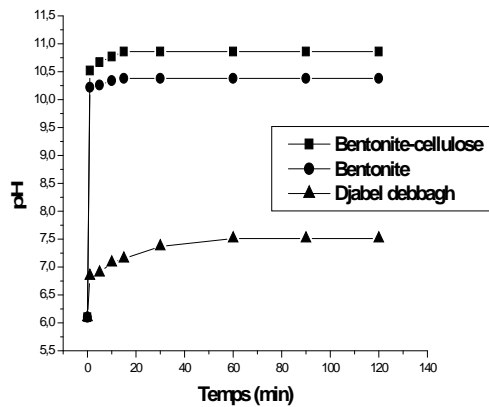


Figure 26 : Evolution du pH du Décis en présence des argiles utilisées.

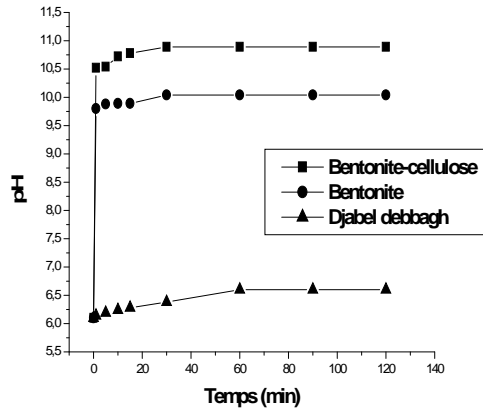


Figure 27 : Evolution du pH du Rodazine en présence des argiles utilisées.

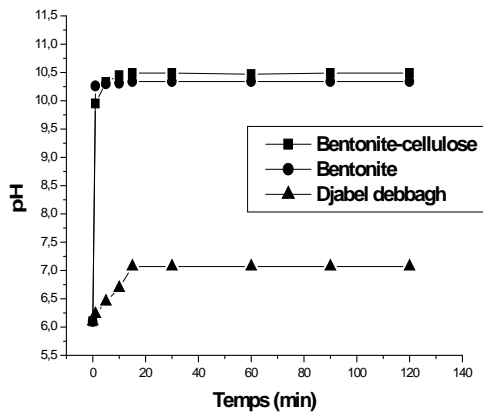


Figure 28 : Evolution du pH d'une eau distillée exempte du polluant en présence des argiles utilisées.

Pour toutes les cinétiques d'adsorption des adsorbats sur ces argiles, nous avons constaté une augmentation dans la valeur initiale du pH.

Pour mieux comprendre ce phénomène observé, nous avons étudié l'évolution du pH d'une eau distillée exempte de colorant et pesticide en contact avec la bentonite-cellulose, bentonite et l'argile Djabel Debbagh dans les mêmes conditions opératoires que précédemment. La figure 28, montre une augmentation rapide et importante du pH initial de l'eau distillée dans le cas de la bentonite-cellulose alors que pour la bentonite cette augmentation est aussi rapide. Pour l'argile Djabel Debbagh, cette augmentation est faible, ce qui justifie que la bentonite-cellulose et la bentonite fixent ou adsorbent plus les espèces acides que l'argile Djabel Debbagh.

III.2. Influence des conditions opératoires sur les cinétiques d'adsorption

L'expression des conditions opératoires regroupe tous les paramètres expérimentaux qui peuvent avoir un impact direct sur le déroulement de l'adsorption des adsorbats par ces argiles.

Les paramètres les plus influents sont: le pH de la solution, la température et la vitesse d'agitation.

III.2.1. Influence du pH

Le pH est un paramètre principal qui a un effet considérable sur la quantité adsorbée. Son effet se répercute sur la forme et la structure de l'adsorbat [81-82]. Afin d'évaluer l'influence du pH sur l'adsorption des adsorbats par les argiles, nous avons mené une série d'expériences à différents pH compris entre 2 et 12 en ajoutant H_2SO_4 0.1N ou NaOH 0.1N.

Pour situer l'intervalle de pH dans lequel les adsorbants sont les plus efficaces, nous avons présenté la quantité fixée à l'équilibre (q_e) en fonction du pH pour chaque adsorbat. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures 29, 30, 31, 32 et 33 et le tableau 18 suivant:

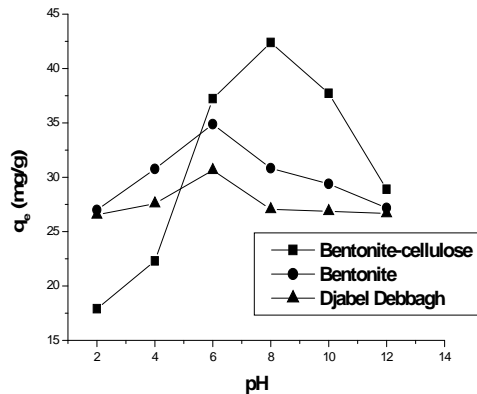


Figure 29 : Influence du pH sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Jaune Rubinol avec les argiles utilisées.

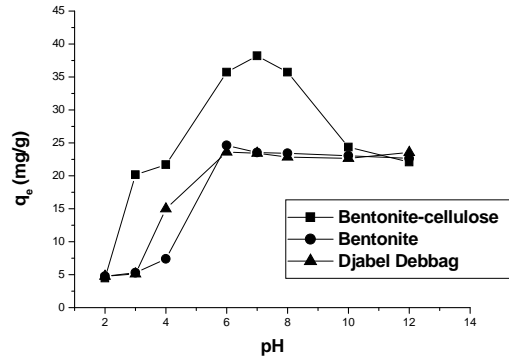


Figure 30 : Influence du pH sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Jaune Ironyl avec les argiles utilisées.

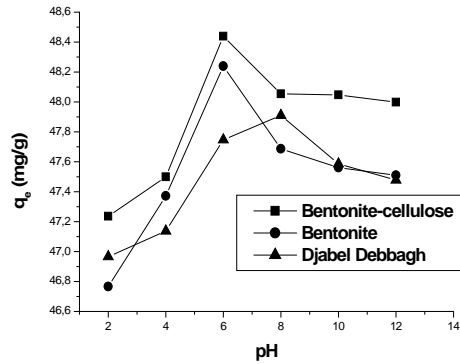


Figure 31 : Influence du pH sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Rouge Ispersol avec les argiles utilisées.

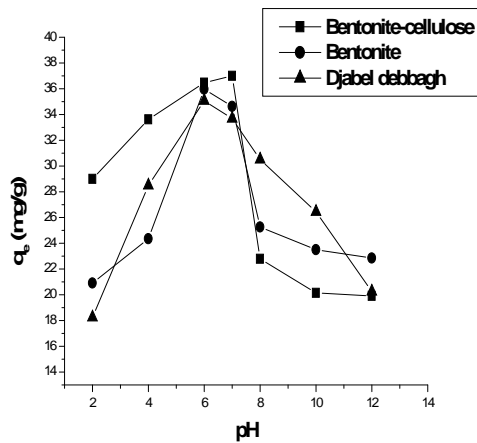


Figure 32 : Influence du pH sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Décis avec les argiles utilisées.

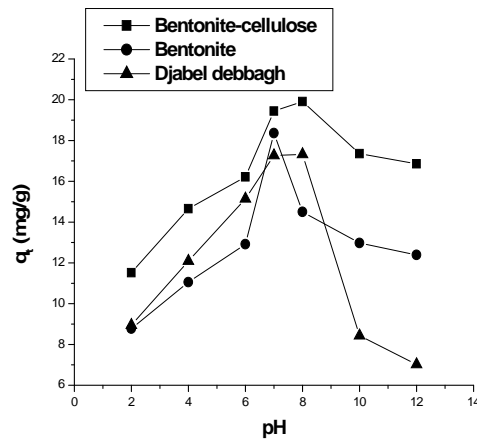


Figure 33 : Influence du pH sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Rodazine avec les argiles utilisées.

Tableau 18 : Résultats de la quantité adsorbée à l'équilibre des adsorbats sur les argiles utilisées en fonction du pH.

pH	Jaune Rubinol			Jaune Irionyl			Rouge Ispersol			Décis			Rodazine		
	BC	B	ADD	BC	B	ADD	BC	B	ADD	BC	B	ADD	BC	B	ADD
2	17.90	26.99	26.54	4.48	4.77	4.76	47.24	46.77	46.97	29	20.91	18.25	11.52	8.78	8.94
4	2.30	30.77	27.58	21.69	7.4	14.99	47.50	47.37	47.14	33.62	24.35	28.49	14.66	11.05	12.09
6	38.22	34.87	30.64	35.72	24.6	23.61	48.44	48.24	47.74	36.47	35.97	35.06	16.21	12.91	15.14
7	43.22	32.51	30.71	36.02	23.53	23.43	48.36	48.15	47.80	37	34.63	33.67	19.45	18.36	17.27
8	42.39	30.83	27.05	35.71	23.41	22.84	48.05	47.69	47.91	22.79	25.26	30.50	18.91	14.5	17.32
10	37.72	29.39	26.87	24.34	23.05	22.64	48.04	47.56	47.59	20.15	23.5	26.44	17.35	12.97	8.43
12	28.89	27.17	26.66	22.09	22.64	23.55	47.99	47.51	47.48	19.91	22.85	20.25	16.86	12.39	7.02

Avec : BC : bentonitecellulosique, B : bentonite et ADD : djabel dabbegh

D'après ces résultats, il ressort que l'adsorption des adsorbats sur les argiles dépend fortement du pH. Le maximum d'adsorption des adsorbats sur les argiles est obtenu à pH compris entre 6 et 8. A des pH supérieurs à 8 et inférieurs à 6, la quantité d'adsorbat adsorbée diminue. Cela peut être expliqué par le fait qu'à de faibles valeurs du pH initial, la surface de l'adsorbant serait également entourée par des ions H^+ ce qui diminuerait l'interaction d'adsorbat avec les sites de l'adsorbant, sous l'effet des forces répulsives. Donc la diminution du taux d'adsorption aux faibles valeurs de pH peut être due à la concentration élevée et la grande mobilité des ions H^+ qui sont préférentiellement adsorbés plus que les ions des adsorbats [65]. Avec l'augmentation du pH, la surface globale de l'adsorbant devient négative d'où une augmentation de la sorption. Dans la gamme de pH 6.0 et 8.0,

Le pH joue un rôle important dans la cinétique d'adsorption. Ce phénomène a été clairement observé par Bouras [83] lors de la fixation d'un colorant acide appelé Rose Sulfacide sur la bentonite de Maghnia. Cette étude a montré que lorsque le pH est légèrement acide, la quantité fixée de ce colorant est importante, par contre pour des pH basiques, la quantité de colorant fixée est faible.

Benamraoui et coll [84], ont étudié l'adsorption du Bleu Méthylène et Vert Brillant des colorants cationiques sur des charbons actifs dans un intervalle de 4 à 8 et ils ont trouvé qu'une légère augmentation de la quantité adsorbée du BM et du VB lorsque le pH de la solution augmente pour les deux charbons actifs NOA (noyaux d'olives activés par l'acide phosphorique) et NNA (noyaux de nêfles activés par l'acide phosphorique). La petite évolution de la quantité adsorbée dans le domaine des pH étudiés s'explique par le fait que lorsque le pH est supérieure au pH_{pzc} (pH de point de charge zéro) des NOA et NNA ($pH_{pzc}=2.2$), la surface de charbon actif est chargée négativement et les molécules des colorants cationiques (BM et VB) en solution sont chargées positivement [85]. Ils ont expliqué l'influence de l'adsorption qui peut s'envisager par des interactions électrostatiques entre les charges différentes des charbons actifs et des colorants. Ces interactions augmentent lorsque le pH augmente car la surface de charbon devient de plus en plus négative lorsque la solution devient de plus en plus basique.

L'étude effectuée par Asmaa Bennani Karim et coll [86] concernant l'élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi une argile marocaine (brute et purifiée par NaCl) dans un intervalle de pH de 4 à 12 a montré une légère augmentation de la quantité adsorbée de colorant par l'argile brute ou purifiée avec le pH de la solution. Les PZC de l'argile brute et purifiée étant, respectivement, 9,5 et 8; ce comportement peut être dû au fait que la surface de l'argile est chargée négativement aux $\text{pH} > \text{PZC}$, ce qui favorise l'adsorption du colorant cationique bleu de méthylène. Par contre, pour des valeurs de $\text{pH} < \text{PZC}$, la surface de l'argile est chargée positivement, et donc susceptible de repousser les cations du colorant. Plus le pH diminue, plus le nombre des sites chargés négativement diminuent et le nombre des sites chargés positivement augmente.

Zahaf et coll [87] ont effectué un travail concernant l'étude de l'influence du pH sur l'adsorption des deux colorants Jaune bemacide E-4G et Jaune procion MX-4R sur la bentonite intercalée par Cetyltriméthylammonium bromide; hétérodécyltriméthylammonium bromide B-CTABL pour différentes valeurs de pH étudiées (2, 10) le pH joue un rôle important sur l'adsorption des deux colorants anionique et réactif étudiés. Ils ont constaté que la capacité d'adsorption pour les deux colorants est au maximum à $\text{pH} = 2-3$. Ceci s'expliquerait par le fait qu'à l'état acide, la charge positive domine la surface de l'adsorbant. Ainsi, une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et les charges négatives du colorant [88, 89].

Dans le cas Mx-4R à pH basique malgré la présence des ions OH^- , ils ont constaté que la capacité est supérieure par rapport au pH neutre (6, 7), donc il existe toujours une attraction entre les colorants et l'adsorbant ; il n'y aurait qu'une faible compétition entre les ions OH^- et les anions des colorants à pH basique.

III.2.2. Influence de la température

La température est une variable majeure dans les processus d'adsorption. Pour cela l'influence de la température sur l'adsorption a été soigneusement étudiée, aucune loi universelle n'a été cependant trouvée. En effet, ces études [59, 90] ont montré qu'une augmentation de la température peut entraîner soit une augmentation soit une diminution de la quantité adsorbée.

Lorsque l'adsorption est exothermique, la quantité adsorbée diminue quand la température augmente. Au contraire, quand la quantité adsorbée augmente avec la température, l'adsorption est endothermique.

Pour étudier l'influence de la température sur les cinétiques d'adsorption des adsorbats par les différents types d'argiles, l'étude a été menée aux températures entre 10°C et 50°C, dans un bain thermostaté, réglé à la température étudiée. Ce choix de température est justifié par les conditions climatiques régnantes pendant l'hiver et l'été, dans lesquelles est réalisée la décoloration à l'échelle industrielle. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 34, 35, 43, 36 et 37 et le tableau 19.

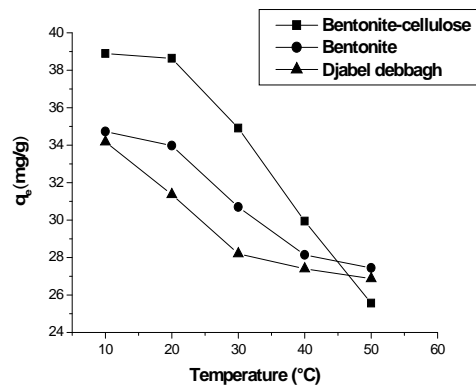


Figure 34 : Influence de la température sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Jaune Rubinol avec les argiles utilisées.

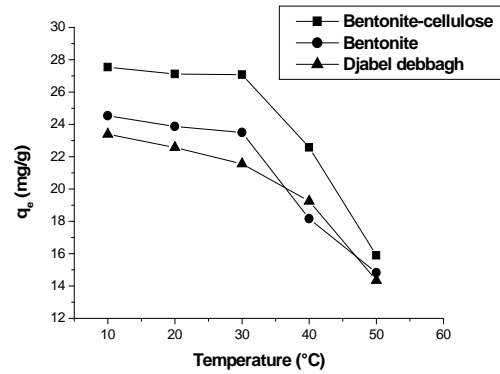


Figure 35 : Influence de la température sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Jaune Irionyl avec les argiles utilisées.

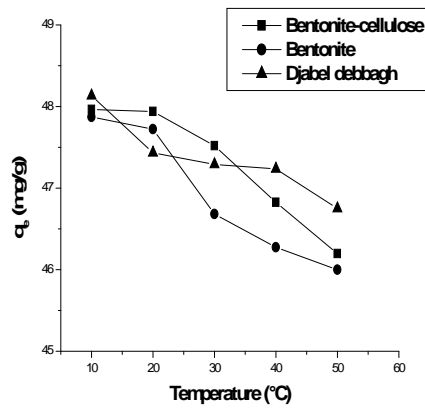


Figure 36 : Influence de la température sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Rouge Ispersol avec les argiles utilisées.

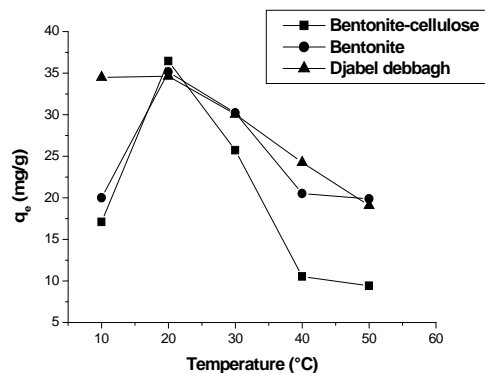


Figure 37 : Influence de la température sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Décis avec les argiles utilisées.

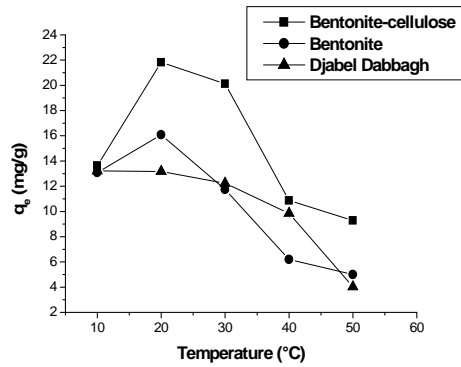


Figure 38: Influence de la température sur les cinétiques d’adsorption à l’équilibre du Rodazine avec les argiles utilisées.

Tableau 19 : Résultats de la quantité adsorbée à l’équilibre des adsorbats sur les argiles utilisées en fonction de la température.

T°C	Adsorbants	10	20	30	40	50
Jaune Rubinol	Bentonite-cellulose	38.893	38.637	34.909	29.94	25.564
	Bentonite	34.728	33.974	30.696	28.14	27.444
	Djabel Debbagh	34.177	31.365	28.201	27.399	27.444
Jaune Irionyl	Bentonite-cellulose	27.539	27.114	27.077	22.573	15.893
	Bentonite	24.533	23.872	23.499	18.161	14.822
	Djabel Debbagh	23.394	22.57	21.557	19.252	14.349
Rouge Ipersol	Bentonite-cellulose	47.964	47.939	47.519	46.825	46.197
	Bentonite	47.872	47.722	46.682	46.274	45.999
	Djabel Debbagh	48.132	47.433	47.29	47.235	46.749
Décis	Bentonite-cellulose	17.088	36.441	25.715	10.529	9.412
	Bentonite	20.167	35.135	30.216	20.514	19.872
	Djabel Debbagh	34.493	34.622	30.048	24.25	19.063
Rodazine	Bentonite-cellulose	13.646	21.821	20.122	10.875	9.279
	Bentonite	31.08	16.083	11.75	6.194	5.00
	Djabel Debbagh	13.214	13.178	12.232	9.857	4.017

D'après ces figures, l'adsorption des adsorbats étudiés sur les argiles dans un intervalle de température qui varie entre 10°C et 50°C entraîne une diminution dans la capacité d'adsorption des adsorbats à l'équilibre sauf pour le Décis et Rodazine, il y a une augmentation de la capacité d'adsorption entre la température 10°C et 20°C.

La diminution d'adsorption dans l'intervalle de température [10°C – 50°C], signifie que le processus d'adsorption des adsorbats sur les argiles est exothermique.

Le travail réalisé par HAMSAS [91] concernant l'adsorption des deux colorants bleu Palanil et jaune Terazil sur grignons d'olives, a observé que l'augmentation de température entre 15 à 20°C induit une augmentation de la capacité d'adsorption, puis une diminution de la capacité d'adsorption au-delà de 20°C.

Une étude réalisée par Yao- Tung Lin et collaborateur montre que l'efficacité de la dégradation du colorant AB24 dans une solution aqueuse par du fer zéro-valent (ZVI) nano / micro-taille augmente avec l'augmentation de la température mais diminue avec la taille des particules de ZVI. [92].

Une autre étude montre que l'adsorption de mercaptobenzothiazole (MBT) sur grignons d'olives est proportionnelle à l'élévation de la température comprise entre 5 et 35°C, Cette augmentation de température peut produire un effet de gonflement dans la structure interne des charbons, permettant ainsi une diffusion plus importante des molécules de MBT dans les pores de ces adsorbants. Par ailleurs, avec les adsorbants argileux, la capacité de rétention passe par un maximum correspondant à 20 °C pour le kaolin et à 35°C pour la bentonite, avant de régresser légèrement à des températures supérieures à 20 et 35 °C respectivement [93].

Emna ERRAIS [94] a constaté que l'augmentation de la température sur le taux d'adsorption d'une argile tunisienne par des colorants anioniques dans un intervalle de 20 à 50°C induit une diminution de la capacité d'adsorption. L'élévation de la température aurait pour incidence de déstabiliser les forces physiques mises en jeu.

Alors l'explication des résultats trouvés et cités, la température du milieu est un paramètre important. Puisque l'augmentation de la température affaiblit les forces d'attraction d'ordre physique ou chimique. Ce phénomène est fréquemment observé dans les réactions d'adsorption.

III.2.3. Influence de la vitesse d'agitation

Le suivi de l'influence de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption des adsorbats par des argiles, nous avons choisi un intervalle de cette vitesse d'agitation allant de 0 à 1000 tours par minutes.

D'après les résultats illustrés sur les figures 39, 40, 41, 42 et 43 et le tableau 20, peuvent s'expliquer, que la plus grande capacité d'adsorption des adsorbats à l'équilibre est obtenue avec une vitesse d'agitation de 400 et 500 tr/min, qui assure une bonne diffusion des adsorbats vers les argiles. Dans le cas des vitesses d'agitation élevées, nous remarquons une diminution de la capacité d'adsorption des adsorbats.

Alors que, pour l'absence de vitesse d'agitation, nous constatons une diminution très significative de la capacité d'adsorption des adsorbats [95, 96].

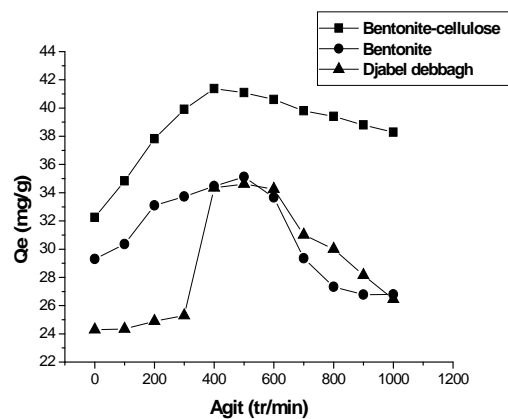


Figure 39 : Influence de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Jaune Rubinol avec les argiles utilisées.

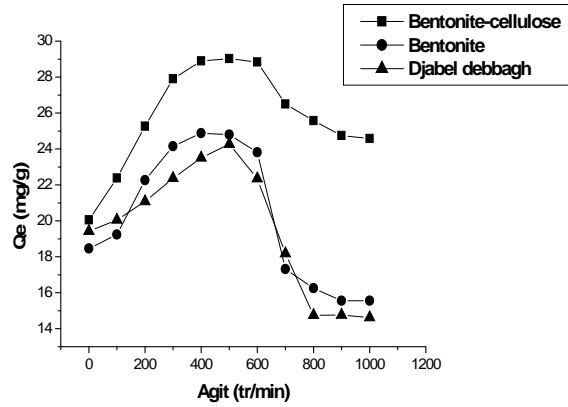


Figure 40 : Influence de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Jaune Irionyl avec les argiles utilisées.

