

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

UNIVERSITE DJILLALI LIABES DE SIDI BEL ABBES



**FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE**

THESE

Pour l'obtention du grade de

Docteur en Sciences

Spécialité: Chimie de L'environnement

Présentée par

OUADJENIA Fatima épouse MAROUF

**CINETIQUE ET MODELISATION DE LA CAPTURE DU
DIOXYDE
DE CARBONE ET ADSORPTION DE METAUX LOURDS ET
DE COLORANTS PAR LA VASE DE CHORFA**

Soutenue le 16/02/2015 devant le jury constitué de :

A. BENGHALEM	Professeur	Président	Université de Sidi Bel Abbès
S. TALEB	Professeur	Examinatrice	Université de Sidi Bel Abbès
S. KACHA	Professeur	Examineur	Université de Sidi Bel Abbès
A. BENYOUCEF	Professeur	Examineur	Université de Mascara
M. GELAMALLAH	MC-A	Examineur	Université de Mascara
A. YAHIAOUI	Professeur	Directeur de Thèse	Université de Mascara

Année Universitaire 2014/2015

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué en grande partie aux laboratoires de chimie de l'université de Mascara, laboratoire GET en France et laboratoire des matériaux appliqués à l'environnement (LMAE), dirigé par Dr. M. GHELAMELLAH, Maître de Conférences A à l'Université de Mascara, à qui j'exprime mes vifs remerciements d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je tiens à exprimer en premier ma profonde gratitude à Mr. A. YAHIAOUI, Professeur à l'Université de Mascara qui a dirigé cette thèse toutes ces années.

Je suis infiniment reconnaissante à Mr. A. BELGHALEM, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbes, pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté de présider le jury, en dépit de ses nombreuses occupations.

Je suis également très reconnaissante à Madame S. TALEB, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbes, pour m'avoir honoré de sa présence en acceptant d'être rapporteur de ce travail.

Je remercie profondément Mr. S. KACHA, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbes, d'avoir aimablement accepté de faire partie du jury autant qu'examineur.

Ma profonde gratitude s'adresse à Mr. A. BENYOUCEF, Professeur à l'université de Mascara, d'avoir gentiment accepté d'examiner ce travail.

Je tiens très sincèrement à remercier mon mari, Dr. R. MAROUF, Maître de conférences A à l'Université de Mascara, pour son suivi, ses encouragements incessants, et les précieux conseils apportés tout au long de ces années de recherche.

J'adresse également mes vifs remerciements à Mr. J. SCHOTT, Directeur de Recherches au CNRS, Laboratoire Géosciences Environnement Toulouse (GET, Université Paul Sabatier, Toulouse, France), d'avoir m'aider à faire toutes les analyses de caractérisation au sein de son laboratoire.

Je souhaiterais également exprimer mes sincères remerciements à Mr. A. BENGUEDDACH, Professeur à l'université d'Oran, qui n'a pas ménagé ses efforts pour réaliser l'analyse de BET par CO₂, la partie d'adsorption de dioxyde de carbone par la vase. Enfin, je remercie toute personne qui, de près ou de loin a contribué au bon déroulement et à la réalisation de cette thèse.

SOMMAIRE

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I	5
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
CHAPITRE II	
CARACTERISATION STRUCTURALE ET TEXTURALE DES MATERIAUX (VASE CHORFA- ARGILE ZAHANA)	66
CHAPITRE III	90
ADSORPTION DES METAUX LOURDS PAR LA VASE	
CHAPITRE IV	115
ADSORPTION DES COLORANTS PAR LA VASE ET L'ARGILE	
CHAPITRE V	163
MODELISATION D'ADSORPTION DE DIOXYDE DE CARBONE PAR LA VASE	
CONCLUSION GENERALE	199

Tableau I.1. Classification granulométrique des sédiments	6
ANNEXE	
Tableau I.2. Classe des sédiments	7