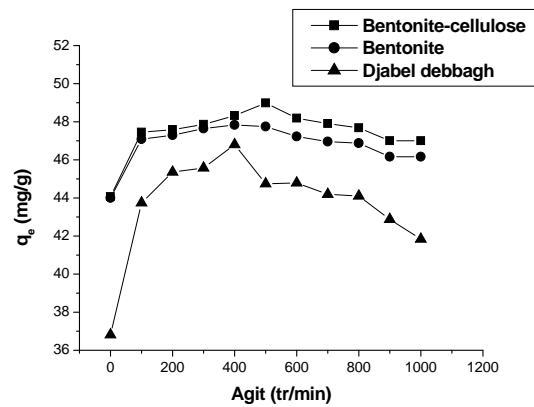


Figure 41 : Influence de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Rouge Ispersol avec les argiles utilisées.

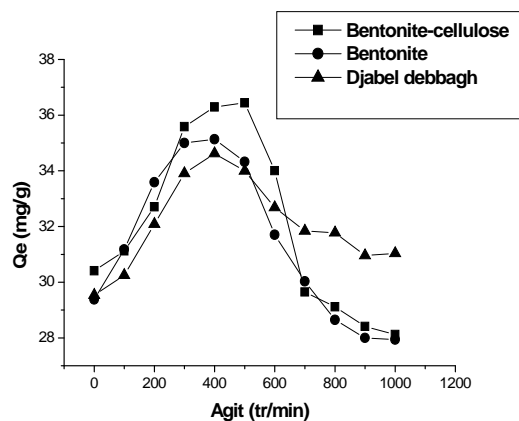


Figure 42 : Influence de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Décis avec les argiles utilisées.

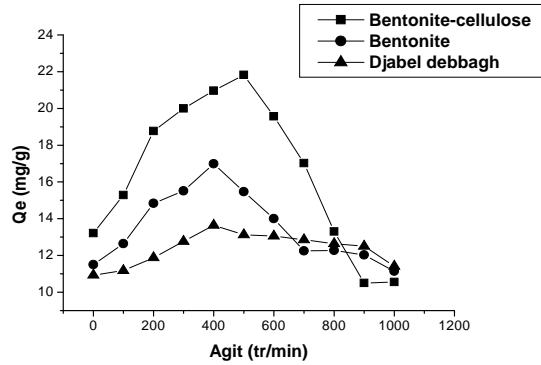


Figure 43 : Influence de la vitesse d’agitation sur les cinétiques d’adsorption à l’équilibre du Rodazine avec les argiles utilisées.

Tableau 20 : Résultats de la quantité adsorbée à l’équilibre des colorants sur les argiles utilisées en fonction de la vitesse d’agitation.

Agit (tr/min)	Jaune Rubinol			Jaune Irionyl			Rouge Ipersol			Décis			Rodazine		
	BC	B	ADD	BC	B	ADD	BC	B	ADD	BC	B	ADD	BC	B	ADD
0	32.246	29.296	24.296	20.049	18.459	19.429	44.064	43.999	36.812	30.411	29.382	29.534	13.214	11.5	10.928
100	34.836	30.349	24.349	22.38	19.233	20.057	47.449	47.089	43.744	31.118	31.176	30.249	15.285	12.639	11.178
200	37.818	33.091	24.901	25.266	22.262	21.074	47.585	47.294	45.36	32.706	33.588	32.088	18.768	14.833	11.875
300	39.911	33.721	25.298	27.899	24.146	22.374	47.861	47.646	45.575	35.588	35.00	33.905	20.00	15.510	12.768
400	41.38	34.457	34.339	28.895	24.881	23.506	48.32	47.834	46.798	36.294	35.135	34.622	20.964	16.983	13.643
500	41.097	35.122	34.622	29.022	24.80	24.267	48.987	47.749	44.744	36.441	34.323	33.994	21.821	15.472	13.125
600	40.596	33.664	34.256	28.835	23.817	22.349	48.189	47.226	44.788	34.00	31.706	32.681	19.571	14.00	13.053
700	39.798	29.351	31.006	26.495	15.313	18.18	47.906	46.956	44.191	29.647	30.029	31.842	17.018	12.244	12.857
800	39.409	27.327	30.012	25.577	17.249	14.746	47.679	46.875	44.099	29.118	28.647	31.778	13.304	12.278	12.643
900	38.799	26.778	28.157	24.744	15.56	14.759	47.004	46.161	42.877	28.411	28.00	30.956	10.5	12.028	12.5
1000	38.289	26.784	26.454	24.574	15.557	14.622	47.002	46.162	41.836	28.117	27.941	31.036	10.553	11.139	11.410

IV. DETERMINATION DES PARAMETRES THERMODYNAMIQUES D'ADSORPTION DES ADSORBATS SUR LES ARGILES

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique [97] qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

La chaleur d'adsorption ΔH est donnée par la relation de Gibbs-Helmholtz [98, 99]:

$$G = -RT \ln K_c$$

$$G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R T}$$

Avec

$$K_c = \frac{c}{(c_0 - c)}$$

Où :

K_c : Constante d'équilibre

ΔH : l'enthalpie libre (joule/mole)

ΔS : L'enthalpie (joule/mole)

ΔS : L'entropie (joule/mole.K)

T : Température absolue (K)

c_0 : Concentration initiale de l'adsorbat

c_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat

R : constante des gaz parfaits (8.314 Joule/mole K)

Les chaleurs d'adsorption ΔH et les entropies ΔS des adsorbats sur les argiles sont déterminées graphiquement en portant $\ln K_c$ en fonction de l'inverse de la température du milieu en degré kelvin.

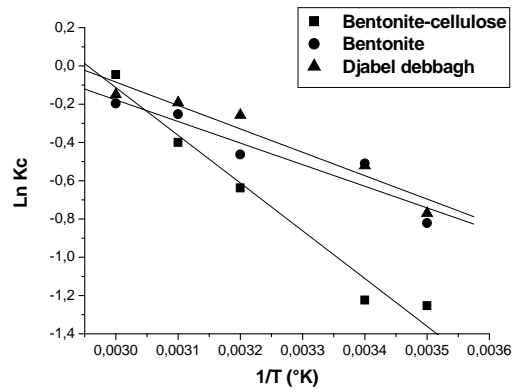


Figure 44 : Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Jaune Rubinol sur les argiles.

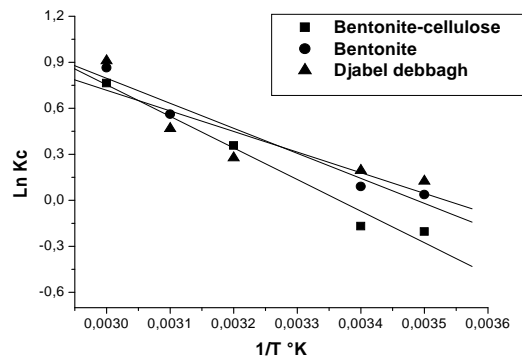


Figure 45: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Jaune Irionyl sur les argiles.

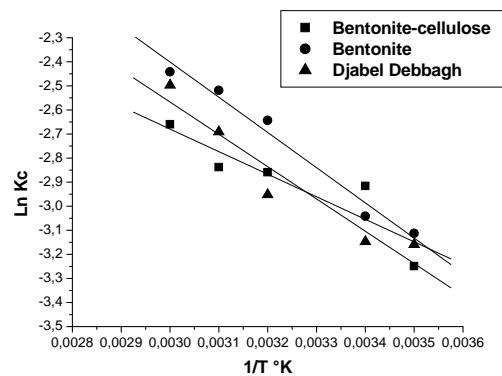


Figure 46: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Rouge Ipersol sur les argiles.

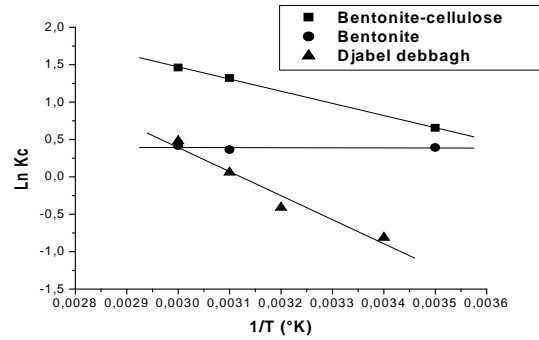


Figure 47: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Décis sur les argiles.

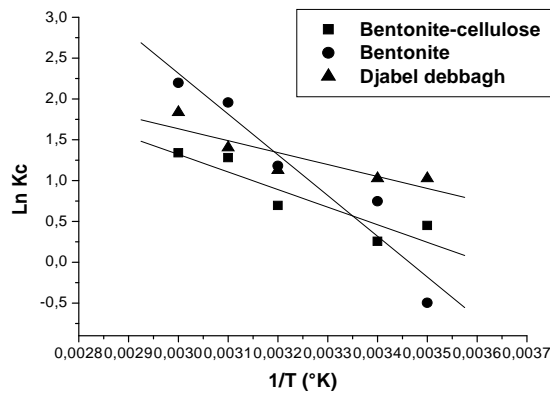


Figure 48: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Rodazine sur les argiles.

D'après les figures 44, 45, 46, 47 et 48 nous avons obtenu des droites avec de bons coefficients de corrélations, ce qui nous permet de calculer H et S d'adsorption des adsorbats sur les argiles.

Les résultats des paramètres thermodynamiques sont regroupés dans le tableau 21.

Tableau 21 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption des adsorbats sur les argiles.

Adsorbants	adsorbats	H (KJ/mol)	S (J/Kmol)	R ²
Bentonite-cellulose	Jaune Rubinol	-20.7	61.35	0.99
	Jaune Irionyl	-17.1	57.7	0.99
	Rouge Ispersol	-10.17	29.76	0.89
	Décis	-25.31	86.10	0.99
	Rodazine	-17.90	64.75	0.92
Bentonite	Jaune Rubinol	-9.39	26.69	0.95
	Jaune Irionyl	-13.6	47.31	0.98
	Rouge Ispersol	-12.16	16.54	0.99
	Décis	-8.19	26.35	0.99
	Rodazine	-41.48	143.68	0.96
Djabel Debbagh	Jaune Rubinol	-10.2	29.81	0.97
	Jaune Irionyl	-11.2	39.49	0.89
	Rouge Ispersol	-11.15	12.14	0.96
	Décis	-21.49	67.18	0.99
	Rodazine	-12.15	50.06	0.88

D'après le tableau 21, les valeurs négatives de H confirment que l'adsorption des adsorbats sur les argiles est un processus exothermique. Les valeurs faibles de cette chaleur (< de 40 KJoule/mole) montrent qu'il s'agit d'une adsorption physique.

La valeur positive de l'entropie montre que l'adsorption des adsorbats sur les argiles est accompagnée par un désordre du milieu.

Tableau 22 : Valeurs de l'enthalpie libre de l'adsorption des adsorbats sur les argiles.

Adsorbats	adsorbants	G (kJ/mol) à 10°C	G (kJ/mol) à 50°C
Jaune Rubinol	Bentonite-cellulose	-38.1	-40.5
	Bentonite	-16.95	-18.0
	Djabel Debbagh	-18.6	-19.8
Jaune Irionyl	Bentonite-cellulose	-33.44	-35.75
	Bentonite	-27	-28.88
	Djabel Debbagh	-22.38	-23.96
Rouge Ipersol	Bentonite-cellulose	-18.60	-19.79
	Bentonite	-16.84	-17.51
	Djabel Debbagh	-14.59	-15.08
Décis	Bentonite-cellulose	-26.91	-53.14
	Bentonite	-15.64	-16.70
	Djabel Debbagh	-40.52	-43.21
Rodazine	Bentonite-cellulose	-36.24	-38.83
	Bentonite	-82.16	-87.91
	Djabel Debbagh	-26.32	-28.32

Les valeurs négatives de l'enthalpie libre G données sur le tableau 22, montrent que le processus d'adsorption des adsorbats sur les argiles est un processus spontané.

V. DETERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE D'ADSORPTION DES ADSORBATS SUR LES ARGILES

Plusieurs modèles cinétiques peuvent être utilisés afin d'exprimer les constantes de vitesse de l'adsorption des solutés sur les solides.

La constante de vitesse d'adsorption est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen [100] et développée par Ho [101]. Ce modèle mathématique a été choisi d'une part pour sa simplicité et d'autre part par son application dans le domaine d'adsorption des composés organiques sur les différents adsorbants.

Pour le premier ordre : la constante de vitesse d'adsorption k_v est donnée par la relation suivante :

$$k_v \frac{(q_e - q_t)}{q_t} = \frac{K}{2.3}$$

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{2K'q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Pour le second ordre, la constante de vitesse k est donnée par la relation suivante :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt$$

Avec :

q_e : Quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g)

q_t : Quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant au temps t (mg/g)

t : Temps de contact (min)

k_v : Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1})

K' : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g.min/mg).

K : Constante de vitesse d'adsorption pour le second ordre ($\text{min}^{-1} \cdot \text{g}/\text{mg}$).

Les constantes de vitesse d'adsorption des adsorbats sur les argiles pour le premier ordre, le pseudo second ordre et second ordre sont déterminés graphiquement en portant : $\ln \frac{(q_e - q_t)}{q_e}$ en fonction du temps pour la détermination de k_v , pour le premier ordre ; t/q_t en fonction du temps pour la détermination de K' , pour le pseudo second ordre ; $1/(q_e - q_t)$ en fonction du temps pour la détermination de k , pour le second ordre.

Pour chaque couple adsorbat argile, nous avons calculé les constantes de vitesse pour le premier, pseudo second ordre et le second ordre à partir des droites obtenues. Les résultats ainsi obtenus sont représentés sur les figures 49 jusqu'à 53 et le Tableau 23 pour le premier ordre, les figures 54 jusqu'à 58 et le tableau 24 pour le pseudo second ordre, les figures 59 jusqu'à 63 et le tableau 25 pour le second ordre.

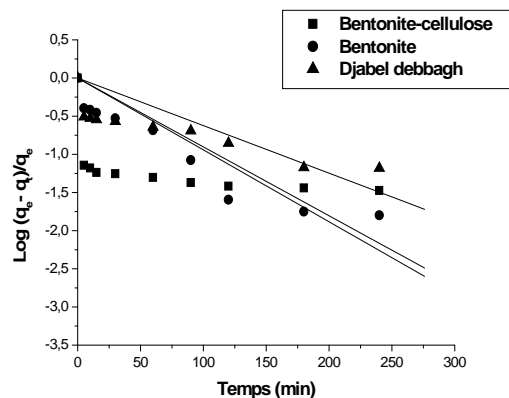


Figure 49 : Détermination des constantes de vitesse du premier ordre d'adsorption du Jaune Rubinol sur les argiles.

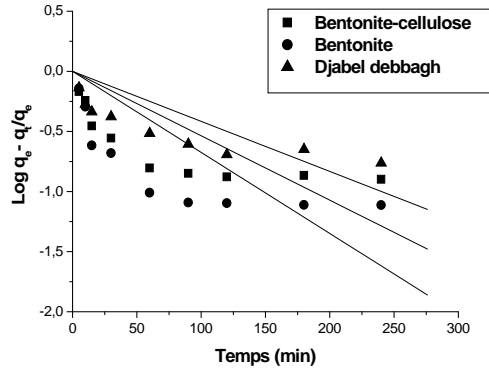


Figure 50 : Détermination des constantes de vitesse du premier ordre d'adsorption du Jaune Ironyl sur les argiles.

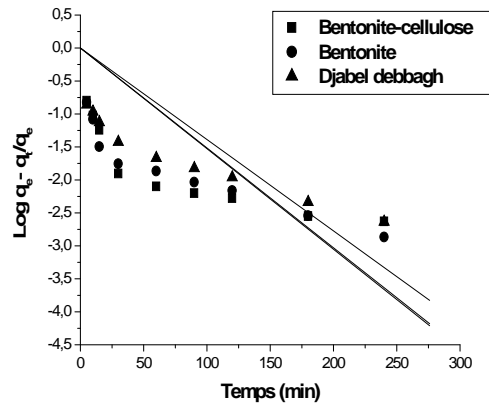


Figure 51 : Détermination des constantes de vitesse du premier ordre d'adsorption du Rouge Ipersol sur les argiles.

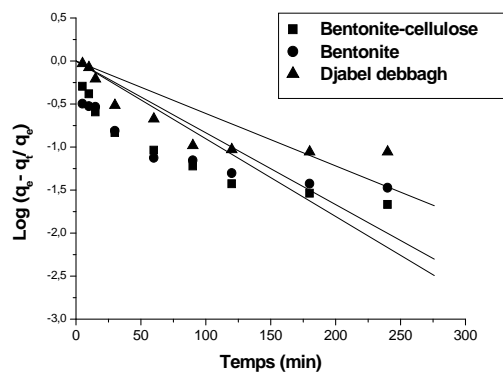


Figure 52 : Détermination des constantes de vitesse du premier ordre d'adsorption du Décis sur les argiles.

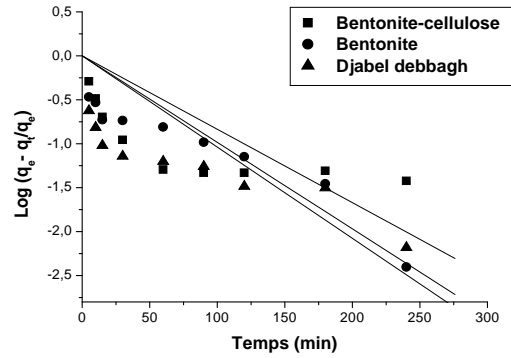


Figure 53 : Détermination des constantes de vitesse du premier ordre d'adsorption du Rodazine sur les argiles.

Tableau 23 : Constantes de vitesse du premier ordre

Adsorbats	adsorbants	K_v (min^{-1})	R^2
Jaune Rubinol	Bentonite-cellulose	0.021	0.54
	Bentonite	0.022	0.95
	Djabel Debbagh	0.014	0.90
Jaune Irionyl	Bentonite-cellulose	0.012	0.79
	Bentonite	0.015	0.77
	Djabel Debbagh	0.009	0.89
Rouge Ipersol	Bentonite-cellulose	0.035	0.86
	Bentonite	0.035	0.93
	Djabel Debbagh	0.032	0.97
Décis	Bentonite-cellulose	0.021	0.93
	Bentonite	0.019	0.91
	Djabel Debbagh	0.014	0.86
Rodazine	Bentonite-cellulose	0.019	0.78
	Bentonite	0.023	0.96
	Djabel Debbagh	0.024	0.94

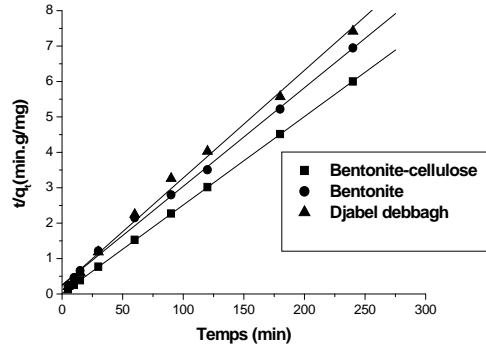


Figure 54 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption du Jaune Rubinol sur les argiles.

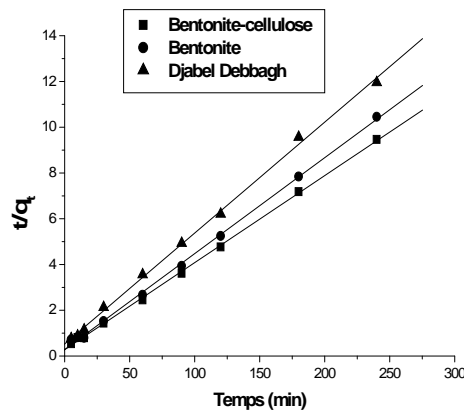


Figure 55 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption du Jaune Ironyl sur les argiles.

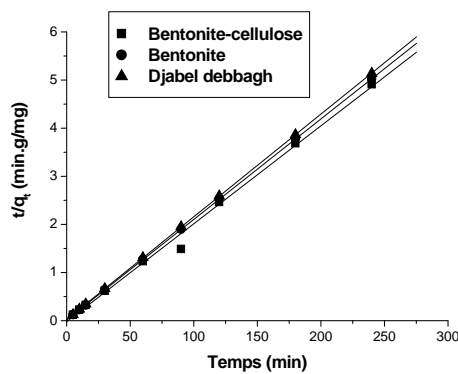


Figure 56 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption du Rouge Ispersol sur les argiles.

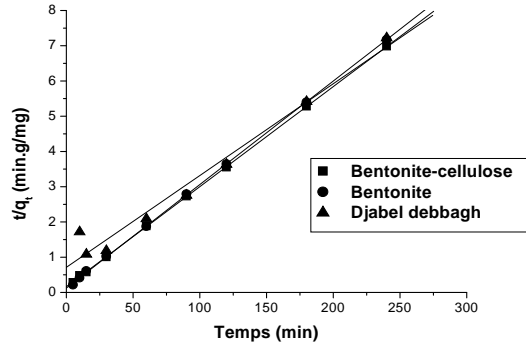


Figure 57 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption du Décis sur les argiles.

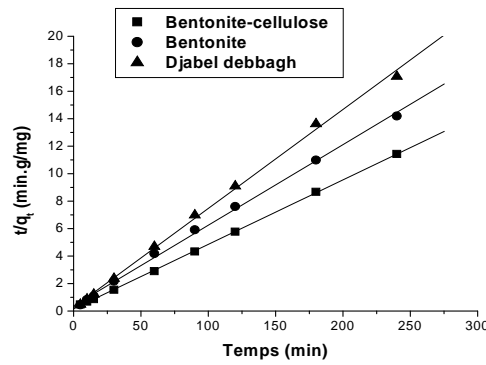


Figure 58 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption du Rodazine sur les argiles.

Tableau 24 : Constantes des vitesses du pseudo second ordre.

Adsorbats	Adsorbants	q_e (mg/g)	K' ($\text{min}^{-1}.\text{g}/\text{mg}$)	R^2
Jaune Rubinol	Bentonite-cellulose	40.03	0.021	0.999
	Bentonite	35.92	0.001	0.999
	Djabel Debbagh	32.90	0.002	0.999
Jaune Irionyl	Bentonite-cellulose	26.31	0.002	0.999
	Bentonite	25.00	0.003	0.998
	Djabel Debbagh	20.63	0.002	0.999
Rouge Ispersol	Bentonite-cellulose	49.16	0.010	0.998
	Bentonite	47.92	0.013	0.999
	Djabel Debbagh	46.88	0.009	0.998
Décis	Bentonite-cellulose	35.22	0.002	0.999
	Bentonite	34.04	0.003	0.999
	Djabel Debbagh	38.40	0.001	0.989
Rodazine	Bentonite-cellulose	21.31	0.006	0.999
	Bentonite	17.04	0.005	0.998
	Djabel Debbagh	13.88	0.003	0.999

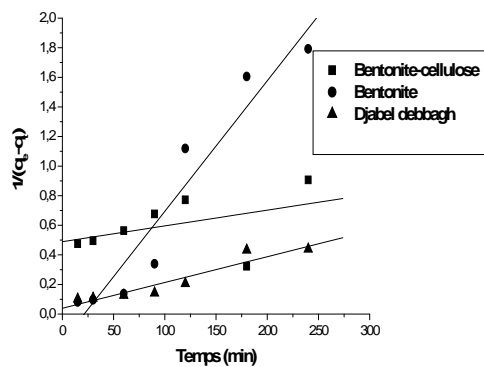


Figure 59: Détermination des constantes de vitesse du second ordre d'adsorption du Jaune Rubinol sur les argiles.