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.3. Taux d'envasement (2002)	9
Tableau I.4. Capacités de certains barrages Algériens en l'an 2010	10
Tableau I.5. Caractéristiques techniques du barrage CHORFA	14
Tableau I.6. Surface spécifique et CEC de quelques minéraux argileux	18
Tableau I.7. Principales propriétés physico-chimiques du cuivre	22
Tableau I.8. Principales propriétés physico-chimiques du chrome	23
Tableau I.9. Principales propriétés physico-chimiques du cadmium	25
Tableau I.10. Principaux groupes chromophores et auxochromes	27
Tableau I.11. Procédés de traitement des colorants.	36
Tableau II.1. Composition chimique de la vase exprimée en pourcentage massique.	66
Tableau II.2. Analyse chimique de quelques barrages Algériens.	67
Tableau II.3. Aire spécifique selon les méthodes de Langmuir et de BET	77
Tableau II.4. Volumes poreux selon Gurvitch, De Boer et surface externe	72
Tableau II.5. Composition chimique de l'argile brute	81
Tableau II.6. Pics caractéristiques de l'argile brute par DRX.	82
Tableau II.7. Caractéristiques surfaciques de l'argile brute selon BET	86
Tableau III.1. Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir	95
Tableau III.2. Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich	96
Tableau III.3. Paramètres de linéarisation du modèle de D-R	97
Tableau III.4. Paramètres ajustés estimés par régression non-linéaire	98
Tableau III.5. Constantes des modèles cinétiques d'adsorption du cadmium	101
Tableau III.6. Constantes des modèles cinétiques de diffusion d'adsorption du Cd	103
Tableau III.7. Paramètres de linéarisation de l'équation de distribution	105
Tableau III.8. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du cadmium par la vase	106
Tableau III.9. Paramètres de régression linéaire des modèles	109
Tableau III.10. Paramètres ajustés estimés par régression non-linéaire	110
Tableau IV.1. Caractéristiques du vert de malachite.	117
Tableau IV.2. Caractéristiques du rouge de méthyle	119
Tableau IV.3. Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich	126
Tableau IV.4. Paramètres de linéarisation du modèle de D-R	128
Tableau IV.5. Constantes de linéarisation de la cinétique d'adsorption du VM 1 ^{er} ordre	130
Tableau IV.6. Constantes de modèles cinétique d'adsorption du VM 2 ^{eme} ordre	131
Tableau IV.7. Constantes du modèle cinétique intra-particule	132

Tableau IV.8. Paramètres de linéarisation de l'équation de distribution pour l'adsorption du VM par la V-brute	134
Tableau IV.9. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du VM sur la V-brute	135
Tableau IV.10. Paramètres de linéarisation de l'équation de distribution pour l'adsorption du VM sur la V-600	135
Tableau IV.11. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du VM sur la V-600	136
Tableau IV.12. Paramètres de linéarisation de l'équation de distribution pour l'adsorption du VM sur la V-800	137
Tableau IV.13. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du VM sur la V-800	138
Tableau IV.14. Paramètres de linéarisation de l'équation de distribution pour l'adsorption du VM sur la V-1000	138
Tableau IV.15. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du VM sur la V-1000	139
Tableau IV.16. Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir	145
Tableau IV.17. Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich	146
Tableau IV.18. Paramètres de linéarisation du modèle D-R	147/
Tableau IV.19. Constantes de linéarisation de la cinétique d'adsorption du RM 1 ^{er} ordre	148
Tableau IV.20. Constantes de linéarisation de la cinétique d'adsorption du RM 2 ^{er} ordre	149
Tableau IV.21. Constantes des modèles cinétiques de diffusion d'adsorption de RM	152
Tableau IV.22. Paramètres de linéarisation de l'équation de distribution pour l'adsorption de RM sur la vase et l'argile	154
Tableau IV.23. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de RM par la vase.	155
Tableau IV.24. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de RM sur l'argile	155
Tableau IV.25. Composition chimique des adsorbants	156
Tableau IV.26. Propriétés physiques des deux adsorbants	157
Tableau IV.27. Récapitulation des résultats d'adsorption de RM par la vase et l'argile	158
Tableau V.1. Propriétés physico-chimiques de CO ₂	164
Tableau V.2. Les grandes sources fixes mondiales de CO ₂	166
Tableau V.3. La quantité adsorbée de CO ₂ par quelques adsorbants	173
Tableau V.4. Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir	176
Tableau V.5. Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich	177
Tableau V.6. Paramètres de linéarisation du modèle de Hill de Boer	179
Tableau V.7. Paramètres de linéarisation du modèle de Sips	180

Tableau V.8. Paramètres de linéarisation de l'équation de BET	182
Tableau V.9. Aire spécifique selon les méthodes de Langmuir et de BET	182
Tableau V.10. Paramètres de linéarisation de l'équation de DR	184
Tableau V.11. Paramètres de linéarisation de l'équation t-méthode	186
Tableau V.12. Paramètres de diffusion de CO ₂ sur la vase à T° ambiante	190

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Photographie du barrage CHORFA	14
Figure I.2. Structure des minéraux argileux	17
Figure I.3. Colorant azoïque	24
Figure I.4. Colorant anthraquinoniques	24
Figure I.5. Colorant indigoïdes	25
Figure I.6. Colorant xanthènes	25
Figure I.7. Colorant anthocyanines	25
Figure I.8. Colorant triphénylméthanes	26
Figure I.9. Colorant phtalocyanines	26
Figure I.10. Colorant nitrés et nitrosés	27
Figure I.11. Colorant à mordant	27
Figure I.12. Colorant directs	28
Figure I.13. Phénomène d'adsorption	37
Figure I.14. Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un adsorbant	38
Figure I.15. Classification des isothermes selon Giles et al	39
Figure II.1. Courbes ATG et ATD de la vase du Chorfa	62
Figure II.2. Spectre DRX de la vase brute.	63
Figure II.3. Spectre DRX de la V600	63
Figure II.4. Spectre DRX de la V800	64
Figure II.5. Spectre DRX de la V1000	64
Figure II.6. Spectre Infrarouge de la vase brute	66
Figure II.7. Spectre Infrarouge de la vase traitée à 600°C	67
Figure II.8. Spectre Infrarouge de la vase traitée à 800°C	67

Figure II.9. Spectre Infrarouge de la vase traitée à 1000°C	68
Figure II.10. Clichés MEB de la vase brute	69
Figure II.11. Détermination du point de charge nulle du la vase brute	74
Figure II.12. L'évolution de la conductivité en fonction du volume de MgSO ₄	75
Figure II.13. Diffractogramme de l'argile d brute	78
Figure II.14. Spectre Infrarouge de l'argile brute	79
Figure II.15. Clichés MEB de l'argile brute de Zahana	80
Figure II.16. L'évolution du pH final en fonction du pH initial	82
Figure II.17. L'évolution de la conductivité en fonction du volume de MgSO ₄	83
Figure III.1. Effet de pH sur la quantité adsorbée de Cd(II) par la vase	92
Figure III.2. Effet du temps de contact sur la quantité adsorbée du Cd(II) par la vase.	93
Figure III.3. Isothermes d'adsorption de Cd(II) par la vase brute à la T° ambiante	94
Figure III.4. Isothermes d'adsorption de Cd(II) par la vase brute à 30, 40 et 50°C	94
Figure III.5. Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre du cadmium	103
Figure III.6. Cinétique d'adsorption du pseudo seconde ordre du cadmium.	104
Figure III.7. Cinétique d'adsorption par le modèle d'Elovich.	105
Figure III.8. Modèle cinétique de la diffusion intra-particule du cadmium	108
Figure III.9. Modèle cinétique de la diffusion dans le film liquide	109
Figure III.10. Courbes de linéarisation de la constante de distribution en fonction de T	112
Figure III.11. Isothermes d'adsorption de Cu et de Cr par la vase brute à T ambiante	114
Figure IV.1. Structure chimique du vert malachite	126
Figure IV.2. Structure chimique du rouge de méthyle	128
Figure IV.3. Influence de pH sur l'adsorption de vert malachite sur la vase brute	130
Figure. IV.4. Influence du temps de contact sur l'adsorption du VM par la vase	131
Figure IV.5. Isotherme d'adsorption du VM sur la vase brute. (T ambiante)	132
Figure IV.6. Isothermes d'adsorption du VM sur la vase calcinée. (T ambiante)	132
Figure IV.7. Isothermes d'adsorption du vert malachite sur la vase brute	133
Figure IV.8. Isothermes d'adsorption du vert malachite sur la vase calcinée à 600°C	134
Figure IV.9. Isothermes d'adsorption du vert malachite sur la vase calcinée à 800°C.	134
Figure IV.10. Isothermes d'adsorption du vert malachite sur la vase calcinée à 1000°C	134
Figure IV.11. Cinétique d'adsorption 2 ^{ème} ordre du VM par la vase brute et V-600	141
Figure IV.12. Modèle cinétique de la diffusion intra-particule de VM par la vase brute et V 600	142