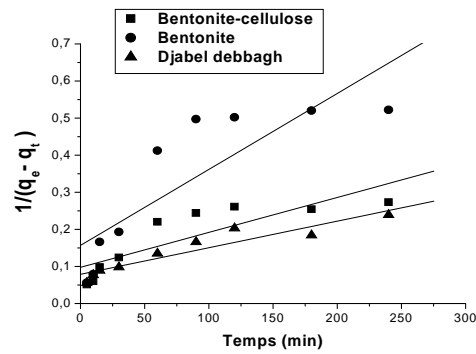


Figure 60: Détermination des constantes de vitesse du second ordre d'adsorption du Jaune Ironyl sur les argiles.

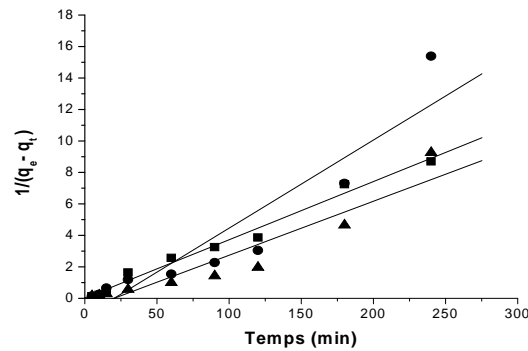


Figure 61: Détermination des constantes de vitesse du second ordre d'adsorption du Rouge Ipersol sur les argiles.

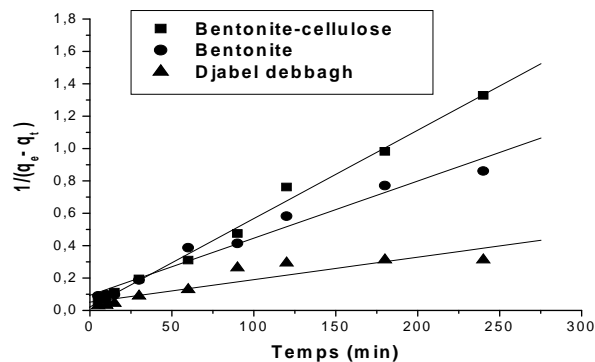


Figure 62: Détermination des constantes de vitesse du second ordre d'adsorption du Décis sur les argiles.

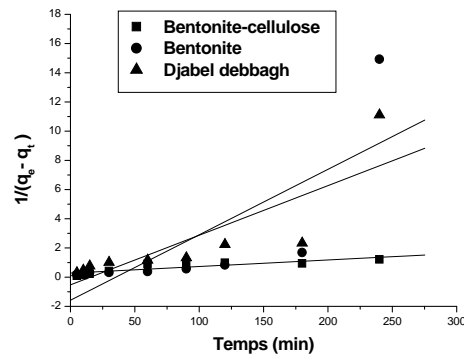


Figure 63: Détermination des constantes de vitesse du second ordre d'adsorption du Rodazine sur les argiles.

Tableau 25: Constantes des vitesses du second ordre.

Adsorbats	Adsorbants	q_e (mg/g)	K ($\text{min}^{-1} \cdot \text{g}/\text{mg}$)	R^2
Jaune Rubinol	Bentonite-cellulose	2.37	0.002	0.974
	Bentonite	1.002	0.008	0.963
	Djabel Debbagh	17.10	0.002	0.951
Jaune Irionyl	Bentonite-cellulose	10.25	0.001	0.852
	Bentonite	6.37	0.002	0.847
	Djabel Debbagh	12.66	0.001	0.941
Rouge Ipersol	Bentonite-cellulose	41.17	0.037	0.992
	Bentonite	0.882	0.056	0.935
	Djabel Debbagh	1.445	0.034	0.944
Décis	Bentonite-cellulose	46.882	0.006	0.996
	Bentonite	10.705	0.003	0.983
	Djabel Debbagh	19.493	0.001	0.912
Rodazine	Bentonite-cellulose	3.585	0.862	0.863
	Bentonite	0.632	0.045	0.772
	Djabel Debbagh	1.898	0.034	0.834

Tableau 26 : Comparaison de la quantité adsorbée des adsorbats à l'équilibre sur les argiles entre l'expérience et les modèles utilisés.

Adsorbats	Adsorbants	Q _e exp (mg/g)	q _e cal (mg/g) pseudo second ordre	q _e cal (mg/g) second ordre
Jaune Rubinol	Bentonite-cellulose	41.38	40.03	2.37
	Bentonite	35.122	35.92	1.002
	Djabel Debbagh	34.62	32.90	17.10
Jaune Irionyl	Bentonite-cellulose	29.022	26.31	10.25
	Bentonite	24.881	25.00	6.37
	Djabel Debbagh	24.27	20.63	12.66
Rouge Ispersol	Bentonite-cellulose	48.987	49.16	41.17
	Bentonite	47.834	47.92	0.882
	Djabel Debbagh	46.798	46.88	1.445
Décis	Bentonite-cellulose	36.441	35.22	46.882
	Bentonite	35.135	34.04	10.705
	Djabel Debbagh	34.622	38.40	19.493
Rodazine	Bentonite-cellulose	21.821	21.31	3.585
	Bentonite	16.983	17.04	0.632
	Djabel Debbagh	13.643	13.88	1.898

D'après les résultats obtenus et indiqués sur le tableau 24, nous remarquons que le modèle de pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption des adsorbats sur les argiles et qui représente un bon coefficient de corrélation ($R^2 = 0.99$). De même et d'après les valeurs de q_e montrées sur le tableau 26, on remarque que cette valeur calculée par le modèle de pseudo second ordre est très proche de celle déterminée expérimentalement ce qui justifie encore que les cinétiques d'adsorption des adsorbats sur les argiles (bentonite-cellulose, bentonite, djabel debbagh) sont des pseudos second ordre.

Les vitesses d'adsorption (k^{\cdot}) diminuent lorsque la concentration d'adsorbant augmente ceci revient à l'augmentation de la compétition sur les sites d'adsorption par contre la compétition diminue sur les sites actifs de l'adsorbant pour les faibles concentrations [84, 102].

IV. EQUILIBRES D'ADSORPTION DES ADSORBATS SUR LES ARGILES

Pour mesurer les isothermes d'adsorption des adsorbats sur les argiles, la durée de mise en contact adsorbant-adsorbats a été fixée à 4 heures. Ce temps d'équilibre a été choisi sur la base des résultats des cinétiques d'adsorption des adsorbats par la bentonite obtenue précédemment et qui est de 2 heures.

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption [84, 103]. En générale, les isothermes d'adsorption fournissent des informations sur l'amélioration des adsorbants, une description sur l'affinité et sur l'énergie de liaison entre l'adsorbant et l'adsorbant (existence des interactions latérales entre molécules ou non) et sur la capacité d'adsorption [84, 104] L'isotherme permet aussi de donner des informations sur le mode d'adsorption (adsorption en monocouche ou en multicouches). Toutes ces informations pourront être extraites à partir des modèles d'équilibre décrivant le processus d'adsorption.

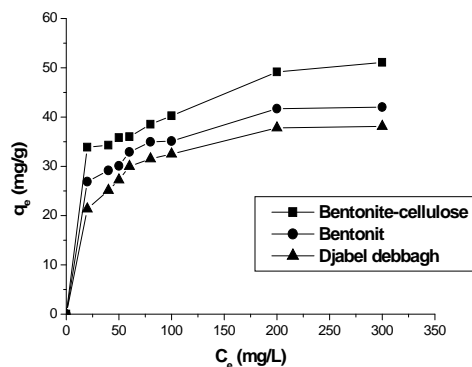


Figure 64: Les isothermes d'adsorption du Jaune Robinol par les argiles à 25°C

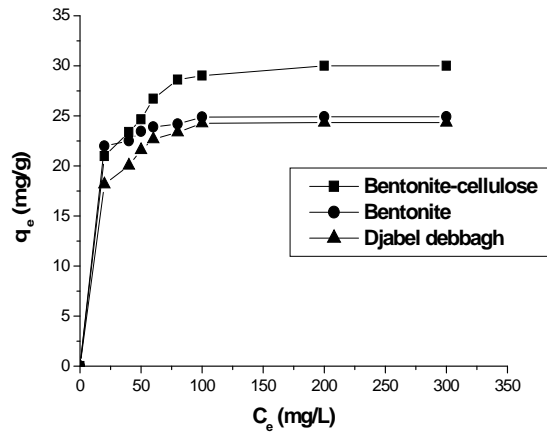


Figure 65: Les isothermes d'adsorption du Jaune Irionyl par les argiles à 25°C

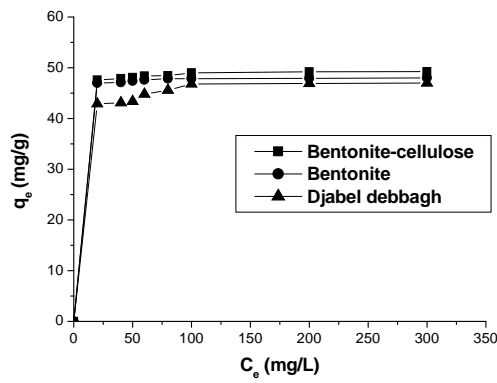


Figure 66: Les isothermes d'adsorption du Rouge Ipersol par les argiles à 25°C

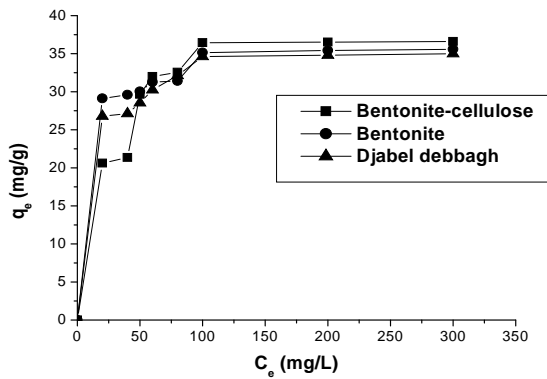


Figure 67: Les isothermes d'adsorption du Décis par les argiles à 25°C

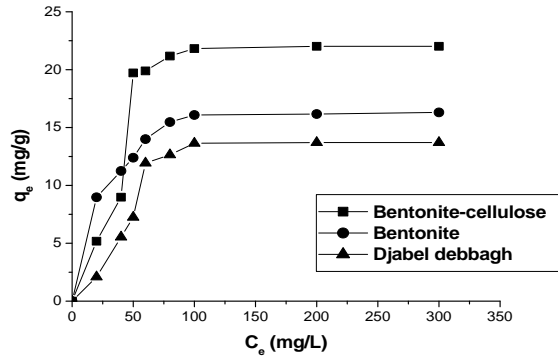


Figure 68: Les isothermes d'adsorption du Rodazine par les argiles à 25°C

D'après les figures 64, 65, 66, 67 et 68 nous observons que les isothermes d'adsorption des adsorbats sur les argiles, ont la même allure : la quantité des adsorbats augmente plus au moins rapidement pour de faibles concentrations en solution, puis s'atténue pour atteindre un plateau formé correspondant à une saturation des sites d'adsorption, et traduisant une adsorption en monocouche. L'isotherme obtenu est de type I d'après la classification de BET [105].

L'étude de la modélisation des isothermes d'adsorption des adsorbats sur les argiles par le modèle de Langmuir, a été réalisée avec la forme linéarisée $C_e/q_e = f(C_e)$.

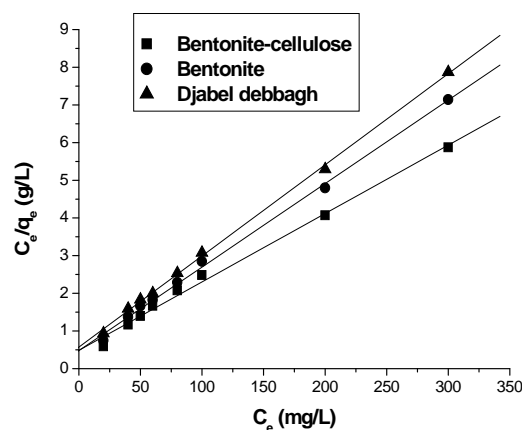


Figure 69: Modélisation des isothermes d'adsorption du Jaune Robinol par les argiles selon le modèle de Langmuir.

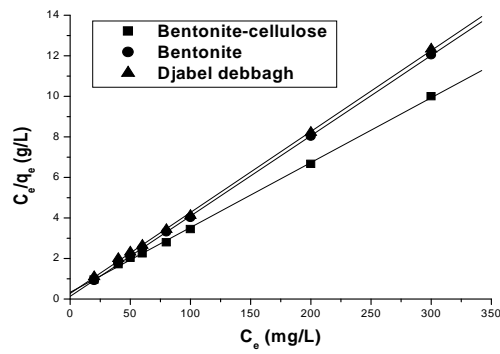


Figure 70: Modélisation des isothermes d'adsorption du Jaune Irionyl par les argiles selon le modèle de Langmuir.

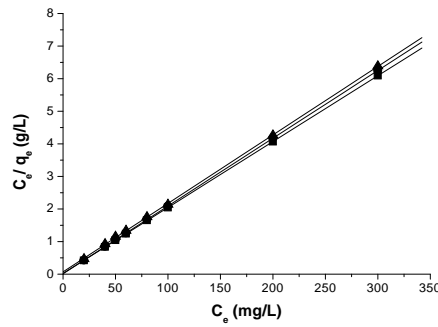


Figure 71: Modélisation des isothermes d'adsorption du Rouge Ispersol par les argiles selon le modèle de Langmuir.

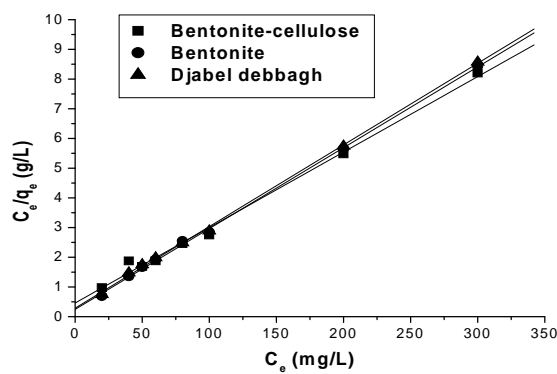


Figure 72: Modélisation des isothermes d'adsorption du Décis par les argiles selon le modèle de Langmuir.

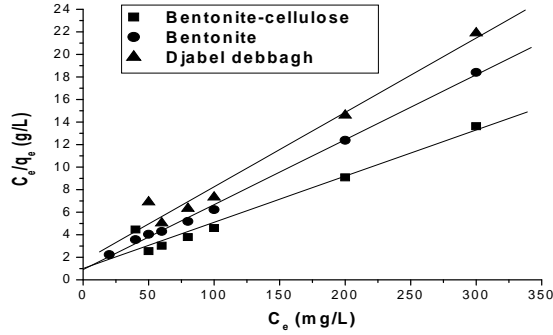


Figure 73: Modélisation des isothermes d'adsorption du Rodazine par les argiles selon le modèle de Langmuir.

D'après les figures 69, 70, 71, 72 et 73, nous remarquons que la linéarisation des isothermes d'adsorption des adsorbats par les argiles est satisfaisante avec de bons coefficients de corrélation. Nous pouvons dire que le modèle de Langmuir est adéquat pour une bonne description de ces isothermes d'adsorption. Les valeurs de q_m obtenues (Tableau 27) pour chaque adsorbats, confirment la tendance observée précédemment en suivant l'ordre d'affinité des adsorbats sur les argiles.

Tableau 27 : Constantes du modèle de Langmuir.

Adsorbats	Adsorbants	q_m (mg/g)	b(L/g)	R²
Jaune Rubinol	Bentonite-cellulose	55.066	0.037	0.997
	Bentonite	45.126	0.046	0.999
	Djabel Debbagh	41.322	0.042	0.999
Jaune Irionyl	Bentonite-cellulose	31.260	0.097	0.999
	Bentonite	25.250	0.297	0.999
	Djabel Debbagh	25.04	0.145	0.999
Rouge Ispersol	Bentonite-cellulose	49.456	0.823	0.999
	Bentonite	48.076	1.667	0.999
	Djabel Debbagh	47.574	0.299	0.999
Décis	Bentonite-cellulose	39.355	0.055	0.997
	Bentonite	36.738	0.111	0.999
	Djabel Debbagh	36.390	0.096	0.999
Rodazine	Bentonite-cellulose	24.426	0.040	0.977
	Bentonite	17.361	0.063	0.999
	Djabel Debbagh	15.151	0.04	0.987

Les résultats de l'essai de modélisation des isothermes d'adsorption des adsorbats sur les argiles, selon le modèle de Freundlich, sont représentés sur les figures 74, 75, 76, 77 et 78.

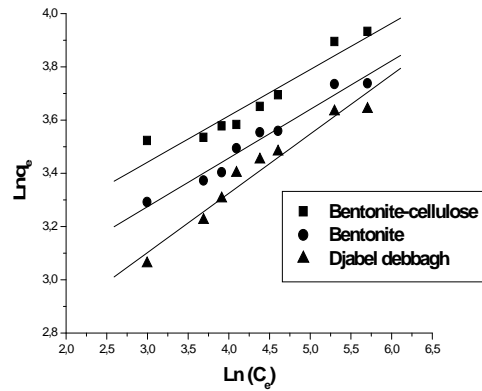


Figure 74: Modélisation des isothermes d'adsorption du Jaune Rubinol par les argiles selon le modèle de Freundlich.

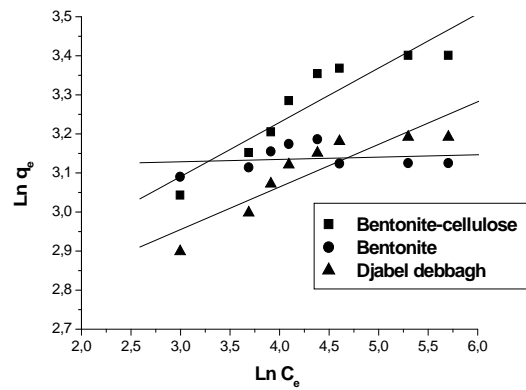


Figure 75: Modélisation des isothermes d'adsorption du Jaune Irionyl par les argiles selon le modèle de Freundlich.

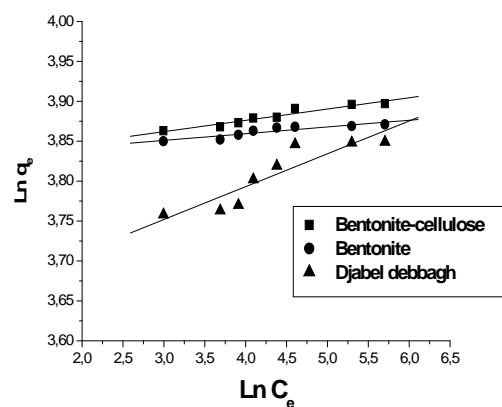


Figure 76: Modélisation des isothermes d'adsorption du Rouge Ispersol par les argiles selon le modèle de Freundlich.

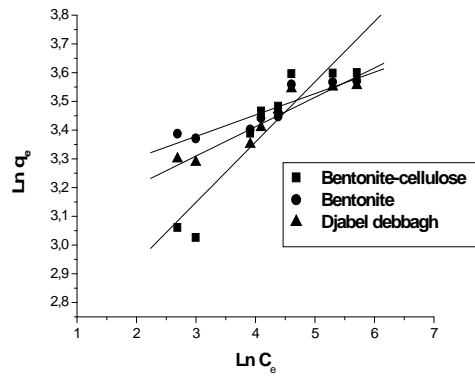


Figure 77: Modélisation des isothermes d'adsorption du Décis par les argiles selon le modèle de Freundlich.

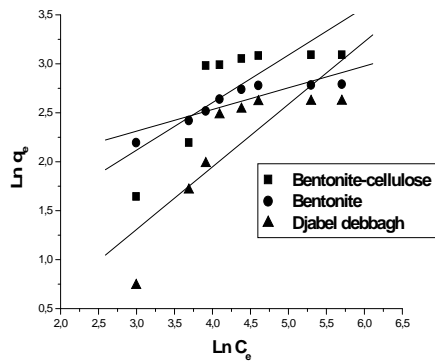


Figure 78: Modélisation des isothermes d'adsorption du Rodazine par les argiles selon le modèle de Freundlich.

D'après les coefficients de corrélation R^2 présentés sur le tableau 28, nous déduisons que le modèle de Freundlich n'est pas adéquat pour modéliser des isothermes d'adsorption des adsorbats sur les argiles dans tout le domaine des concentrations étudiées.

Tableau 28: Constantes du modèle de Freundlich

Adsorbats	Adsorbants	n	K (L/g)	R²
Jaune Rubinol	Bentonite-cellulose	0.174	18.536	0.956
	Bentonite	0.183	15.275	0.983
	Djabel Debbag	0.223	11.410	0.978
Jaune Irionyl	Bentonite-cellulose	0.139	14.492	0.924
	Bentonite	0.051	19.125	0.907
	Djabel Debbag	0.109	13.846	0.900
Rouge Ispersol	Bentonite-cellulose	0.014	45.852	0.966
	Bentonite	0.008	45.864	0.916
	Djabel Debbag	0.041	37.659	0.911
Décis	Bentonite-cellulose	0.209	12.420	0.927
	Bentonite	0.074	23.450	0.909
	Djabel Debbag	0.102	20.151	0.941
Rodazine	Bentonite-cellulose	0.486	1.936	0.778
	Bentonite	0.221	5.199	0.894
	Djabel Debbag	0.639	1.837	0.833

Contrairement au modèle de Freundlich, l'existence de la valeur q_m implique un nombre fini de sites d'adsorption et explique la plus large utilisation du modèle de Langmuir pour l'étude de l'adsorption des adsorbats sur des argiles [106-107].

VII. DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION D'ADSORPTION DES ADSORBATS SUR LES ARGILES.

VII.1. Modèles diffusionnels

Par analogie au phénomène d'adsorption liquide-solide, l'étude des cinétiques d'adsorption d'adsorbats sur des matériaux adsorbants permet de mettre en évidence l'intervention des mécanismes diffusionnels. En considérant une agitation suffisante et l'étape d'adsorption proprement dite comme quasi instantanée, les phases de diffusion externe et intraparticulaire constituent donc les étapes qui contrôlent cinétiquement l'adsorption.

Les différents modèles obtenus découlent de l'application des lois de Fick, avec des conditions aux limites qui dépendent des conditions opératoires choisies [108].

Les modèles établis respectivement par Sphan et Schlunder [109], pour la diffusion externe et Morris et Weber [110] et Urano Tachikawa [111] pour la diffusion intraparticulaire dans le but de sélectionner le ou les modèles les mieux adaptés aux mécanismes de diffusion intervenant dans l'adsorption des adsorbats sur les argiles utilisées.