Figure IV. 13. Les courbes de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température pour la vase brute	146
Figure IV.14. Les courbes de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température pour la V-600	147
Figure IV.15. Les courbes de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température pour la V-800.	149
Figure IV.16. Les courbes de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température pour la V-1000	150
Figure IV.17. Evolution de la quantité adsorbée du rouge de méthyle en fonction du pH.	152
Figure IV.18. Effet de temps de contact sur l'adsorption de RM par la vase et l'argile	153
Figure IV.19. Isotherme d'adsorption du RM par la vase et argile Zahana à T ambiante	154
Figure IV.20. Isotherme d'adsorption du rouge de méthyle par la vase aux températures 30, 40 et 50°C	155
Figure IV.21. Isotherme d'adsorption du rouge de Méthyle par l'argile Zahana aux températures 30, 40 et 50°C	155
Figure IV.22. Cinétique d'adsorption du pseudo 1 ^{er} ordre du RM par la vase et l'argile	159
Figure IV.23. Cinétique d'adsorption du pseudo 2 ^{ème} ordre du RM par la vase et l'argile	160
Figure IV.24. Modèle cinétique de diffusion intra-particule de RM par la vase et l'argile	161
Figure IV.25. Modèle cinétique de la diffusion intra-particule (2 ^{ème} partie linéaire)	162
Figure IV.26. Modèle cinétique de la diffusion dans le film liquide	163
Figure IV.27. Les courbes de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température pour RM-V	165
Figure IV.28. Les courbes de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température pour RM-AZ.	165
Figure V.1. Diagramme de phase du CO ₂ à l'état pur	179
Figure V.2. Etapes de séquestration : captage, transport et stockage du CO ₂	182
Figure V.3. Classification des isothermes d'adsorption selon IUPAC	184
Figure V.4. Schéma d'appareil expérimental utilisé pour l'adsorption du CO ₂	187
Figure V.5. Isotherme d'adsorption du CO ₂ par la vase	187
Figure V.6. Isotherme d'adsorption de CO ₂ par la vase: a) Langmuir et b) Freundlich	192
Figure V.7. Isotherme d'adsorption de CO ₂ par la vase décrit par Hill de Boer	193
Figure V.8. Isothermes d'adsorption du dioxyde de carbone sur la vase: modèle de Sips	195
Figure V.9. Représentation de l'équation de Dubinin–Radushkevich de l'isotherme	199

d'adsorption de CO₂ par la vase

Figure V.10. Variation du volume de CO ₂ adsorbé en fonction de l'épaisseur moyenne de la couche des molécules adsorbées	201
Figure V.11. Cinétique d'adsorption de CO ₂ par la vase	204
Figure V.12. Variation de l'énergie libre d'adsorption de CO ₂ à 295 K	207

INTRODUCTION GENERALE

L'urbanisation et l'essor économique contribuent à l'amélioration des conditions de vie de l'individu, mais s'accompagnent d'une pollution de diverses natures nécessitant des mesures appropriées pour la neutraliser. Citons, la pollution des cours d'eau, de l'atmosphère et du sol. Elle est issue d'une diffusion des contaminants organiques et inorganiques lesquels peuvent nuire à la santé et le devenir de l'être vivant.