Ces modèles ont été choisis pour différentes raisons : l'exploitation des résultats vise en particulier à déterminer la nature du mécanisme de diffusion limitant d'une part, et d'autre part, ils sont simples, ne demandant pas de temps de calcul important, et ont été appliqués à l'adsorption par de nombreux auteurs [112, 108, 113, 114].

a) Diffusion externe

D'après Sphan et Schlunder, dans le cas d'une diffusion externe, la variation de la concentration du soluté en phase aqueuse obéit à l'équation suivante :

$$dC_t/dt = k_L S (C_t - C_s)$$

Où S représente la surface spécifique de l'adsorbant et k_L le coefficient de transfert externe. La concentration du soluté à la surface de l'adsorbant est considérée comme négligeable à l'instant $t = 0$ ($C_s = 0$). Dans ces conditions opératoires, pour $t > 0$, $C_t < C_o$. L'équation précédente peut être réduite, pour les premiers temps de contact,

à :

$$dC_t/dt = k_L S C_o$$

Le coefficient de vitesse de diffusion $k_L S$ peut donc être obtenu par détermination de la pente à l'origine de la droite C_t/C_o en fonction du temps. Les figures 83 jusqu'à 87, montrent la linéarisation de la droite C_t/C_o en fonction du temps qui permet de calculer le coefficient de diffusion externe. Nous remarquons sur ces figures une baisse rapide du rapport de la concentration, et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est plus court. La détermination des coefficients de diffusion externe est une opération délicate dans plusieurs cas parce qu'il est déterminé dans un intervalle de temps très court. Les valeurs de coefficient de diffusion dans plusieurs cas sont confirmées par les faibles valeurs du coefficient de corrélation (tableau 29).

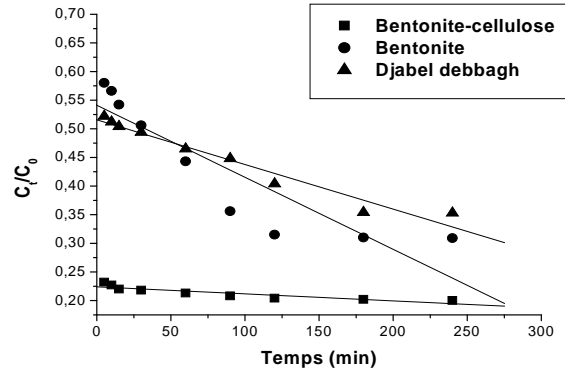


Figure 79: Détermination des coefficients de la diffusion externe d'adsorption du Jaune Rubinol sur les argiles.

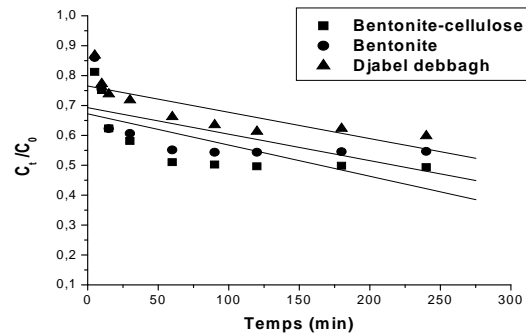


Figure 80: Détermination des coefficients de la diffusion externe d'adsorption du Jaune Ironyl sur les argiles.

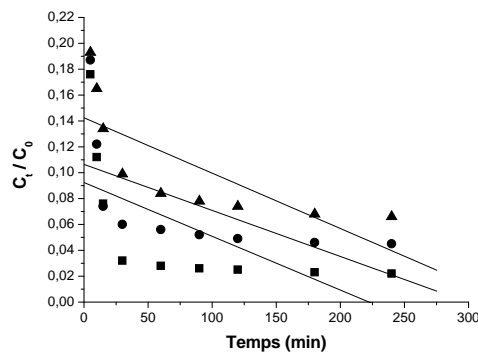


Figure 81: Détermination des coefficients de la diffusion externe d'adsorption du Rouge Ispersol sur les argiles.

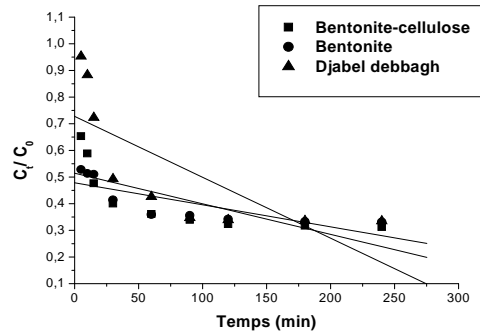


Figure 82: Détermination des coefficients de la diffusion externe d'adsorption du Décis sur les argiles.

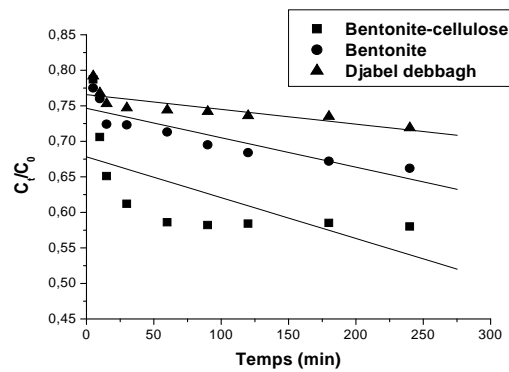


Figure 83: Détermination des coefficients de la diffusion externe d'adsorption du Rodazine sur les argiles.

Tableau 29: Valeurs des coefficients de diffusion externe.

Adsorbats	Adsorbants	L_S (cm ⁻¹)	R ²
Jaune Rubinol	Bentonite-cellulose	0.0001	0.898
	Bentonite	0.0012	0.901
	Djabel Debbagh	0.0008	0.978
Jaune Irionyl	Bentonite-cellulose	0.0010	0.714
	Bentonite	0.0009	0.645
	Djabel Debbagh	0.0009	0.812
Rouge Ispersol	Bentonite-cellulose	0.0004	0.636
	Bentonite	0.0004	0.617
	Djabel Debbagh	0.0004	0.764
Décis	Bentonite-cellulose	0.0010	0.752
	Bentonite	0.0008	0.812
	Djabel Debbagh	0.0020	0.758
Rodazine	Bentonite-cellulose	0.0006	0.656
	Bentonite	0.0004	0.897
	Djabel Debbagh	0.0002	0.814

b) Diffusion intraparticulaire

Dans ce cas d'une diffusion intraparticulaire, Morris et Weber considèrent que l'évolution de la concentration du soluté dans la phase solide obéit à une loi en $t^{0.5}$:

$$q = k t^{0.5}$$

avec :

q : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g) au temps t,

t : temps (min),

k : coefficient de vitesse de diffusion intraparticulaire (mg.g⁻¹.min^{0.5}),

La détermination de la pente à l'origine de la courbe $q = f(t^{0.5})$ permettra ainsi d'avoir accès à la vitesse de diffusion intraparticulaire.

Urano Tachikawa prévoit dans son modèle de diffusion intraparticulaire, une variation linéaire de la fonction $f(q_t/q_e) = \text{Log}[1-(q_t/q_e)^2] = 4^{-2} D_i / 2.3 d^2 t$

L'alignement des points représentatifs de la fonction permettra de conclure sur l'application du modèle aux résultats expérimentaux.

q_t : quantité de l'adsorbat au temps t (mg/g),

q_e : quantité de l'adsorbat à l'équilibre (mg/g),

d : diamètre moyen des particules d'adsorbant

D_i : coefficient de diffusion intraparticulaire ($\text{m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$)

Pour la diffusion intraparticulaire nous avons modélisé nos résultats expérimentaux avec deux modèles, ceux de Morris et Weber (figure 84 à 88) et ceux d'Urano et Tachikawa (figure 89 à 93).

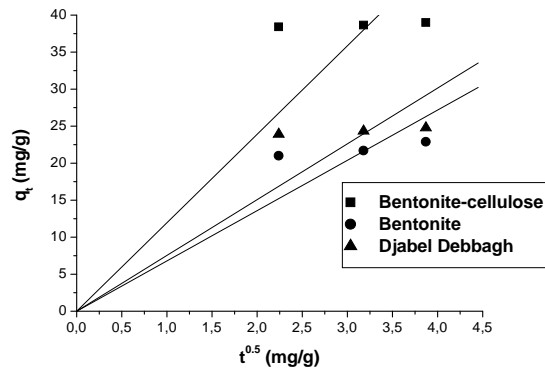


Figure 84: Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Jaune Rubinol sur les argiles utilisées selon le modèle de Morris et Weber.

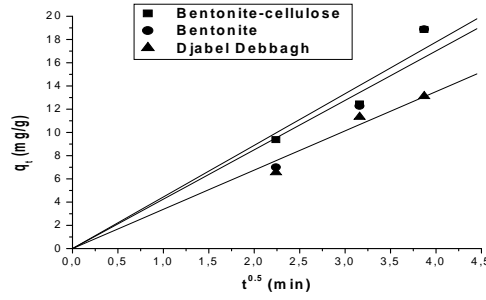


Figure 85: Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Jaune Ironyl sur les argiles utilisées selon le modèle de Morris et Weber.

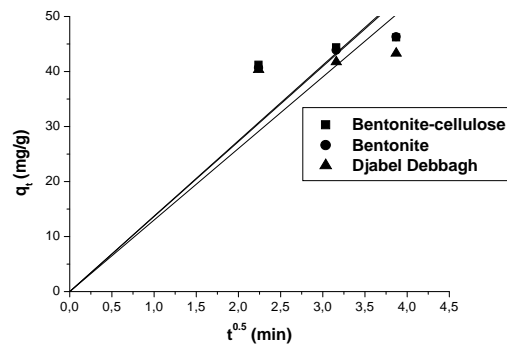


Figure 86: Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Rouge Ipersol sur les argiles utilisées selon le modèle de Morris et Weber.

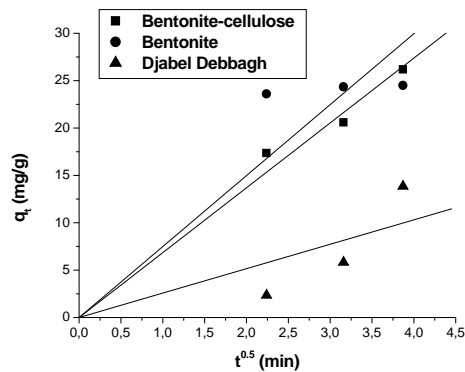


Figure 87: Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Décis sur les argiles utilisées selon le modèle de Morris et Weber.

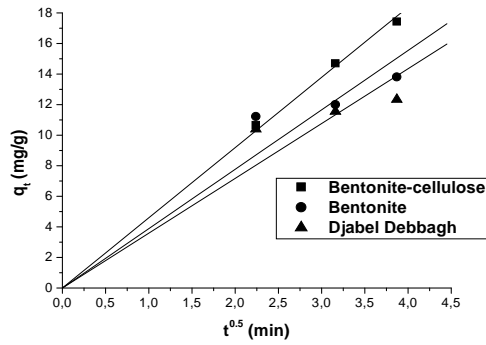


Figure 88: Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Rodazine sur les argiles utilisées selon le modèle de Morris et Weber.

Tableau 30: Valeurs des coefficients de la diffusion intra particulaire selon le modèle de Morris et Weber.

Adsorbats	Adsorbants	K (mg ⁻¹ .min ^{0.5})	R ²
Jaune Rubinol	Bentonite-cellulose	11.975	0.982
	Bentonite	6.808	0.974
	Djabel Debbagh	7.551	0.996
Jaune Irionyl	Bentonite-cellulose	4.45	0.962
	Bentonite	4.25	0.990
	Djabel Debbagh	3.38	0.983
Rouge Ispersol	Bentonite-cellulose	13.718	0.997
	Bentonite	13.639	0.999
	Djabel Debbagh	13.005	0.995
Décis	Bentonite-cellulose	6.845	0.974
	Bentonite	7.490	0.959
	Djabel Debbagh	2.577	0.956
Rodazine	Bentonite-cellulose	4.595	0.999
	Bentonite	3.885	0.955
	Djabel Debbagh	3.587	0.999

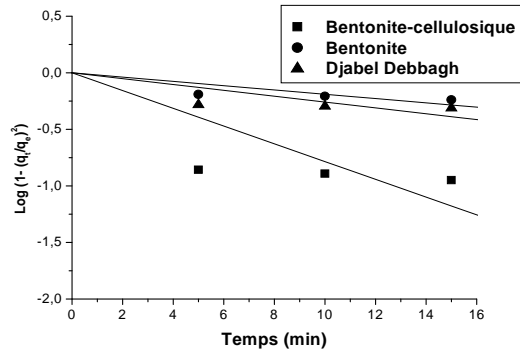


Figure 89: Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Jaune Rubinol sur les argiles utilisées selon le modèle d'Urano et Tachikawa.

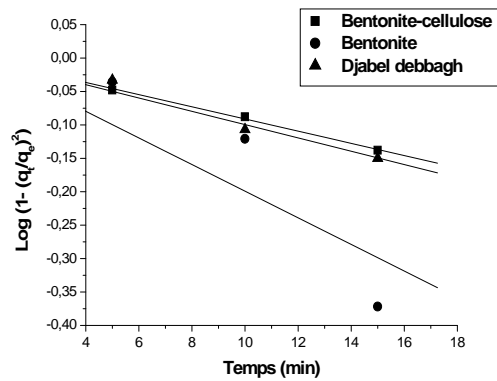


Figure 90: Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Jaune Ironyl sur les argiles utilisées selon le modèle d'Urano et Tachikawa.

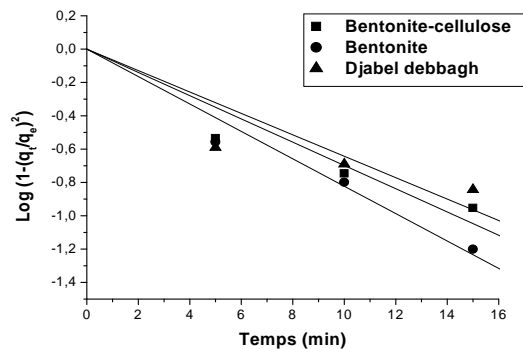


Figure 91: Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Rouge Ipersol sur les argiles utilisées selon le modèle d'Urano et Tachikawa.

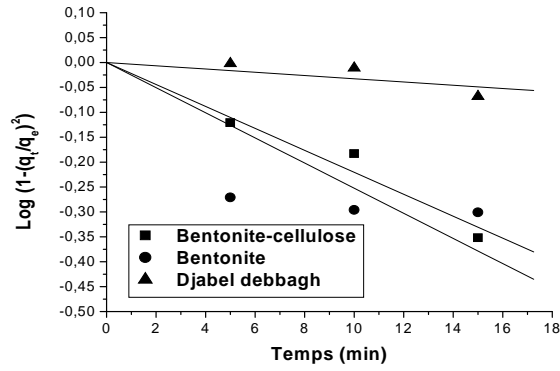


Figure 92: Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Décis sur les argiles utilisées selon le modèle d'Urano et Tachikawa.

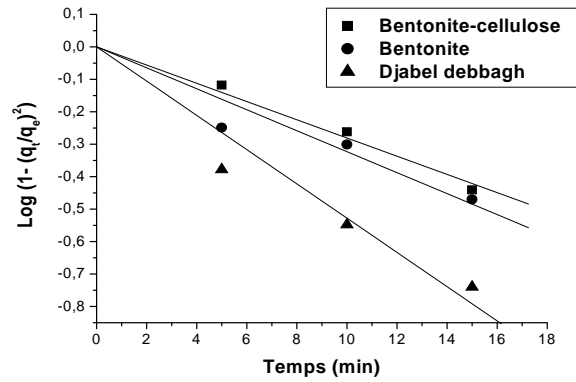


Figure 93: Détermination des coefficients de la diffusion intra particulaire de l'adsorption du Rodazine sur les argiles utilisées selon le modèle d'Urano et Tachikawa.

Tableau 31: Valeurs des coefficients de la diffusion intra particulaire selon le modèle d'Urano et Tachikawa.

Adsorbats	Adsorbants	D_i ($m^2 \cdot \text{min}^{-1}$) 10^{-15}	R^2
Jaune Rubinol	Bentonite-cellulose	0.561	0.936
	Bentonite	0.603	0.963
	Djabel Debbagh	0.371	0.975
Jaune Irionyl	Bentonite-cellulose	0.715	0.998
	Bentonite	1.562	0.962
	Djabel Debbagh	0.822	0.988
Rouge Ispersol	Bentonite-cellulose	5.477	0.999
	Bentonite	6.455	0.989
	Djabel Debbagh	5.308	0.993
Décis	Bentonite-cellulose	1.730	0.966
	Bentonite	1.980	0.933
	Djabel Debbagh	0.269	0.922
Rodazine	Bentonite-cellulose	2.203	0.998
	Bentonite	2.535	0.956
	Djabel Debbagh	4.358	0.999

D'après les coefficients de corrélation des deux modèles étudiés, on peut dire que l'étape de la diffusion intraparticulaire est l'étape limitante. Ce résultat suggère le transfert des adsorbats au travers de la couche limite en solution vers les pores constituant la morphologie des argiles utilisées.

VIII. APPLICATION DE L'ADSORPTION SUR DES REJETS RESIDUAIRES DE L'INDUSTRIE TEXTILE

A l'heure actuelle, l'utilisation des argiles comme adsorbant dans les différentes applications de la dépollution des eaux est bien maîtrisée à l'échelle du laboratoire. Néanmoins, cette méthode n'est pas encore utilisée à l'échelle industrielle pour l'adsorption des rejets résiduels réels.

L'objectif de cette partie est de donner une démonstration de l'efficacité de la méthode dans le domaine du traitement des eaux résiduelles textile de l'unité SOITEX de Tlemcen et à toutes les unités industrielles utilisant des colorants organiques.

Dans cette étude, nous tenons compte les résultats de quelques paramètres indicateurs de la pollution des eaux comme la demande chimique d'oxygène et la conductivité.

Pour cela, nous avons pris deux rejets réels différents (constitués du mélange des trois colorants que nous avons utilisé à savoir le Jaune Rubinol, le Jaune Irionyl et le Rouge Ipersol mais avec des pourcentages différents) dont les caractéristiques sont représentées dans le tableau 32.

Tableau 32: Paramètres organoleptiques et physico-chimiques des rejets réels.

Couleur du rejet	Odeur	pH initial de la solution	D.C.O (mg/L)	Conductivité (µS)
Rejet Jaune	Caractéristique de l'acide acétique	5.33	893	380
Rejet Rouge	Caractéristique de l'acide acétique	4.52	984	435

Avant d'étudier les cinétiques d'adsorption des rejets par les deux argiles (la bentonite et la bentonite-cellulose), nous avons déterminé ces propriétés spectrophotométriques par UV-visible (tableaux 33 et 34).

Tableau 33: Déterminations des λ_{max} des rejets réels.

Rejet	λ_{max} (nm)
Jaune	394
Rouge	568

Tableau 34 : Les valeurs d'étalonnages des rejets réels étudiés.

Concentration	Co	Co/2	Co/4	Co/5	Co/8	Co/10	Co/20
Absorbance du rejet rouge	2.478	2.47	2.46	2.40	1.298	1.27	0.327
Absorbance du rejet jaune	2.454	1.677	1.525	1.455	1.21	1.035	0.25

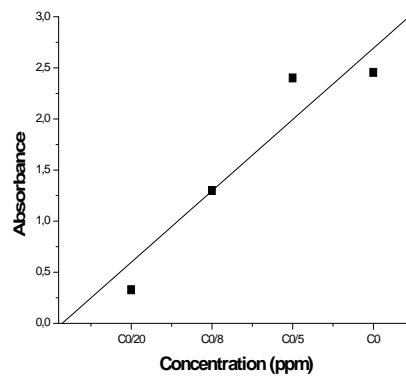


Figure 94: Courbe d'étalonnage du rejet Rouge

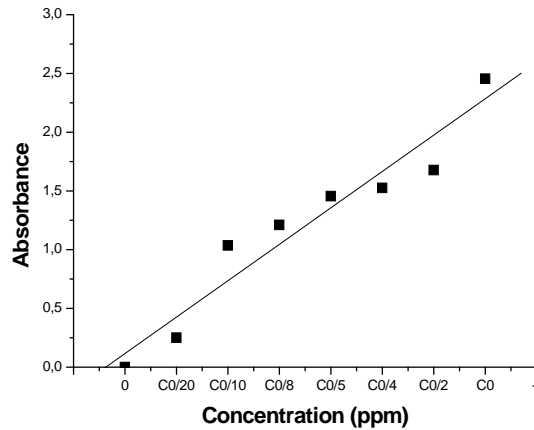


Figure 95: Courbe d'étalonnage du rejet Jaune

VIII.1. Cinétiques d'adsorption des rejets colorés par les différentes bentonites

L'étude des cinétiques de traitement de rejet industriel par adsorption sur la bentonite et la bentonite modifiée, consiste à mettre en contact la solution de rejet avec une quantité d'adsorbants (bentonite et bentonite cellulose), le protocole opératoire adopté est le même que celui utilisé pour les cinétiques d'adsorption des colorants utilisés précédemment. Pour cela, nous avons suivi la concentration du rejet en fonction du temps jusqu'à ce que l'absorbance soit devenue constante ce qui correspond à la concentration finale du rejet.

Les tableaux 35 et 36 représentent Les résultats obtenus concernant l'élimination des rejets étudiés (rejet jaune et rejet rouge) sur les différents adsorbants. Ces résultats sont donnés après le temps d'équilibre (temps au-delà duquel l'absorbance est constante).

Tableau 35 : Résultats du rejet rouge sur les différentes bentonites.

Bentonite	Temps d'équilibre (mn)	pH final	D.C.O (mg/L)	Conductivité (μ S)	Absorbance	% d'élimination
Bentonite	15	7.23	342	751	1.457	40.7
Bentonite-cellulose	30	7.10	223	944	1.333	45.75

Tableau 36 : Résultats du rejet jaune sur les différentes bentonites.

Bentonite	Temps d'équilibre (mn)	pH final	D.C.O (mg/L)	Conductivité (μ S)	Absorbance	% d'élimination
Bentonite	20	6.36	473	563	1.020	58.44
Bentonite-cellulose	30	7.58	569	631	0.546	77.75

VIII.2. Neutralisation des rejets industriels

La station de soitex stocke et neutralise les colorants à un pH égal à 7, et d'après les valeurs du pourcentage d'élimination qui sont abordables (tableau 35 et 36), nous avons décidé de traiter les rejets industriels après neutralisation, bien sûr en se basant sur les résultats obtenus précédemment concernant l'étude de l'effet du pH sur les cinétiques d'adsorption des colorants sur les argiles utilisées.

Après neutralisation, les résultats obtenus (tableaux 37 et 38) montrent que la décoloration est d'autant fiable, puisque nous observons que les valeurs du pH à

l'équilibre sont très proches de la neutralité et les valeurs du taux d'élimination sont élevées.

Tableau 37 : Résultats du rejet rouge neutralisé sur les différentes bentonites.

Bentonite	Temps d'équilibre (mn)	pH final	D.C.O (mg/L)	Conductivité (µS)	Absorbance	% d'élimination
Bentonite	30	7.75	230	1196	1.352	44.97
Bentonite-cellulose	45	7.25	120	1278	1.214	50.59

Tableau 38 : Résultats du rejet jaune neutralisé sur les différentes bentonites.

Bentonite	Temps d'équilibre (mn)	pH final	D.C.O (mg/L)	Conductivité (µS)	Absorbance	% d'élimination
Bentonite	30	7.73	544	1081	0.845	65.57
Bentonite-cellulose	45	7.46	620	1187.8	0.327	86.68

IX. MODELISATION ET OPTIMISATION PAR PLANS D'EXPERIENCES

IX.1. Introduction

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles [115]. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt, y , et des variables, x_i .

Il faut penser aux plans d'expériences si l'on s'intéresse à une fonction du type :

$$y = f(x_i)$$

Avec les plans d'expériences on obtient le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse [116]. Il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur. Les principes fondamentaux de cette science seront indiqués et les principaux plans seront passés en revue.

La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles, celle d'espace expérimental et celle de modélisation mathématique des grandeurs étudiées [117].

➤ Notion d'espace expérimental

Un expérimentateur qui lance une étude s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai. Cette grandeur s'appelle la réponse, c'est la grandeur d'intérêt. La valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables. Au lieu du terme «variable» on utilisera le mot facteur. La réponse dépend donc d'un ou de plusieurs facteurs.

Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté (Figure 96). La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée niveau. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes.

La borne inférieure est le niveau bas. La borne supérieure est le niveau haut.

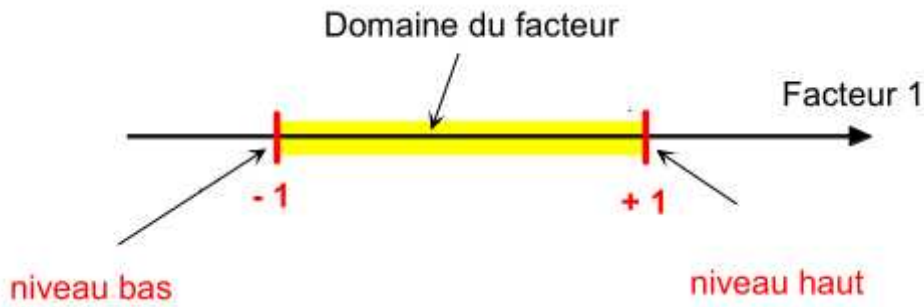


Figure 96: Le domaine de variation du facteur compris entre le niveau bas et le niveau haut.

L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation du facteur ou plus simplement le domaine du facteur. On a l'habitude de noter le niveau bas par -1 et le niveau haut par $+1$.

S'il y a un second facteur, il est représenté, lui aussi, par un axe gradué et orienté.

On définit, comme pour le premier facteur, son niveau haut, son niveau bas et son domaine de variation. Ce second axe est disposé orthogonalement au premier. On obtient ainsi un repère cartésien qui définit un espace euclidien à deux dimensions. Cet espace est appelé l'espace expérimental (Figure 97).

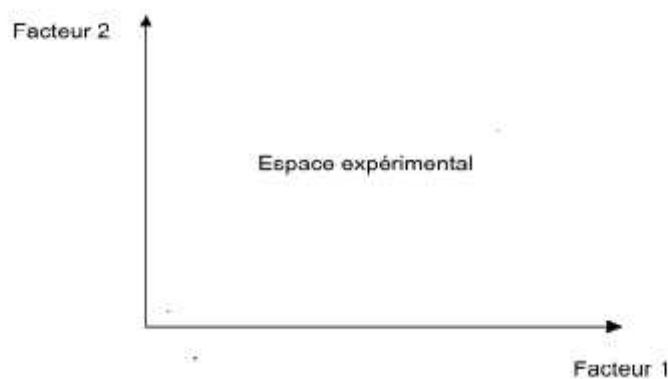


Figure 97: Espace expérimental défini entre deux facteurs.

Le niveau x_1 du facteur 1 et le niveau x_2 du facteur 2 peuvent être considérés comme les coordonnées d'un point de l'espace expérimental (Figure 98). Une expérience donnée est alors représentée par un point dans ce système d'axes. Un plan d'expériences est représenté par un ensemble de points expérimentaux.

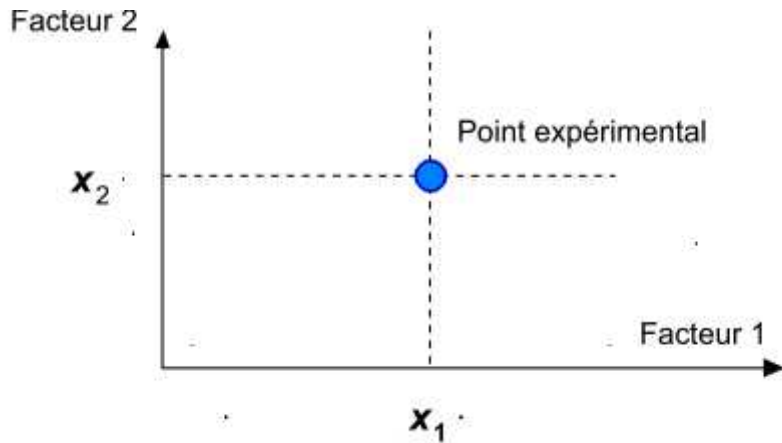


Figure 98: Les niveaux des facteurs définissent des points expérimentaux.

Le regroupement des domaines des facteurs définit le «domaine d'étude». Ce domaine d'étude est la zone de l'espace expérimental choisie par l'expérimentateur pour faire ses essais. Une étude, c'est-à-dire plusieurs expériences bien définies, est représentée par des points répartis dans le domaine d'étude (Figure 99). Cette façon de représenter une expérimentation par des points dans un espace cartésien est une représentation géométrique de l'étude.

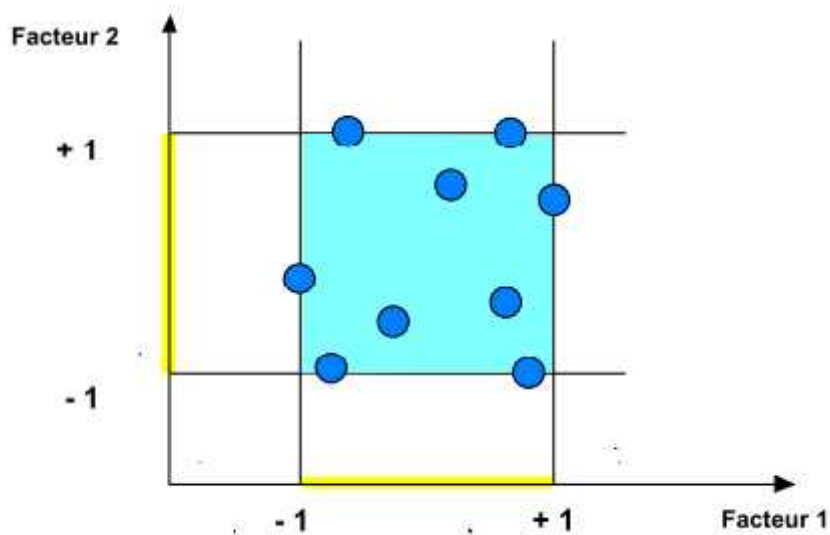


Figure 99: Les points expérimentaux disposés dans le domaine d'étude.

➤ Notion de surface de réponse

Les niveaux x_i représentent les coordonnées d'un point expérimental et y est la valeur de la réponse en ce point. On définit un axe orthogonal à l'espace expérimental et on l'attribue à la réponse. La représentation géométrique du plan d'expériences et de la réponse nécessite un espace ayant une dimension de plus que l'espace expérimental. Un plan à deux facteurs utilise un espace à trois dimensions pour être représenté : une dimension pour la réponse, deux dimensions pour les facteurs.

A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponse (Figure 100).

Le nombre et l'emplacement des points d'expériences est le problème fondamental des plans d'expériences. On cherche à obtenir la meilleure précision possible sur la surface de réponse tout en limitant le nombre d'expériences.

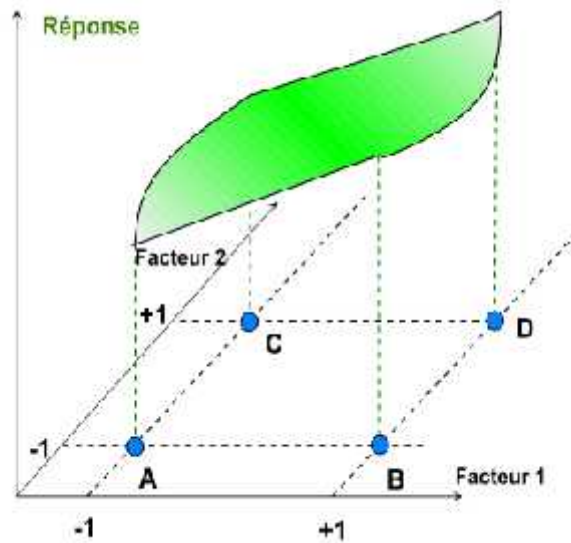


Figure 100: Les réponses associées aux points du domaine d'étude forment la surface de réponse.

➤ **Notion de modélisation mathématique**

On choisit a priori une fonction mathématique qui relie la réponse aux facteurs. On prend un développement limité de la série de Taylor-Mac Laurin. Les dérivées sont supposées être constantes et le développement prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé :

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \dots + \sum a_{ii} x_i^2 + a_{ij\dots z} x_i x_j \dots x_z \quad \{1\}$$

Où

- y : est la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et elle est obtenue avec une précision donnée.
- x_i : représente le niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour réaliser un essai. Cette valeur est parfaitement connue. On suppose même que ce niveau est déterminé sans erreur (hypothèse classique de la régression).

• $a_0, a_i, a_{ij}, a_{iii}$ sont les coefficients du modèle mathématique adopté à priori. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences.

L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences.

X. ETUDE PARAMETRIQUE DE L'ADSORPTION D'UN COLORANT JAUNE RUBINOL PAR LA BENTONITE

La préparation de l'expérimentation consiste d'abord à rechercher tous les facteurs pouvant influencer sur le processus étudié, puis les domaines d'étude de chacun des facteurs. Les résultats issus des expériences précédentes ont montré que l'adsorption des colorants par les argiles utilisées est influencée par les paramètres étudiés : Le pH, la vitesse d'agitation et même la concentration du milieu si en le comparant avec d'autres travaux [118].

Le choix de ces paramètres est basé sur les résultats réalisés sur l'adsorption d'un colorant par la bentonite dans les conditions classiques. Dans le but d'optimiser ces paramètres et d'étudier leur influence et leurs interactions sur le taux d'adsorption, nous avons utilisé un plan d'expérience de type factoriel 3^3 où 3 représente le nombre de niveaux de variation de chaque facteur et $n=3$ en exposant signifie le nombre de ces facteurs.

La réponse qui lie ces trois paramètres (pH, concentration du milieu, vitesse d'agitation) correspond à la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e .

Un choix adéquat des domaines de variation des paramètres est une condition essentielle pour établir un modèle précis qui décrit parfaitement le processus étudié. Les limites des domaines de variables doivent tenir compte des résultats des expériences préliminaires précédentes.

Dans notre étude, une série de 27 expériences a été faite selon une conception factorielle 3^3 , en variant le pH (X_1), la concentration du milieu (X_2) et la vitesse d'agitation (X_3)

dans des gammes bien appropriées. Trois niveaux de variation pour chaque paramètre ont été considérés comme le montre le tableau 39.

Tableau 39 : Niveaux des facteurs utilisés dans la conception factorielle.

Facteurs	Symboles des variables codés	Niveau bas (-1)	Niveau moyen (0)	Niveau élevé (+1)
pH	X ₁	6	7	8
Concentration molaire du milieu	X ₂	20	50	100
Vitesse d'agitation (tr/min)	X ₃	300	400	500

L'équation du modèle empirique en variables réduites est représentée comme suit :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_{12} + b_{22}X_{22} + b_{33}X_{32} + b_{123}X_1X_2X_3$$

Les coefficients qui figurent dans cette équation sont déterminés à partir des résultats expérimentaux.

X.1. Conception des expériences

Les résultats d'adsorption ont été exprimés en termes de quantité fixée du jaune Rubinol à l'équilibre par la bentonite. Les résultats sont récapitulés dans le tableau 40.

Tableau 40 : Résultats de la conception expérimentale du couple
Jaune Rubinol - bentonite.

N° d'expérience	Niveaux des facteurs			Fonction de réponse	
	X ₁	X ₂	X ₃	q _e (mg/g)	
1	-1	-1	-1	35.50	
2			0	35.72	
3			+1	35.06	
4		0	-1	-1	32.50
5				0	33.40
6				+1	33.90
7		+1	-1	-1	32.10
8				0	34.64
9				+1	33.30
10	0	-1	-1	35.60	
11			0	37.90	
12			+1	37.70	
13		0	-1	-1	31.80
14				0	32.60
15				+1	33.20
16		+1	-1	-1	30.80
17				0	31.70
18				+1	32.40
19	+1	-1	-1	35.10	
20			0	35.90	
21			+1	36.80	
22		0	-1	-1	30.50
23				0	31.50
24				+1	33
25		+1	-1	-1	29.7
26				0	30.5
27				+1	30.9
(28, 29, 30) ^a	0	0	0	32.43, 32.32, 32.21	

(a)Trois essais additionnels au point (0, 0, 0) ont été réalisés pour le calcul du « test student's » du « test Fisher's ».

D'après le tableau 40, la valeur du q_e la plus élevée est de (37.90 mg/g) a été obtenue avec l'utilisation d'un pH neutre et de concentration molaire et vitesse d'agitation moyenne.

X.1.1. Calcul et l'amélioration du modèle

La modélisation du pouvoir adsorbant est réalisée sur la base des 27 valeurs mesurées, en utilisant le modèle polynomial de Taylor du deuxième ordre [119].

Le tableau 41 récapitule les valeurs des coefficients du modèle, censées décrire les différents effets individuels des paramètres, avec leurs interactions possibles.

Tableau 41 : les coefficients du modèle.

Variable	Modèle	
	Coefficient	Valeur
X_0	b_0	33.052
X_1	b_1	-0.24
X_2	b_2	0.665
X_3	b_3	2.203
X_1X_2	b_{12}	-0.412
X_1X_3	b_{13}	-0.891
X_2X_3	b_{23}	-1.25
X_1^2	b_{11}	-1.996
X_2^2	b_{22}	-0.263
X_3^2	b_{33}	-0.534
$X_1X_2X_3$	b_{123}	-0.377

La fonction de réponse du modèle complet s'écrira comme suit :

$$Y = 33.052 - 0.24 X_1 + 0.665 X_2 + 2.203 X_3 - 0.412 X_1X_2 - 0.891 X_1X_3 - 1.25 X_2X_3 - 1.996 X_1^2 - 0.263 X_2^2 - 0.534 X_3^2 - 0.377 X_1X_2X_3$$

Pour vérifier si notre modèle décrit parfaitement le processus étudié et pour s'assurer d'une bonne reproductibilité des résultats, il faut déterminer quels coefficients pourraient être négligés et cela par le calcul de « test Student's » et du « test Fisher's » [119-120]. L'adéquation du modèle dépend de l'exactitude des différentes mesures. Les principales erreurs pendant les manipulations. Pour cela, trois expériences additionnelles au point central (0, 0, 0) sont exigées pour estimer l'erreur moyenne en valeur de chaque coefficient sur la base d'un modèle de variance aléatoire. Les calculs effectués sont récapitulés dans le tableau 42.

Tableau 42 : Les résultats du modèle.

	Symbole / Equation	valeur
Nombre de paramètres	P	3
Nombre de niveaux	L	3
Nombre d'expériences	N	27
Nombre d'essais au point (0, 0, 0)	N	3
Modèles de variance	Δ	2
Réponse au point (0, 0, 0)	y_{01}, y_{02}, y_{03}	32.43, 32.32, 32.21
Valeur moyenne au point (0, 0, 0)	$y_0 = \phi y_{0i} / 3$	32.3
La variance	$S^2 = \phi [y_{0i} - y_0]^2 / \Delta$	0.0121
L'écart type	S	0.11
Facteurs de risque	A	0.05 (95%)*
Le facteur du test Student's	$t_{\Delta, 1-\alpha/2}$	4.3
Erreur moyenne sur les coefficients	$\Delta b_i = \{ t_{\Delta, 1-\alpha/2} \cdot S / N^{0.5}$	$\{ 0.091$
Nombre des coefficients restants	R	9
Réponse du modèle au point (0, 0, 0)	$b_0 (y_{000})$	33.60
Anomalie sur le rendement moyen	$d = y_0 - b_0$	0.18
Erreur sur l'anomalie moyenne	$\Delta d = \{ t_{\Delta, 1-\alpha/2} \cdot S \cdot (1/N + 1/n)^{0.5}$	$\{ 0.2879$
Moyennes des 27 expériences	$y_m = \phi y_i / 27$	33.47
Variance résiduelle	$S_r^2 = \phi [y_i - y_m]^2 / (N-R)$	4233.5
Test de Fisher's	$F = S_r^2 / S^2$	349878

* le facteur de risque ($\alpha = 0.05$) est choisi arbitrairement. Dans notre cas, un intervalle de confiance de 95% est considéré comme satisfaisant.

Après une confiance de 95% ($\alpha = 0.05$) et pour un modèle de variance égal à 2, pour les trois expériences au point central, le facteur du test Student's ($t_{\Delta, 1-\alpha/2}$) est égal à (4.3). Par conséquent, l'intervalle de confiance pour tous les coefficients estimés en utilisant les 27 expériences, serait $b_i = \pm 0.091$ à 95%.

D'après le calcul du test Student's, il en résulte que $|b_i| < |b_i|$ pour les coefficients b_{12} et b_{123} . En conséquence, ces coefficients doivent être enlevés du modèle mathématique parce que leurs effets sur la fonction de réponse est peu significatif. Le nouveau modèle résultant sera le suivant :

$$Y = 33.052 - 0.24 X_1 + 0.665 X_2 + 2.203 X_3 - 0.891 X_1 X_3 - 1.25 X_2 X_3 - 1.996 X_1^2 - 0.263 X_2^2 - 0.534 X_3^2$$

La valeur $d = 0.18$ qui présente l'anomalie entre la valeur de q_e moyen de la bentonite et la réponse du modèle pour les trois expériences additionnelles au point (0, 0, 0) est plus petite que l'erreur sur l'anomalie moyenne ($d \leq 0.2879$), cela indique que le modèle est valide dans le domaine des paramètres étudiés [121].

La détermination des valeurs de paramètres optimales est réalisée par la dérivation du modèle polynomial à chaque variable codée fixée ($X_i = 0$), et les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau 28.

Tableau 43 : Valeurs optimales des paramètres.

Paramètres	Variable codée	Valeurs adimensionnelles	Valeurs optimales réelles
pH	X_1	0.41	7.41
concentration du milieu	X_2	0.94	94ppm
Vitesse d'agitation (tr/min)	X_3	-0.59	341 tr/min

On remarque bien que les calculs d'optimisation ont donné des valeurs dans les domaines choisis (pH = 7.41, la concentration du milieu = 94 ppm et la vitesse d'agitation = 341 tr/min), ce qui confirme encore une fois le choix judicieux des gammes des paramètres et l'exactitude du modèle développé pour décrire la corrélation entre les facteurs étudiés et son application dans l'adsorption des adsorbats.

CONCLUSION

D'un point de vue général, ce sujet se situe à l'intersection de trois disciplines : Chimie des matériaux (l'utilisation des argiles), génie des procédés (la mise en œuvre d'un procédé d'adsorption) et environnement (traitement des eaux).

Les résultats obtenus lors de cette étude à l'échelle laboratoire, confirment l'intérêt pratique et économique de l'utilisation des argiles dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les polluants.

La caractérisation physico-chimique de nos argiles a montré quelques différences caractéristiques concernant la granulométrie, la composition chimique, la morphologie de surface, et la capacité d'échange cationique.

Les cinétiques d'adsorption des polluants sur la bentonite-cellulose, la bentonite et l'argile Djabel Debbagh montrent que ces argiles sont de bons adsorbants des polluants en solution aqueuse. Ces cinétiques sont influencées par les paramètres étudiés : la température, la vitesse d'agitation et le pH.

Les cinétiques d'adsorption des polluants utilisés sur les différentes argiles, ont permis de sélectionner la bentonite-cellulose comme meilleur adsorbant vis-à-vis des polluants étudiés.

Les cinétiques d'adsorption des adsorbats (colorants et pesticide) sur les argiles (Bentonite-cellulose, Bentonite et Djabel Debbagh) sont de même ordre (pseudo second ordre).

L'adsorption des polluants sur ces argiles est un processus spontané et exothermique caractérisé par un désordre du milieu.

Les faibles valeurs de chaleur d'adsorption confirment bien que les interactions des différentes argiles avec les colorants et les pesticides sont de nature physique en solution aqueuse et donc c'est une adsorption physique.

L'étude des mécanismes diffusionnels par l'intermédiaire de l'exploitation des données expérimentales de cinétique par les deux modèles de diffusion externe et intraparticulaire, a mis en évidence la prépondérance de la diffusion intraparticulaire.

Les isothermes d'adsorption des adsorbats par les argiles sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir, alors que le modèle de Freundlich ne peut décrire nos résultats expérimentaux sur tout le domaine de concentration étudiée.

Enfin, l'utilisation des différentes bentonites pour une application sur des rejets résiduels de colorants textiles a montré leurs efficacités et cela d'après les résultats des paramètres indicateurs d'une pollution obtenue, considérés très encourageants à l'échelle industrielle.

L'obtention de résultats encourageants sur bentonite nous a poussés à poursuivre ce travail en effectuant des modifications sur ce matériau.

Les manipulations liées à l'utilisation d'un plan factoriel complet à trois niveaux 3^3 sur le couple jaune rubinol – bentonite montrent clairement que les paramètres étudiés exercent également les interactions binaires positives qui améliorent les résultats d'adsorption. Le modèle polynomial développé dans cette étude pour l'élimination de ce colorant peut être considéré comme une base valable pour des applications à l'échelle industrielle.

I REFERENCES

- [1] Christman R.F, Minear R.A. (1971). Organics in lakes. In organic compounds in Aquatic Environments, J.P.Fant Ed Marcel Debber , New-york .
- [2] Caillère S., Henin S. et Rautureau M.(1982). "Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature (Tome 2)", Ed. Masson, pp. 9, 107 et 114, Paris.
- [3] L'argile qui guérit-Mémento de médecine naturelle- Raymond Dextreit- Edition.
- [4] Pédro G. (1994). Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol. Edition Masson.
- [5] Michel D. (2003). Annuaire des minéraux du Canada.
- [6] Millot G. (1964). Géologie des argiles. Edition Masson,Paris.
- [7] Fabries J et Weisbord A. (1991). Détermination des minéraux des roches au microscope polarisant. Edition Lamarre.
- [8] R.A. Vaia, K.D. Jandt, E.J. Karner, E.P. Giannelis, (1995). Kinetics of polymer melt intercalation, *Macromolecules*, 28, p. 8080-8085.
- [9] F. Bultel, (2001). Prise en compte du gonflement des terrains pour le dimensionnement de revêtements des tunnels, Thèse de doctorat, Ecole nationale des Ponts et Chaussées.
- [10] D.M. Moore, R.C. Reynolds, (1997). X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, 2nd edition, Oxford University Press.
- [11] E. Eslinger, D. Peaver. (1988). Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course n°22, Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA.
- [12] Besson G., Decarreau A., Manceau A., Sanz J and Suquet H. (1990). Organisation interne du feuillet. Société française de minéralogie et de cristallographie, Paris.
- [13] Chambley H. (1989). Clay sedimentology. Edition Springer Verlag.
- [14] Didier G. (1972). Gonflement cristallin et macroscopique de bentonite. Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, France.

- [15] Besq A. (2000). Ecoulements laminaires de suspensions de bentonite industrielles. Caractérisation rhéométrique - Ecoulements en conduites axisymétriques. Applications aux activités du Génie Civil. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers France
- [16] Abdelouhab C., Ait Amar H., (1988). Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires, Revue. Int. Sci de l'Eau, 1987, vol 3, 33-40.
- [17] Mering J. (1975). Smectites. Encyclopidy of soil science U.S.A
- [18] Mering J and Pedro G. (1969). Discussion à propos des critères de classification des phyllosilicates 2/1. Bulletin du groupe français des argiles, 21, 1-30.
- [19] Touret O., Pons C.H., Tessier D and Trady Y. (1989). Etude de la répartition de l'eau dans les argiles saturées aux fortes teneurs en eau. Clay Minerals, 25, 217-223.
- [20] Fabries J et Weisbord A. (1991). Détermination des minéraux des roches au microscope polarisant. Edition Lamarre.
- [21] Tessier D. (1984). Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux. Hydratation, gonflement et structure au cours de la dessiccation et de la réhumectation. Thèse de Doctorat, Université de Paris VII, France.
- [22] Marchal R., Barret J, Maujean A. (1995). Relation entre les caractéristiques physico-chimiques d'une bentonite et son pouvoir d'adsorption, Journal. Int. Sci. Vigne et du Vin, 29,1, 27-40.
- [23] N.S Soro. (2003). " Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite", Thèse de Doctorat, GEMH, ENSCI Limoges.
- [24] J.Wgruner. (1992). "The Cristal Structure of the Kaolinite". Z-cristallo .n° 83 pp 75-88.
- [25] Nathalie Fagel. (2005). " Géologie des argiles, chapitre 3, département de géologie, unité argile et paléoclimat (URAP) ". Université de liege Belgique.
- [26] M. Durand-Delga. (2009). Bulletin du Service. Carte Géologique. Alger. (Nouvelle série) 39, 89-131, (1969) 112 C. Renac and F. Assassi, Sedimentary Geology 217, P 140-153.
- [27] Ben Ali Ismail Bekkouch Yahia. (2014). mémoire fin d'étude d'ingénieur Option : Géologie de l'Ingénieur université Kasdi merbah ouargla chapitre I p.2.

- [28] Etude physico-chimique des solutions de cellulose dans la N-Méthylmorpholine-N-Oxyde Olga Biganska. Etude physico-chimique des solutions de cellulose dans la N-Méthylmorpholine-N-Oxyde. (2002). Mécanique [physics.med-ph].Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Français. <NNT : 2002ENMP1098>. <tel-00443727>
- [29] Perrin R, pierre S.J. (1999). « Chimie industrielle» 2eme édition,
- [30] Van der Zee F.P. (2002)."Anaerobic azo dye reduction". These doctorat, Wageningen University, the Netherlands,
- [31] Zille.A. (2005). "Laccase Reactions for Textile Applications ". These Doctorat, University do Minho Escola of Engenharia.
- [32] Bizani E, Fytianos KPoulios I, Tsiridis V (2006). "Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide", Hazardous Materials 136, 85–94.
- [33] Zawlotzki guivarch. E. (2004). "Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro- Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques», thèse doctorat ; Université de Marne-La-Vallée.
- [34] Swamy.J. (1998). "The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus trametes versicolor", these doctorat; University Kingston, Ontario, Canada March.
- [35] Crepy., Crepy M.N., (2004). "Dermatoses professionnelles aux colorants", Fiche d'allergologie- dermatologie professionnelle hôpital Cochin,
- [36] Miquel la qualité de l'eau et l'assainissement en France 102-215-2/102-215-21.pdf
- [37] index phytosanitaire ACTA. (2006). association de coordination technique agricole.
- [38] Dahane Soraya. (2015). « la préconcentration de micro polluants organiques dans l'eau et de leur extraction par des nanomatériaux » thèse de doctorat université d'Oran.
- [39] Ministère de la santé et de la solidarité, les pesticides dans l'eau potable
- [40] Chitoure S.E. (1981)."Chimie des surfaces introduction à la catalyse" ,2eme adition, "Chimie physique des phénomènes de surface".

- [41] Huchon R. (2006). "Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) application à la conception d'un photoréacteur pilote". Thèse de doctorat; Université Claude Bernard – Lyon.
- [42] Tomlin C. D. S. (1997). The pesticide manual: a world compendium, British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, 11^{ème} édition.
- [43] Laffranque, J. P. Pollet, N. Garforth, B. (1993) *Phytoma*, 449, 49-51.
- [44] Choumane Fatema Zohra (2014). Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses, thèse de doctorat Université de Tlemcen.
- [45] Guignard D. (1992). L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique. Edition Eyrolles, Paris.
- [46] Degremont E.G. (1996). Polyamines adsorbées sur silice caractérisation physico-chimique : Application au traitement des eaux : Etude préliminaire. Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, France.
- [47] Perche F. (2004). Adsorption de polycarboxylates et lignosulfonates sur poudre modèle et ciments. Thèse de Doctorat, Université de Lausanne, Belgique.
- [48] Brunauer S. Emmet P.H and Teller E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309-319.
- [49] Langmuir L (1918). The adsorption of gas, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361-1403.
- [50] Freundlich H. (1926). *Colloid and capillary chemistry*. Methuen. London.
- [51] J.-P. Eberhart. (1989). *Analyse structurale et chimique des matériaux*. Edition Bordas, Paris, p 614.
- [52] Faisandier K. (1997). Analyse multiéchelle de dispersion de montmorillonites par diffusion des rayons X. Relations entre structure, texture et propriétés macroscopiques de gonflement. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, France.
- [53] Ouahes R. (1990). *Eléments de radiocristallographie*. Edition Publisud, France.
- [54] Géotechnique. (1999). *Essais de reconnaissance des sols*. Bulletin de l'Association Française de Normalisation.
- [55] Chambley H. (1989). *Clay sedimentology*. Edition Springer Verlag.
- [56] Horn A. (1998). *Spectroscopy for surface science*. Edition John Wiley, New York.

- [57] Lecloux A. (1981). *Catalysis science and technology*. Edition Springer-Verlag, Berlin.
- [58] T. Chouchane, S. Chouchane and A. Boukari. (2013). Elimination du manganèse en solution par le kaolin, Etude cinétique et thermodynamique, *Revue des Energies Renouvelables* Vol. 16 N°2 313 – 335.
- [59] N. Jozja. (2003). Etude de matériaux argileux albanais caractérisation « Multi-échelle » d'une bentonite magnésienne : Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, France.
- [60] M. L. Stul, W. J. Mortier. (1974). The heterogeneity on the charge density in montmorillonite. *Clay and Clay Miner*, 22, 391-396.
- [61] Layaly Obeid. (2014). Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux. Chimie organique. Université Pierre et Marie Curie - ParisVI, Français. <NNT : 2014PA066285>. <tel-01207492>
- [62] Williams D.H and Fleming I. (1973). *Spectroscopic method in organic chemistry*. 2nd Edition John Wiley, New York
- [63] C. A. Jouenne, . (1990). *Traité de céramiques et des matériaux minéraux*, Edition Septima, p.p. 219 et 507, Paris.
- [64] A. Boulmokh, Y. Berredjem, K. Guerfi et A.E.K. Gheid. (2004). Etude de l'Adsorption du Bleu de Méthylène sur un Kaolin Modifié Appartenant à la Famille Hallysite', *Journal de la Société Algérienne de Chimie*, Vol. 14, N°1, pp. 155 – 165.
- [65] Benguella Belkacem. (2009). Valorisation des argiles Algériennes : Application à l'adsorption des colorants textiles en solution, thèse de doctorat université de Tlemcen.
- [66] Tahir S.S and Rauf N. (2006). Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. *Chemosphere*, 63, 1842–1848.
- [67] Samaneh Saber-Samandari, Saeed Saber-Samandari, Samira Heydaripour. (2016). « Majid Abdouss Novel carboxymethyl cellulose based nanocomposite membrane: Synthesis, characterization and application in water treatment » *Journal of Environmental Management* 166 457-465.
- [68] Bellamy, L.J. (1975). *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, Chapman and Hall, London, pp. 111-11.

- [69] Zhan, Y., Wang, D., Lin, B., Gao, X., Xu, W., Liang, P., Xu, Y. (2013). Adsorption of fluoride from aqueous solution using low-cost bentonite/chitosan beads. *Am. J. Anal. Chem.* 4, 48-53.
- [70] AUBOIROUX M. (1998). Affinité de différents cations métalliques (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) pour une montmorillonite calcique : Expérimentation et applications. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, France.
- [71] Ayari F., Srasra E and Trabelsi-Ayadi M. (2007). Retention of organic molecule "quinalizarin" by bentonitic clay saturated with different cations. *Desalination*, 206, 499–506.
- [72] films Sibel Tunç , Osman Duman , .(2010). Preparation and characterization of biodegradable methyl cellulose/montmorillonite nanocomposite Chemistry Department, Faculty of Arts and Sciences, Akdeniz University, 07058, Antalya, Turkey; Faculty of Education, Akdeniz University, 07058, Antalya, Turkey
- [73] Manceau M., Schlegel M., Chateigner D., Lanson B., Bartoli C and Gates W.P. (1999). Synchrotron X-ray methods in clay science. *Clay Minerals*, 9, 69-76.
- [74] U. Herwig, E. Klumpp, H. D. Narres, M. J. Schwuger. (2001). Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals. *Applied Clay Science*, 18, 211–222.
- [75] J. M. Cases, F. Villiéras, L. Michot, .(2000). Les phénomènes d'adsorption d'échange ou de rétention à l'interface solide-solution aqueuse, connaissance des propriétés structurales, textures et superficielles des solides. *Geochemistry*, 331, 763-773.
- [76] D. Merabet, H. Belkacemi. (2003). Caractérisation minéralogique et chimique du kaolin de tamzert (Algérie), *Ann. Chim. Sci. Mat.* 28, 61-83.
- [77] Camille Truche. (2010). Caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansifs par spectroscopie infrarouge aux échelles du laboratoire et du terrain, Thèse de doctorat, université Toulouse (UT3 Paul Sabatier).
- [78] Réseau National des Chambres d'Agriculture du Niger version Fiche conseil pour la matière active. (septembre 2013). Deltaméthrine (insecticide) Famille : pyréthriinoïdes

- [79] Docteur Pierrick Hordé. (juin 2015). santé-medecine.net
- [80] Min-min Wang, Li Wang. (2013). Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose/organic montmorillonite nanocomposites and its adsorption behavior for Congo Red dye College of Material Science and Art Design, Inner Mongolia Agricultural University, Huhhot 010018, P. R. China, Water Science and Engineering, 2013, 6 (3): 272-282.
- [81] Li Z and Bowman R. (2001). Retention of inorganic oxyanions by organo-kaolinite. (2001). Water Research, 35, 3771-3776.
- [82] Gürses A., Dogar C., Yalcin M., Acikyildiz M., Bayrak R and Karaca S. (2006). The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. Journal of Hazardous Materials B13, 217–228.
- [83] Bouras O. (2003). Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France.
- [84] Benamraoui Faouzia. (2014). Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire de magister Université de Sétif Algérie.
- [85] F. Colak, N. Atar, A. Olgun. (2009). Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, Chem. Eng. J. 150 122-130.
- [86] Asmaa Bennani Karim, Badia Mounir et coll. (2010). Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi. Revue des sciences de l'eau Volume 23, Numéro 4, p. 375–388.
- [87] ZAHAF Faiza. (2017). thèse de doctorat Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants. Université mustapha stambouli de Mascara Algérie.
- [88] M. Hasnainisa, L. Siewlang, Faridha. A.H. Asaari, Hamidi. A. Aziz, N. Azam Ramli, Jaya Paul A. Dhas. (2007). Low cost removal of disperse dyes from aqueous solutions using palm ash, Dyes and pigments, Paris, 74, 446-453.

- [89] Q.Y.Yue, Q. Li, Y. Su, B.Y.Gao, J. Li. (2009). Two-step kinetic study on the adsorption and desorption of reactive dyes at cationic polymer/bentonite *Journal of Hazardous Materials* 165, 1170–1178.
- [90] Perche F. (2004). Adsorption de polycarboxylates et de lignosulfonates sur poudre modèle et ciment. Thèse de Doctorat, Université de Lausanne, Suisse.
- [91] HEMSAS .S. (2008). contribution a l'étude de la decoloration des eaux sur Grignons d'olives valorisés. Etude dynamique. These de magister d'état, université M'HAMED BOUGARA Boumerdès. Algérie.
- [92] Yao-Tung Lina Chih-Huang Wengb Fang-Ying Chena. (November 2008). *Journal Separation and Purification Technology* Effective removal of AB24 dye by nano/micro-size zero-valent iron Volume 64, Issue 1, 20, Pages 26-30 Author links open overlay panel
- [93] Bouziane.N. Élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. These de magister d'état, université mentouride constantine, Algérie.
- [94] Emna ERAISS. (2011). réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption des colorants anioniques, thèse de doctorat Université de Strasbourg.
- [95] Gürses A. Dogar C. Yalcin M. Acikyildiz M. Bayrak R and Karaca S. (2006). The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *Journal of Hazardous Materials* B13, 217–228.
- [96] Bagane M et Guiza S. (2000). Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 25, 615-626.
- [97] Rytwo G and Ruiz-Hitzky E. (2003). Enthalpies of adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 71, 751-759.
- [98] Ramesh A. Lee D.J and Wong J.W. (2005). Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 291, 588–592.

- [99] Rattanaphani S. Chairat M. Bremner J.B and Rattanaphani V. (2007). An adsorption and thermodynamic study of lac dyeing on cotton pretreated with chitosan. *Dyes and Pigments*, 72, 88–96.
- [100] Lagergren S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Vetenskapsakad. Handbook*, 24, 1-39.
- [101] Ho Y.S. (1995). Adsorption of heavy metals from waste streams by peat. Thèse de Doctorat, Université de Birmingham, U.K.
- [102] S. Dawood, T. K. Sen. (2012). Removal of anionic dye congo red from aqueous solution by raw pine and acid- treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water Research* 46 1933-1946.
- [103] Peng Lou, Yafei Zhao, Bing Zhang, Jindun Liu, Yong Yang, Junfang Liu. (2010). Study on the adsorption onto halloysite nanotubes, *Water Research*, 44 1489-1497.
- [104] H. Qihong, X. Zhiping, Q. Shizhang, F. Haghshereht, G. Michael-Wilson, L. Qing. (2007). A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, *J. Colloid. Inter. Sci.*, 308 191-199.
- [105] Brunauer S., Emmet P.H and Teller E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309-319.
- [106] Krishna D.G., Bhattacharyya G. (2002). Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied Clay Science*, 20, 295-300.
- [107] Baskaralingam P., Pulikesi M., Ramamurthi V and Sivanesan S. (2006). Equilibrium studies for the adsorption of Acid dye onto modified hectorite. *Journal of Hazardous Materials*, B136, 989–992.
- [108] Saucedo I. (1993). Adsorption de l'uranium et du vanadium sur chitosane et chitosane modifié. Thèse de Doctorat de l'Université de Provence Aix-Marseille I, France.
- [109] Sphan H and et Schlunder U. (1975). The scale-up of activated carbon columns for water purification based on results from batch tests. Theoretical and experimental determination of adsorption rates of single organic solutes in batch tests. *Chemical Engineering Science*, 30, 529-537.

- [110] Morris J.C and Weber W.J. (1962). Removal of biologically-resistant pollutants from waste waters by adsorption in: *Advances in water pollution research*. Pergamon Press, New York, 2, 231-366.
- [111] Urano K and Tachikawa H. (1991). Process development for removal and recovery of phosphorus from waste water by a new adsorbent. *Engineering Chemical Research*, 30, 1897-1899.
- [112] Boudrien N. (1997). Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycélienne. Thèse de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger.
- [113] Mc Kay G, Blair H.S and Gardner J. (1982). Adsorption of dyestuffs into chitine, external mass, transfert processes. *J. Applied. Polymer Science*, 27, 4251-4261.
- [114] Janson-Charrier M, Guibal E, Roussy J, Delanghe and Leclourec P. (1996). Enhancement of metal ion sorption by chitosane, kinetics and equilibrium. *Water Research*, 30, 465-475.
- [115] Goupy Jacques.(2001) «Introduction aux Plans d'expériences». Dunod. Paris. 303 pages.
- [116] Box George.E. P., Hunter William G., Hunter J. (2005). Stuart «Statistics for Experimenters» deuxième édition. John Wiley and Sons. New-York. 633 pages.
- [117] Jacques Goupy, (2006) Les plans d'expériences. Revue MODULAD.
- [118] asma benosman. (2011). Dépollution des eaux usées sur un support naturel chitosane-bentonite. Université de Tlemcen.
- [119] Bergonzini J.C et Duby C. (1995). Analyse et planification des expériences. Edition Masson, Paris.
- [120] Duckworth W.E. (1973). Méthodes statistiques de la recherche technologique. Edition Dunod, paris.
- [121] Sado G et Sado M.C. (2000). Les plans d'expérience : de l'expérience à l'assurance qualité. Edition Afnor, Paris.

Elimination of pesticides by natural and modified clays

Faiza Bouazza, Belkacem Benguella, and Sarah Soussi

Abstract: The objective of this study is the variation of natural and modified clays and their use in industrial waste treatment. For this purpose, we carried out several elimination tests of the effluents by adsorption by using two natural clays from different deposits, namely bentonite located in Maghnia and Djebel Debbagh of Ain Berbar and bentonite coupled with cellulose. The adsorption test was performed on a Decis pesticide. The clays that we tested, in the natural state and in the modified state, are the object of a mineralogical and physicochemical characterization by various techniques of analysis: X-ray diffraction, chemical composition, spectroscopy infrared, cation exchange capacity, scanning electron microscopy, measurement of specific surface area, and various adsorption tests concerning kinetics and capacity, as well as kinetic and thermodynamic modeling and adsorption isotherms. The results showed the practical use of clays for the decontamination of waters contaminated by organic pollutants.

Key words: adsorption, clay, organic pollutant.

Résumé : L'objectif de cette étude consiste à examiner les différences entre des argiles naturelles et modifiées dans le traitement de rejets industriels. Pour ce faire, nous avons effectué plusieurs tests de traitement des eaux usées par adsorption sur deux argiles naturelles provenant de différents gisements, la bentonite de Maghnia et la bentonite Djebel Debbagh provenant du gisement d'Ain Berbar, ainsi que sur de la bentonite couplée à de la cellulose. Le test d'adsorption a été réalisé avec le pesticide Decis. Les argiles que nous avons testées à l'état naturel et à l'état modifié ont fait l'objet d'une caractérisation minéralogique et physicochimique au moyen de diverses techniques analytiques : la diffraction des rayons X, la composition chimique, la spectroscopie infrarouge, la capacité d'échange cationique, la microscopie électronique à balayage, l'analyse de la surface spécifique; ainsi que par divers tests évaluant la cinétique et la capacité d'adsorption. Nous avons conclu nos travaux par des études de modélisation cinétique et thermodynamique et d'isothermes d'adsorption. Les résultats obtenus montrent l'intérêt pratique d'employer des argiles dans le domaine de la décontamination des eaux contaminées par des polluants organiques. [Traduit par la Rédaction]

Mots-clés : adsorption, argile, polluant organique.

Introduction

The pollution of the environment is a current problem because of the many industrial activities that continue to generate various pollutants, particularly certain chemical products of industrial (hydrocarbons, heavy metals, etc.) or agricultural (pesticides, manure, etc.) origins. The industrial effluents and the pollutants resulting from the intensive use of fertilizers, pesticides, and medical, agricultural, and medicinal products constitute the major causes of environmental pollution.

The pesticides are introduced voluntarily into the medium for a positive action, namely to protect the cultures with respect to the diseases, the ravagers, or the competition of weeds. These pesticides can be potentially toxic for the nontarget organism, e.g., plants or animals. Therefore, it is advisable to wonder about what the pesticides become after their application and to evaluate the risks of contamination of the water resources or the atmosphere.¹

As a result, various classical techniques of purification are used. Now, more than ever, the development of clean technologies is sought after to preserve the environment. Among the many techniques of decontamination, one can quote adsorption on natural materials such as clays. This process does not require much energy compared with electrochemical processes such as the oxida-

tion advanced by plasma, electrophoton, photocatalysis, etc.² It is in this spirit that our laboratory was fixed on the objective to use this technique of decontamination “adsorption in batch”, which is powerful and respectful of the environment.

Nowadays, clays are frequently studied by many researchers. This increase in interest of clays by many laboratories in the world is justified by their abundance in nature, the importance of surfaces on which they develop, the presence of the electric charges on this surface, and especially the exchange of the interfoliaceous cations. The latter is the principal element responsible for the hydration, swelling, and plasticity of clays, and they confer the absorbent properties on the clays.^{3,4}

By this present work, the researchers propose to test the capacity of two clays that are available locally in Algerian, namely a bentonite from Djebel Debbagh, as well as bentonite coupled with cellulose within the framework, to eliminate a pesticide used in agriculture.

Equipment and methods

Pesticide

The Decis pesticide is composed of the active matter of deltamethrin (family of pyrethrinoid) and is used as an agricultural insecticide; its formula is $C_{22}H_{19}Br_2NO_3$.⁵

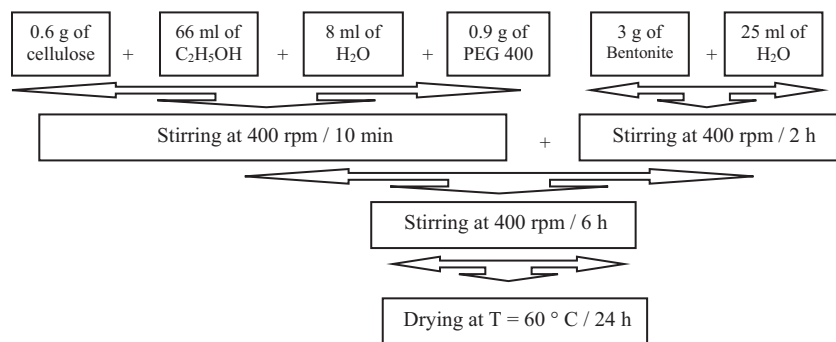
Received 13 April 2018. Accepted 7 August 2018.

F. Bouazza, B. Benguella, and S. Soussi. Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement, Département de Chimie, Faculté des sciences, Université Abou Bekr Belkaid, B.P.119 - Tlemcen - 13000 — Algérie.

Corresponding author: Faiza Bouazza (email: faizachimie1@gmail.com).

This paper is part of a Special Issue on emerging nanohybrid materials for chemical, biological, and engineering applications.

Copyright remains with the author(s) or their institution(s). Permission for reuse (free in most cases) can be obtained from [RightsLink](https://www.rightslink.com).

Fig. 1. Preparation of bentonite–cellulose.

Clay

The bentonite is a montmorillonite clay type.⁶ It is extracted from the Hammam Boughrara deposit at Maghnia, Tlemcen, Algeria. It was supplied to us in a finely ground state by the bleaching earth company (ENOF, National Organization for Non-Ferrous Mining Products) of Maghnia, Tlemcen Algeria. An octahedral layer between two tetrahedral layers forms the elementary layer of montmorillonite. The Si^{4+} ions are located inside a tetrahedron whose tops are occupied by oxygen atoms. The Al^{3+} ions are located inside the octahedral layer whose tops are occupied by four oxygen atoms and of two hydroxy ions. The elementary layers are of type 2/1, separated by molecules of water and cations exchangeable.^{7,8}

The Djabel Debbagh clay is extracted from the Ain Barbar deposit, Guelma, Algeria, and was supplied by the Ghazaouet ceramics company, Tlemcen, in a finely ground state.

Kaolinite has a structure of the 1:1 type, with an equidistance of approximately 7 Å and it is of dioctahedric type (one out of three octahedral sites remains vacant). The three sites of the octahedral layer are thus filled by two cations with aluminium and the third site is lacunar. It is the position of the vacant site that makes it possible to differentiate minerals of the type 1:1 of kaolinite-dickite and nacrite.

The basal faces are of two types, made up either of ion oxygenates organized in hexagonal network or of OH in compact assembly.

The successive layers are piled up so that the oxygen atoms of a layer face the hydroxyls of a nearby layer. Thus, hydrogen bonds stabilize stacking. For the preparation of bentonite–cellulose to realize by agitation of 6:00 h of 3 g of bentonite with 0.6 g of cellulose, one adds 0.9 g of polyethylene glycol 400 (Aldrich), 66 mL of ethanol (Aldrich), and 33 mL of H_2O .⁹

Preparation of bentonite–cellulose (Fig. 1)

Mixture 1: 0.6 g of cellulose is added to 66 mL of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ after adding 8 mL of H_2O , then 0.9 g of PEG 400 is added, followed by stirring at 400 rpm for 10 min.

Mixture 2: 25 mL of H_2O is added to 3 g of bentonite with stirring at 400 rpm for 2 h. At the end, mixture 1 is introduced into mixture 2 followed by stirring at 400 rpm for 6 h.

The resulting mixture is dried at 60 °C for 24 h.

Characterization physicochemical of clays

The analysis of the chemical composition by fluorescence X enabled us to determine the components of oxide clays whose contents are evaluated in mass percentages (Table 1).

The sample to be analyzed is placed under an X-ray beam. Under the effect of X-rays, the sample comes into resonance and re-emits X-rays that they are its own; it is the fluorescence. The energy spectrum of fluorescent X-rays is composed of characteristic peaks of the elements present; the height of the peaks allows us to determine the quantity.¹⁰ This operation starts with a quantity of 1 g of clay, which must be heated at 110 °C for 24 h to eliminate the

Table 1. The chemical composition of clays used, expressed as mass percentages.

Oxides	Clay	
	Bentonite	Djabel Debbagh
SiO_2	65.2	45.23
Al_2O_3	17.25	38.31
Na_2O	3	0.66
CaO	5	0.21
K_2O	1.7	0.08
MgO	3.10	0.06

Table 2. The specific surfaces of the clays used.

Clay	Specific surface (m^2/g)
Bentonite–cellulose	17.03
Bentonite	23.76
Djabel Debbagh	33.19

water contained in our sample, and then it is calcined at 1000 °C to transform its constituents to oxides, the contents of which will be evaluated in mass percentages. The analysis of the chemical composition is carried out on a Philips apparatus (Magi XPRO) at the Materials Research Center (CRD), Boumèrdes, Algeria.

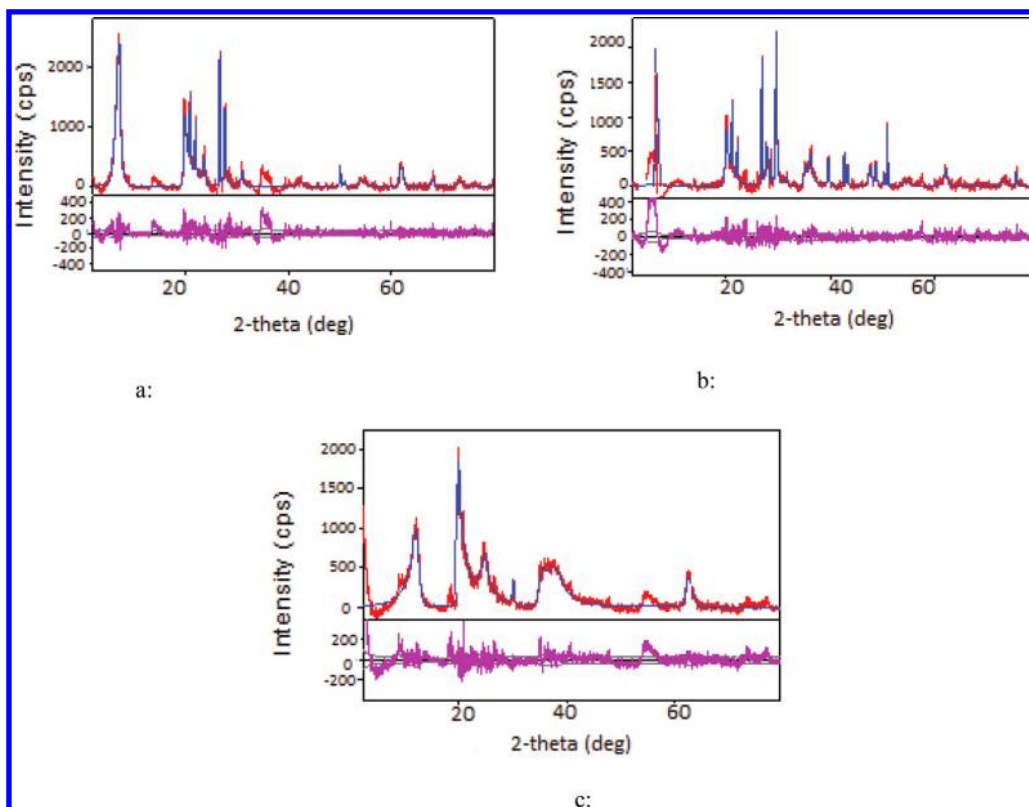
The chemical composition of these clays shows that they have a high content of SiO_2 with an aluminum tendency. The $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio for bentonite is in agreement with that of montmorillonites and is between 2 and 5.5.^{11,12}

Measurement of specific surface area (BET)

The adsorption isotherms were carried out on a device Quantachrome NovaWin instrument with temperature 77 K. The values of the surfaces measured with the BET method are presented (Table 2). Table 2 shows that the Djabel Debbagh clay has a specific surface larger than those of bentonite–cellulose and bentonite.

X-ray powder diffraction (XRD) analysis

Figure 2 shows the spectra that are recorded on a Bruker AXS D-8 diffractometer using monochromatic $\text{K}\alpha$ radiation of 1.54 Å copper. The structure of bentonite contains montmorillonite as the main constituent. The diffractogram of bentonite (Fig. 2a) also indicates the presence of quartz, cristobalite, feldspar, dolomite, calcite, and plagioclase (Table 3). Bentonite shows a diffraction peak typically at $2\theta = 7.19^\circ$ corresponding to a base spacing of 12.28 Å; the presence of a cellulose chain has increased the structure of the bentonite layer. It can be seen from Fig. 2b that the

Fig. 2. X-ray diffractograms of clays: (a) bentonite, (b) bentonite–cellulose, and (c) Djabal Debbagh. [Colour online.]**Table 3.** Inter-reticular (intercross) distances of the characteristic peaks of the different minerals present in the bentonite.

Clay mineral	Distance (Å)
Montmorillonite	12.28, 4.48, 1.82
Quartz	4.25, 3.22
Cristobalite	4.03, 2.88, 2.45
Feldspath	6.42, 3.44
Plagioclase	3.75, 2.56
Dolomite	2.27
Calcite	3.06

diffraction peak of the bentonite–cellulose increases. This result indicated that the cellulosic molecules were successfully intercalated in the bentonite layer spacing and separated the silicate layers of montmorillonite with a spacing of 15.32 Å (Table 4).⁹ The mineralogical structure of Djabal Debbagh (Fig. 2c) is close to that determined for kaolin (Table 5). As a result, the researchers can say that this clay belongs to the type 1.1 minerals.¹⁴

The researchers obtained the same peaks with differences in distances. They also found the presence of the peaks that correspond to the cellulose, which confirms the interaction of the polymer with the clay. From these findings, it can be said that the interfoliar space has more of the specific surfaces determined.

IR analysis

The IR spectra recorded in KBr of bentonite, bentonite–cellulose, and Djabal Debbagh clay (Fig. 3) show the various absorption bands characteristic of the clays^{15–17} recorded between 4000 and 450 cm^{-1} using a Perkin Elmer L 1600400 spectrum spectrophotometer.

FTIR spectral analyses were carried out to confirm the cellulose grafting on bentonite and the presence of polyethylene glycol. Two absorption bands characterizing O–H bonds were located

Table 4. Inter-reticular distance of the characteristic peaks of the different minerals present in the bentonite–cellulose clay.

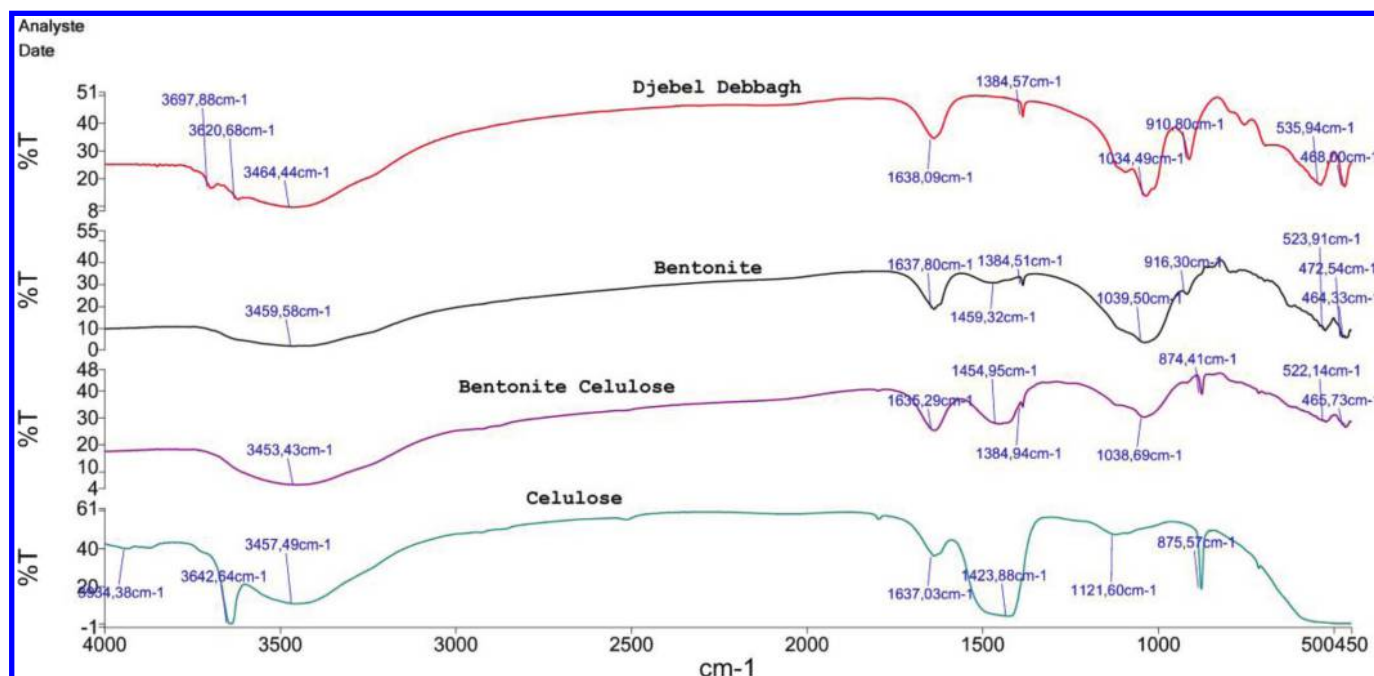
Clay mineral	Distance (Å)
Montmorillonite	15.32, 4.45, 1.90
Quartz	4.20, 3.22
Cristobalite	4.02, 2.82
Feldspath	3.31
Plagioclase	4.01, 2.55
Dolomite	2.27
Calcite	3.02
Cellulose	3.12, 3.19

Table 5. Inter-reticular distance of the characteristic peaks of the different minerals present in the Djabal Debbagh clay.

Clay mineral	Distance (Å)
Kaolinite	7.48, 3.57, 2.52
Quartz	4.21, 3.46
Muscovite	3.76, 3.23, 2.23
Feldspath	3.85, 2.96
Calcite	2.98

between 3200 and 3800 cm^{-1} . The adsorption band that is related to the hydroxyl groups is shifted of 3624 cm^{-1} with 3453 cm^{-1} in the bentonite–cellulose spectrum; this shift is a result of the interactions of hydrogen bonding between the groups' hydroxyls cellulose, polyethylene glycol, and bentonite. Another average band that is spread out at 1600 cm^{-1} was allotted to the vibrations of the deformation bond O–H of the constitution water and to the vibrations of deformation of the bond water molecules adsorbed

Fig. 3. IR spectra of bentonite, bentonite–cellulose, and Djabel Debbagh clay. [Colour online.]

Table 6. Principal absorption bands (cm⁻¹).

Assignment	Clay		
	Bentonite–cellulose	Bentonite	Djabel Debbagh
ν_{OH} elongation (H ₂ O)	3453	3800–3200	3690–3450
ν_{OH} deformation (H ₂ O)	1635	1650–1600	1638
ν_{SiO} elongation in the plane	1038	1100–900	910–1092
$\delta_{\text{Al-O-H}}$	900	900	900

between the sheet. There was an intense band of adsorption between 900 and 1100 cm⁻¹; this band was in the center towards 1030 cm⁻¹, and it characterizes the vibrations of valance of the Si–O bond.¹⁸ Moreover, the vibration inflections were considered to be 910 cm⁻¹ (Al–Al–OH) and 874 cm⁻¹ (Al–Fe–OH), which were the association result of the hydroxyl group of the bentonite.⁶ to the band intensity of 1454 cm⁻¹ was allotted to the vibrations of bond deformations of CH (–CH₂).²⁰ The band vibration of the Si–O–M^{VI} bonds (M indicates metals Al, Mg, and Fe located in octahedral position) in the interval 400–550 cm⁻¹ appears. The bands were characterized by the impurity of appearance from 1034, 915, and 798 cm⁻¹. They appear by shoulders that we allot to the presence of quartz. The peaks at 3457 cm⁻¹ and 1121 cm⁻¹ were characteristic of grouping O–H and C–O–C in the spectrum of pure cellulose (Table 6).²¹

SEM analysis of clays

The scanning electron microscope that was used is the QUANTAX SH-4000M type. Working voltages are generally between 10 and 20 kV. Figure 4 shows the images obtained from the SEM of natural bentonite and bentonite–cellulose with different magnifications.

The image of the bentonite–cellulose (Fig. 4a) clay shows the presence of a larger proportion of grains with small diameters, and this is compared with what is observed in the case of the natural bentonite sample (Fig. 4b). This is likely due to the separation of the silicate layer during the different modification steps.

Cation exchange capacity (CEC)

Measurements of the CEC by cobalt chloride^{22,23} of the different clays show a large divergence of the CEC values obtained from (Tables 7 and 8).

From these values, bentonite–cellulose has a greater CEC than that of Djabel Debbagh clay and bentonite, which confirms our results (Table 9).

Kinetics of adsorption

To study the pesticide adsorption kinetics at 25 °C, a 500 mL volume of solution containing the Decis pesticide of concentration 100 mg/L is brought into contact, at time $t = 0$, with a 1 g of adsorbent in a 1000 mL beaker. The stirring speed is set between 400 and 500 rpm. To determine the instantaneous concentration of the pesticide as a function of time, the sample is centrifuged for 10 min at 5000 rpm/min, and then, the supernatant is immediately assayed by a UV–vis spectrophotometer. The amount of pesticide fixed per gram of adsorbent is given by the following relationship:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}$$

where q_t is the fixed amount of pollutant in mg per gram of adsorbent, C_0 and C_t are the initial and instantaneous concentrations of the pollutant (mg/L), respectively, m is the mass, and V the volume of the solution (L).

To determine the adsorption rate constants, the kinetic data are analyzed by using kinetic models, both for the first order model proposed by Lagergren and according to the following relationship:^{25,26}

$$\log \frac{(q_e - q_t)}{q_e} = -\frac{K_v t}{2.3}$$

Fig. 4. Morphology of particles of clays: (a) bentonite–cellulose and (b) bentonite.

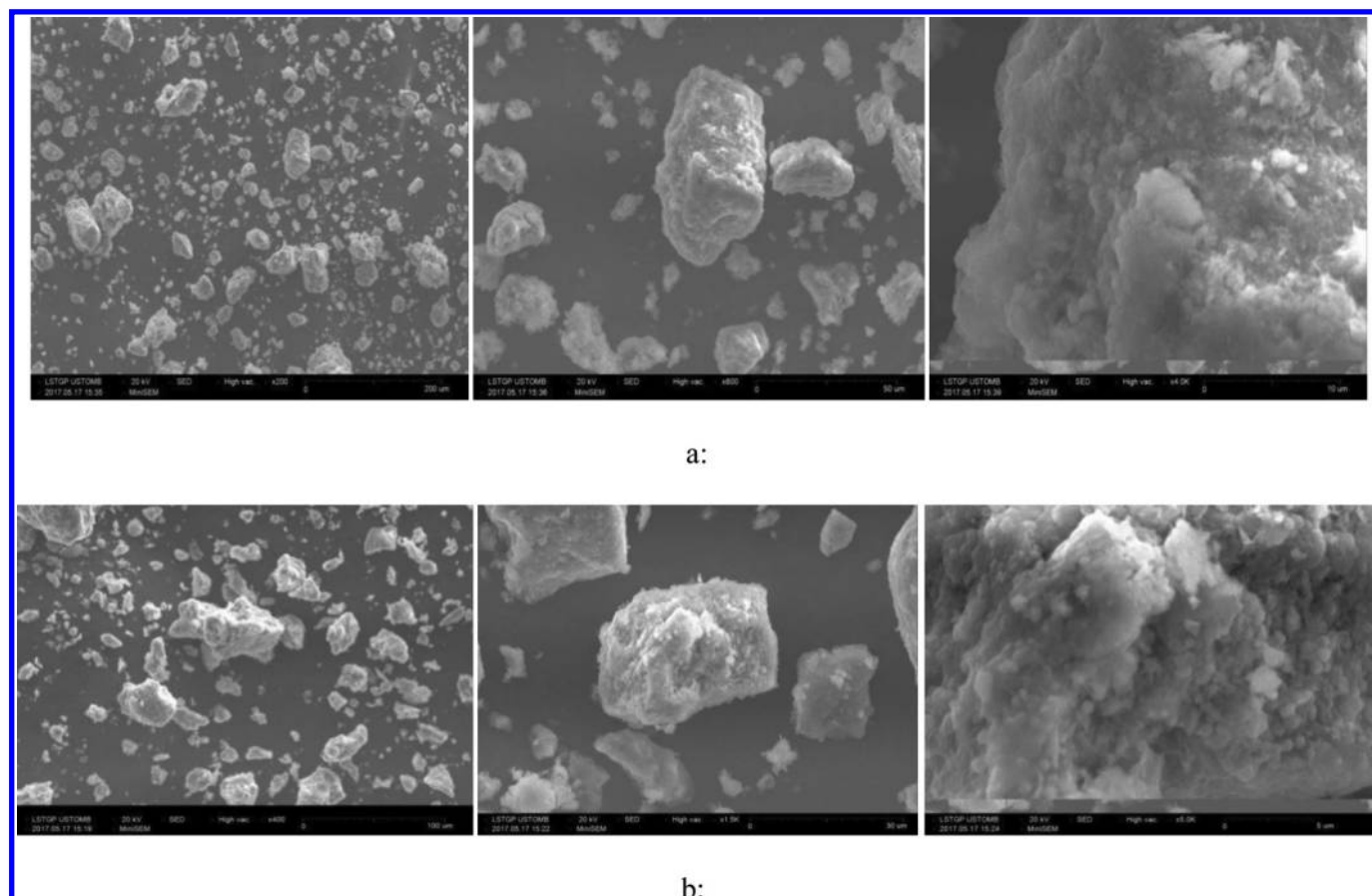


Table 7. Values of the cation exchange capacity (CEC) of the clays used.

Clay	CEC (meq/100 g)
Bentonite	80
Bentonite–cellulose	91
Djabel Debbagh	37.5

Table 8. Values of cation exchange capacity (CEC) of major mineralogical species.²⁴

Sample	CEC (meq/100 g)
Kaolinite	1–3
Illite	10–40
Chlorite	10–40
Montmorillonite	80–150
Vermiculite	100–150

Table 9. Physical and chemical properties of the pesticide.

Form	Liquid
Colour	Yellow
pH	4.0–6.0 at 1% at 23 °C
Density	0.89 g/cm ³ at 20 °C
Solubility in water	Miscible
λ maximum	202 nm

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt$$

where q_e is the quantity of adsorbate at equilibrium per gram of adsorbent (mg/g), t is the contact time (min), K_v , K' , and k are the adsorption rate constants for the first order (min^{-1}), pseudo second order (g min/mg), and second order ($\text{min}^{-1} \text{g/mg}$) models, respectively.

Adsorption isotherms

To study pesticide adsorption isotherms by bentonite–cellulose, bentonite, and Djabel Debbagh clay, volumes of 0.05 L of different pesticide concentrations ranging from 20 to 300 mg/L are brought into contact with 1 g of the adsorbent. The experimental conditions are similar to those of the adsorption kinetics.

Modeling of the adsorption isotherm

The adsorption isotherms are represented by several mathematical models.^{29–31} The Langmuir model, originally developed for adsorption in the gas phase, is very suitable for the representation of type I isotherms in the aqueous phase.³² Under these

The pseudo second order model of Ho and McKay is the representation of t/q_t as a function of time t according to the following relation:^{27,28}

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{2K'q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

For the second order model, the speed constant k is given by the following relation:

Fig. 5. Adsorption kinetics of the Decis pesticide on the clays used.

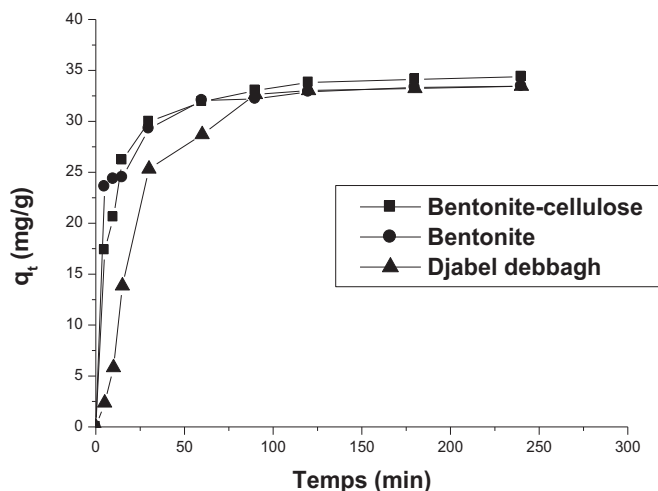
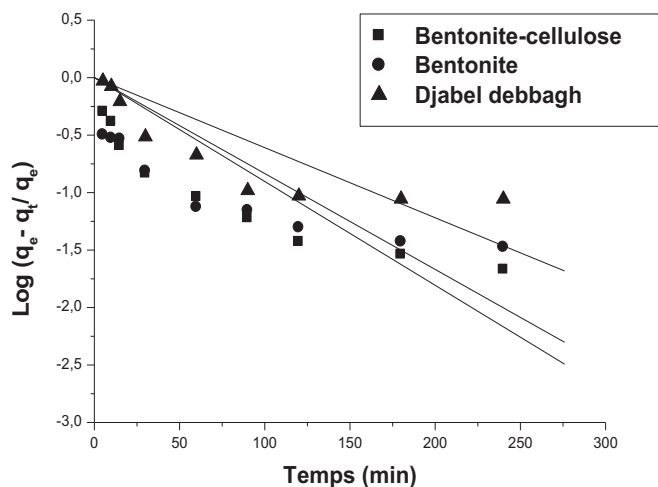


Fig. 6. Determination of the rate constants of the first order model of adsorption of the Decis pesticide on clays.



conditions, the isotherms can be modeled by the following equation:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$$

where q_m is the saturation adsorption capacity (characteristic of the formation of the monolayer of adsorbed molecules) in mg/g, C_e is the equilibrium concentration of the adsorbate, and b is the characteristic equilibrium constant of the adsorbent and depends on the temperature and the experimental conditions (L/mg). The Freundlich model is a semi-empirical model that allows the modeling of adsorption isotherms on heterogeneous surfaces (whose adsorption sites are not all equivalent). This model can only be used in the field of low concentrations, because it has no upper limit for the high concentrations, which is contradictory with the experiment. The mathematical expression associated with this model is given by the following equation:³³

$$q_e = K C_e^n$$

where K is the capacity of the adsorbent (1/g), and n is the heterogeneity factor.

Fig. 7. Determination of the rate constants of the pseudo second order model of the adsorption of the Decis pesticide on clays.

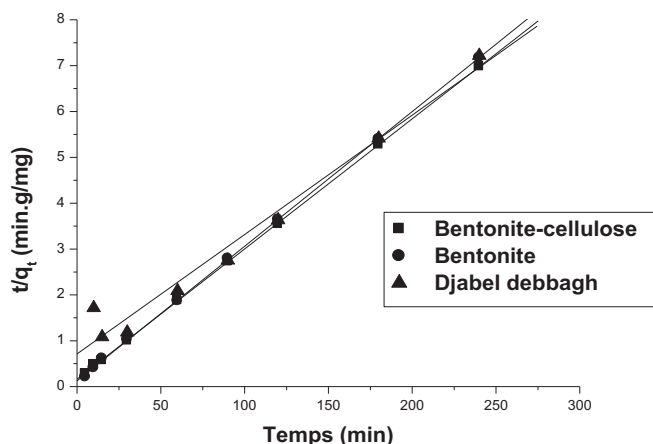
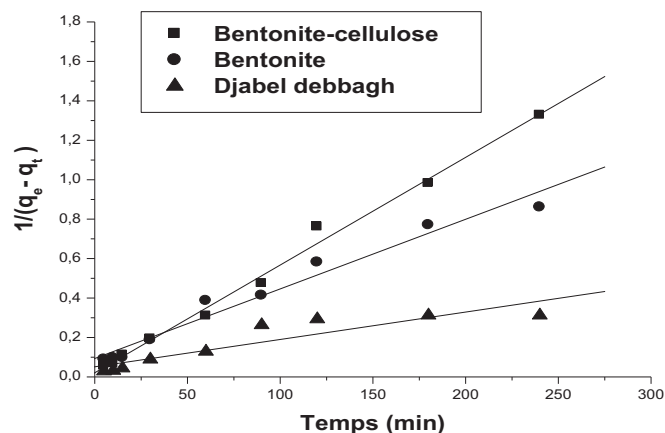


Fig. 8. Determination of the rate constants of the second order model of adsorption of the Decis pesticide on clays.



Results and discussion

Kinetics of pesticide adsorption by different clays

Figure 5 represents the evolution of the amount adsorbed as a function of time. It is noted that the kinetics of pesticide adsorption on the clays used have the same paces characterized by a strong adsorption of the pesticide on the clay from the first minutes of pesticide-clay contact, followed by a slow increase until a steady state is reached. The rapid adsorption kinetics, during the first minutes of reaction, can be interpreted by the fact that at the beginning of adsorption, the number of active sites available on the surface of the adsorbent material is much greater than the number of remaining sites after a certain time. For bentonite-cellulose, fixation is rapid due to the high affinity of the support and the active sites on the surface with respect to the adsorbate used.^{6,34,35} At steady state, bentonite-cellulose binds the pesticide more than bentonite and Djabel Debbagh clay. The equilibrium time is almost identical for all realized kinetics and varies between 90 and 120 min.

The pesticide adsorption rate constants for bentonite-cellulose, bentonite and Djabel Debbagh clay for the first, pseudo second order and second-order models are determined graphically. For each adsorbent-adsorbate pair, the researcher calculated the rate constants for the first order (Fig. 6), pseudo second order (Fig. 7), and second order (Fig. 8) models from the lines obtained. The results obtained (Tables 10–12) show that the pseudo second order model is the most reliable for the determination of the order of the adsorption kinetics of the pesticide by bentonite-cellulose,

Table 10. Rate constants of first order model.

Adsorbate	Adsorbant	K_v (mn ⁻¹)	R^2
Decis pesticide	Bentonite–cellulose	0.021	0.927
	Bentonite	0.019	0.913
	Djabel Debbagh	0.014	0.858

Table 11. Rate constants of the pseudo second order model.

Adsorbate	Adsorbant	q_e (mg/g)	K' (min ⁻¹ g/mg)	R^2
Decis pesticide	Bentonite–cellulose	35.22	2.314×10^{-3}	0.999
	Bentonite	34.04	3.278×10^{-3}	0.999
	Djabel Debbagh	38.40	0.586×10^{-3}	0.987

Table 12. Rate constants of the second order model.

Adsorbate	Adsorbant	q_e (mg/g)	K (min ⁻¹ g/mg)	R^2
Decis pesticide	Bentonite–cellulose	46.88	5.41×10^{-3}	0.999
	Bentonite	10.70	3.53×10^{-3}	0.984
	Djabel Debbagh	19.49	1.39×10^{-3}	0.912

Table 13. Comparison of quantity adsorbed of the adsorbate to balance on clays between the experiment and the models use.

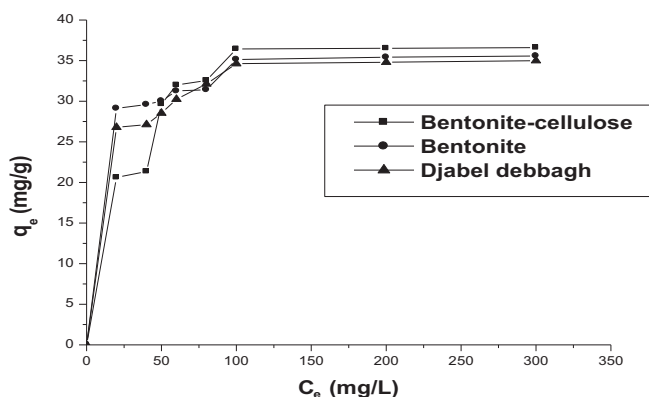
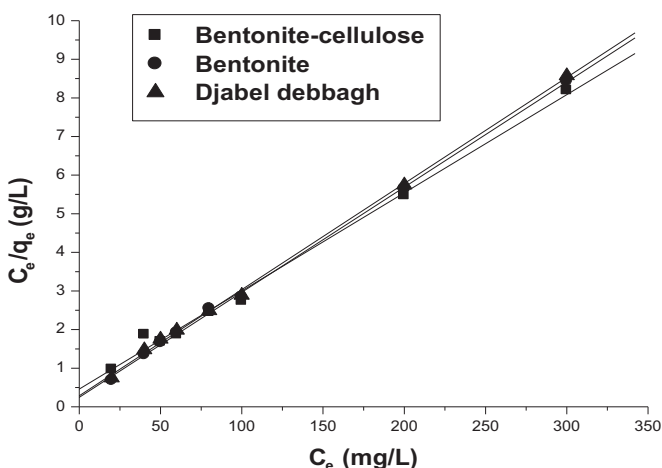
Adsorbate	Adsorbant	q_e (mg/g)		
		Experimental	Calculated, pseudo second order model	Calculated, second order model
Decis pesticide	Bentonite–cellulose	36.44	35.22	46.88
	Bentonite	35.13	34.04	10.70
	Djabel Debbagh	34.66	38.40	19.49

bentonite, and Djabel Debbagh clay, which had a good correlation coefficient ($R^2 = 0.99$). Similarly, and according to the values of q_e shown in Table 13, it is noted that this value calculated by the pseudo second order model is very close to the value determined experimentally and still justified that the adsorption kinetics of the pesticide used by the clays are of pseudo second order. Several studies have found that the adsorption kinetics of adsorbates on clay substrates follow the pseudo second order model.^{24,38}

Adsorption equilibrium

To measure the adsorption isotherms of the pesticide on clays, the adsorbate–adsorbent contact time was set at 4 h. This equilibrium time was chosen because of the results of the pesticide adsorption kinetics by the bentonite obtained previously, which is 2 h. From Fig. 9, we observe that the adsorption isotherms of the pesticide on the clays have the same pace: the amount of the pesticide increases more rapidly for low concentrations in solution and then decreases to reach a plateau corresponding to a saturation of the adsorption sites and reflecting a monolayer adsorption. The evolution of the adsorption capacity, q_e , as a function of the residual equilibrium concentration, shows a good adsorbability of pesticide. It is also observed that the isothermal curves are of type I according to the BET classification.³⁰

The adsorption models are represented by mathematical equations proposed by several authors for the description of the adsorption equilibria of the adsorbent–adsorbate systems given under specific conditions.^{40–42} Models such as Freundlich or Langmuir isotherms are often used to describe the adsorption of contaminants (metals or organic products). The researchers have modeled the pesticide adsorption data in the concentration range used according to the Langmuir and Freundlich models. Figures 10 and 11 show the linearized curves $C_e/q_e = f(C_e)$ of the Langmuir and Freundlich models. The Langmuir and Freundlich isotherms thus

Fig. 9. Isotherms of adsorption of the Decis pesticide by clays with 25 °C.**Fig. 10.** Isotherms of adsorption of the Decis pesticide by clays according to the Langmuir model.

plotted make it possible to obtain, by linear regression, the values of the constants (q_m , b , K , n), and these values are grouped together in Tables 14 and 15. The modeling of the pesticide adsorption isotherms on the studied clays gave results that correspond much better with the Langmuir model (for all the studied samples), which is contrary to the Freundlich model, for which the adsorbents do not like criteria. Indeed, the Langmuir isotherm has proved suitable for describing the adsorption of pesticide on the adsorbents. The maximum adsorption capacity obtained (Table 14) for the pesticide confirmed the trend previously observed following the order of affinity of the pesticide for bentonite–cellulose, bentonite, and Djabel Debbagh clay.

The adsorption decrease in the 25–50 °C temperature range means that the process of pesticide adsorption by the clays is exothermic.

Determination of thermodynamic parameters of adsorption

The determination of the thermodynamic parameters of the adsorption of the pesticide by the clays is a phenomenon accompanied by a thermal process⁴³ that could be exothermic ($\Delta H < 0$) or endothermic ($\Delta H > 0$). The measurement of adsorption heat was the main criterion that made it possible to differentiate the chemisorption of the physisorption, using the following equation:

$$\Delta G = RT \ln K_c$$

Fig. 11. Isotherms of adsorption of the Decis pesticide by clays according to the Freundlich model.

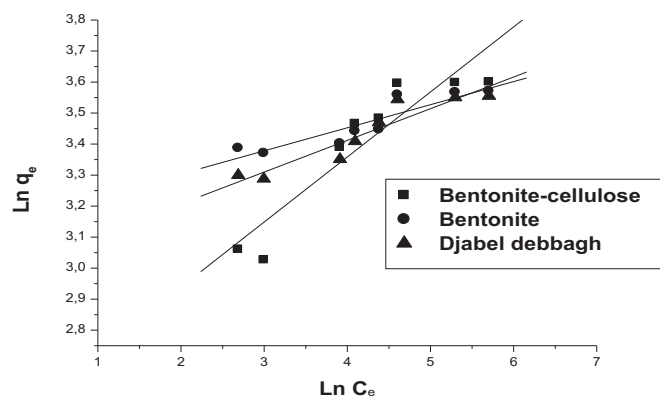


Table 14. Rate constants of the Langmuir model.

Adsorbate	Adsorbant	q_m (mg/g)	b (l/g)	R^2
Decis pesticide	Bentonite–cellulose	39.35	0.055	0.997
	Bentonite	36.74	0.111	0.999
	Djabel Debbagh	36.39	0.096	0.999

Table 15. Rate constants of the Freundlich model.

Adsorbate	Adsorbant	n	k (l/g)	R^2
Decis pesticide	Bentonite–cellulose	0.210	12.420	0.927
	Bentonite	0.074	23.450	0.910
	Djabel Debbagh	0.102	20.151	0.941

The heat of adsorption ΔH is given by the Gibbs–Helmholtz^{44,45} relationship:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

$$K_c = \frac{C_e}{(C_o - C_e)}$$

where R is the perfect gas constant (8.314 J/mol K), T is absolute temperature (K), K_c is the equilibrium constant, and the thermodynamic parameters were calculated from the slope and the ordinate at the origin of the right $\ln K_c$ versus $1/T$ (Fig. 12). Table 16 gives the calculated values of the thermodynamic quantities of the adsorption of the pesticide on the clays. The negative values of ΔG° indicate the spontaneous nature of the adsorption process. Therefore, the negative values of ΔH° confirm that the reaction is exothermic. The absolute values of ΔH° obtained are less than 40 kJ/mol, which indicate that the adsorption of the pesticide on clays is of a physical nature.^{46,47} The positive value of the entropy shows that the adsorption of the adsorbate on the clays is accompanied by a disorder of the medium (Table 17).

Conclusion

The objective was to test the capacity and the effectiveness of our prepared support to the laboratory for the decontamination of industrial wastewater loaded with organic pollutants. From the kinetics study, it can be concluded that the adsorption of the pesticide by the clays to select the bentonite–cellulose material an adsorbent suitable for the development of pesticide removal steps. The study of the kinetics of retention concerning the pesticide shows that the latter actually conforms to kinetics of the

Fig. 12. Determination of the enthalpies and entropies of the adsorption of the Decis pesticide on clays.

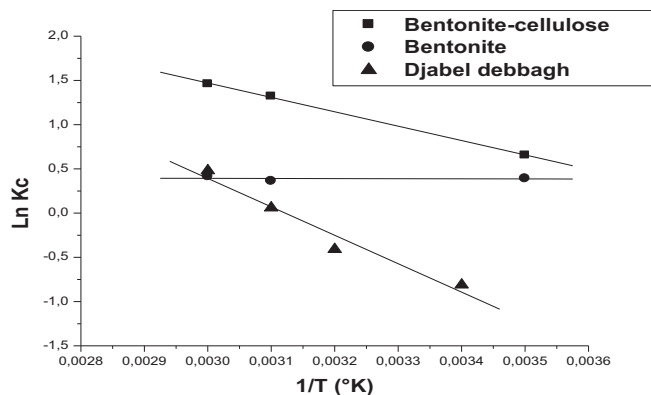


Table 16. Value of the free enthalpy of adsorption of adsorbate on clays.

Adsorbate	Adsorbant	ΔG (kJ/mol) at 10 °C	ΔG (kJ/mol) at 50 °C
Decis pesticide	Bentonite–cellulose	–26.91	–53.14
	Bentonite	–15.64	–16.70
	Djabel Dabbagh	–40.52	–43.21

Table 17. Thermodynamic parameters of adsorption of the adsorbate on clays.

Adsorbant	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/Kmol)	R^2
Bentonite–cellulose	–25.31	86.09	0.999
Bentonite	–8.19	26.35	0.988
Djabel Debbagh	–21.49	67.18	0.956

pseudo second order model. This is clearly confirmed by the values of the correlation factors corresponding to each adsorbent. The adsorption isotherms are all in accordance with the Langmuir model and this clearly appears by the values of the correlation coefficients R^2 . The adsorption of pollutant on these clays is a spontaneous and exothermic process characterized by a disorder of the medium.

References

- Malterre, F. Doctoral thesis, INPL, Nancy, 1997.
- Robert, D.; Malato, S. Photocatalysis: an environmentally acceptable alternative production technique and effluent treatment process. *J. Cleaner Prod.* **1996**, 3–4, 203.
- Pédro, G. In *Constituants et propriétés du sol*; Annuaire des minéraux du Canada, 1994.
- XXXXX.
- Bavoux, C.; Bonnard, N.; Jargot, D.; Pilière, F.; Serre, P. *Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS*; 2007.
- Saber-Samandari, S.; Saber-Samandari, S.; Heydaripour, S.; Abdouss, M. *J. Environ. Manage.* **2016**, 166, 457. doi:10.1016/j.jenvman.2015.10.045.
- Méring, J.; Pédro, G. *Bull. Groupe Fr. Argiles* **1969**, 21, 1. doi:10.3406/argil.1969.1105.
- Luckham, P. F.; Rossi, S. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1999**, 82, 43. doi:10.1016/S0001-8686(99)00005-6.
- Tunç, S.; Duman, O. *Appl. Clay Sci.* **2010**, 48, 414. doi:10.1016/j.clay.2010.01.016.
- Ouahes, R. *Eléments de radiocristallographie*; Edition Publisud, France, 1990.
- Jozja, N.; Baillif, P.; Touray, J. S.; Pons, C. H.; Muller, F.; Burgevin, C. *C. R. Geosci.* **2003**, 335, 729. doi:10.1016/S1631-0713(03)00129-9.
- Güngör, N.; Karaođlan, S. *Mater. Lett.* **2001**, 48, 168. doi:10.1016/S0167-577X(00)00298-6.
- Manceau, M.; Schlegel, M.; Chateigner, D.; Lanson, B.; Bartoli, C.; Gates, W. P. In *Synchrotron Methods in Clay Science*; CMS Workshop Lectures, Vol. 9; Clay Minerals Society: Aurora, Colo. p. 69.
- Cases, J. M.; Villiéras, F.; Michot, L. C. *R. Acad. Sci., Ser. IIA: Sci. Terre Planètes* **2000**, 331, 763. doi:10.1016/S1251-8050(00)01495-6.

- (16) Méring, J. In *Encyclopedia of Soil Science*; Springer-Verlag: New York, 1975; pp. 97–119.
- (17) Boufatif, M.; Ait-Amar, H.; McWhinnie, W. R. *Desalination* **2007**, *206*, 394. doi:10.1016/j.desal.2006.04.060.
- (18) Tahir, S. S.; Rauf, N. *Chemosphere* **2006**, *63*, 1842. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.10.033.
- (20) Bellamy, L. J. *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*; Chapman and Hall: London, 1975; p. 111.
- (21) Zhang, Y.; Wang, D.; Liu, B.; Gao, X.; Xu, W.; Liang, P.; Xu, Y. *Am. J. Anal. Chem.* **2013**, *4*, 48. doi:10.4236/ajac.2013.47A007.
- (22) Rémy, J. C.; Orsini, L. *Sci. Sol* **1976**, *4*, 269.
- (23) Ma, C.; Eggleton, R. A. *Clay Clay Miner.* **1999**, *47*, 174. doi:10.1346/CCMN.1999.0470207.
- (24) Schlegel, M. Doctoral thesis, Université de Grenoble I, France, 2000.
- (25) Lagergren, S. K. *Sven. Vetenskapsakad. Handl.* **1898**, *24*, 1.
- (26) Ho, Y. S.; McKay, G. *Water Res.* **1999**, *33*, 578. doi:10.1016/S0043-1354(98)00207-3.
- (27) Ho, Y. S.; McKay, G. *Process Saf. Environ. Prot.* **1999**, *77*, 165. doi:10.1205/095758299529983.
- (28) Ho, Y. S.; Ng, J. C. Y.; McKay, G. *Sep. Sci. Technol.* **2001**, *36*, 241. doi:10.1081/SS-100001077.
- (29) Serpaud, B.; Al-Shukry, M.; Casteigneau, M.; Matejka, G. *Rev. Sci. Eau* **1994**, *7*, 343.
- (30) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309. doi:10.1021/ja01269a023.
- (31) Tien, C. *Adsorption Calculations and Modeling*; Butterworth-Heinemann, 1994. doi:10.1016/C2009-0-26911-X.
- (32) Langmuir, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361. doi:10.1021/ja02242a004.
- (33) Freundlich, H.; Heller, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 2228. doi:10.1021/ja01877a071.
- (34) Monarrez, I. M. Doctoral thesis, Institut national agronomique Paris-Grignon, 2004.
- (35) Bouziane, N. M.Sc. thesis, Université mentouri de constantine, Algérie, 2007.
- (38) Rahal, F. M.Sc. thesis, Université d'U.S.T.H.B d'Alger, Algérie, 1983.
- (40) Slejko, F. L.; Dekker, M. *Adsorption Technology: A Step By Step Approach to Process Evaluation and Application*; Marcel Dekker: New York, 1985.
- (41) Rorrer, G. L.; Hsein, T. Y.; Way, J. D. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, *32*, 2170. doi:10.1021/ie00021a042.
- (42) Edeline, F. *L'épuration physico-chimique des eaux : théorie et technologie*; Liège Cebedoc Paris Lavoisier Tec & Doc, 1992.
- (43) Rytwo, G.; Ruiz-Hitzky, E. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2003**, *71*, 751. doi:10.1023/A:1023309806214.
- (44) Krishna, B. S.; Murty, D. S. R.; Jai Prakash, B. S. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *229*, 230. doi:10.1006/jcis.2000.7015.
- (45) Ofomaja, A. E.; Ho, Y. S. *Dyes Pigm.* **2007**, *74*, 60. doi:10.1016/j.dyepig.2006.01.014.
- (46) Barrow, G. M. *Physical Chemistry*, 6th ed.; McGraw-Hill, 1996.
- (47) Poirier, E. M.Sc. thesis, L'Université du Québec à Trois-Rivières, 2000.

ملخص

الأعمال المنجزة في هذه الأطروحة تكمن في تجريب ثلاثة أنواع من الصلصال: بنتونيت مغنية، بنتونيت سليلوز و صلصال جبل دباغ عين بربار، و هذا لإزالة ثلاثة أصباغ حمضية: غوبينول، غوبينول، اغيونيل، ديسيس و غودازين التي تكون غالبا حاضرة في نفايات صناعة النسيج بتلمسان. تم اختيار البنتونيت كمادة طينية لها قدرة عالية في تثبيت الأصباغ المستخدمة. هذه الكماوية. هذه بتغيرات في هيكل البنتونيت، تحسن في قدرات تثبيت البنتونيت فيما يخص البنتونيت المعالجة ب ليلو.

أختتم هذا العمل بتطبيق مختلف البنتونيت في تثبيت نفايات صناعة النسيج و أظهرت النتائج القيمة العملية لاستخدام الطين في مجال تنقية المياه الملوثة بالأصباغ. الكماوية. الكلمات المفتاحية: التثبيت، الطين، البنتونيت، الأصباغ الحمضية، الكماوية الحركية، التوازن.

Résumé

Les travaux réalisés dans cette thèse ont pour but de tester deux argiles : la bentonite de Maghnia, l'argile de Djabel Debbagh de Ain Berbar ainsi une bentonite modifiée par la cellulose en vue d'éliminer trois colorants acides : le Jaune Rubinol, le Jaune Irionyl, le Rouge Ipersol et deux pesticides Décis et Rodazine qui sont souvent rencontrés dans les effluents de l'industrie textile de Tlemcen. La bentonite-cellulose est sélectionnée comme le matériau argileux qui présente une capacité élevée pour l'adsorption des adsorbats utilisés. Ce travail est clôturé par l'application des différentes bentonites pour une adsorption des rejets résiduels de l'industrie textile, les résultats obtenus ont montré l'intérêt pratique de l'utilisation des argiles dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les colorants.

Mots clés : adsorption, argile, bentonite, colorants acide, pesticides, cinétique, équilibre

Abstract

The work carried out in this thesis aims to test two clays: Maghnia bentonite, Djabel Debbagh clay from Ain Berbar and a cellulose modified bentonite to eliminate three acid dyes: Yellow Rubinol, Yellow Irionyl, Ipersol Red and two Decis and Rodazine pesticides that are often found in Tlemcen textile effluents. Bentonite-cellulose is selected as the clay material which has a high capacity for the adsorption of the adsorbates used. This work is closed by the application of the different bentonites for an adsorption of the residual waste of the textile industry, the results obtained showed the practical interest of the use of the clays in the field of the depollution of waters contaminated by the dyes.

Key words: adsorption, clay, bentonite, acid dyes, pesticides, kinetics, equilibrium