Le secteur de l'eau demeure caractérisé par l'acuité de certains problèmes notamment la dégradation qualitative et quantitative des ressources en eau, auxquels s'ajoutent ceux causés par les conditions climatiques et la prolifération des foyers de pollution. L'eau devient ainsi un vecteur de pollution.

L'importance de plus en plus grande qu'on attache aujourd'hui à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux ne cesse de croître et les différentes instances internationales chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus strictes.

Parmi les problèmes qui menacent les ressources en eau, est le transport des sédiments et leur dépôt dans les bassins hydrique. La capacité de stockage d'eau dans les barrages est progressivement réduite au fur et à mesure que les sédiments se déposent au fond des retenues, et encore l'enlèvement de ces boues est une opération délicate et difficile.

Entre les moyens de lutte contre ce phénomène, utilisés en Algérie, est l'opération de dragage, qui s'est avéré une solution sûre, à part les difficultés de mise en dépôt et le coût.

Les matières solides issues du dragage, s'appellent la vase, sont juste larguées en aval ou stoker dans des énormes digues, causent de nombreux dégâts à l'environnement. Leur valorisation contribue certainement à l'amortissement des coûts liés à l'envasement ainsi qu'à préserver l'environnement.

La vase peut être définie comme étant un sédiment fin, elle contient une phase minérale (sable, argile et carbonates), une phase organique et une phase liquide. Sa

valorisation dans plusieurs domaines tels que l'agriculture, l'industrie et l'artisanat, peut servir de remède au problème de l'envasement.

Parmi les industries qui utilisent l'eau en quantité importante, on trouve l'industrie du tannage et du textile. Les éléments polluants générés qui sont introduits de manière importante dans l'environnement sont de nature organique, tels que, les colorants dans les eaux résiduaires ou de natures inorganiques comme les métaux lourds. Parmi eux sont essentiels pour les organismes vivants tels que le cuivre, le zinc, le cobalt et le fer ou enfin, d'autres éléments qui ne peuvent entraîner que des effets néfastes tels que le mercure, le plomb, le cadmium ou le chrome.

Ces polluants constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine. Ils peuvent causer chez l'homme le cancer, les maladies mutagènes et même, l'altération du système immunitaire. De ce fait, les eaux résiduaires se trouvent fortement concentrées en colorants et en éléments métaux lourds dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement.

Plusieurs travaux ont focalisé sur la récupération des colorants et des métaux issus des rejets industriels. Les procédés utilisés sont la coagulation-floculation [1], précipitation [2], séparation par membrane [3], l'électrocoagulation [4] et l'adsorption sur le charbon [5]. Ces techniques sont révélés efficaces, mais dans la plupart des cas, très onéreux. Donc, l'adsorption reste le procédé le plus utilisé pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques. Ce procédé s'avère très facile à mettre en œuvre et moins coûteux. Les recherches se sont alors orientées vers l'utilisation de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels abondants tels que les argiles [6-8], les déchets agricoles [9], sciures de bois [10], ...

De la pollution des eaux de surface et souterraines à la pollution atmosphérique, il existe un autre problème qui menace notre environnement, et il est devenu un sujet d'actualité, c'est bien les changements climatiques.

Les changements climatiques sont attribués à un certain nombre de molécules gazeuses, appelées gaz à effet de serre (GES), qui par leurs propriétés physiques contribuent au réchauffement de la terre. Parmi eux, le dioxyde de carbone (CO_2) est celui qui présente des proportions importantes dans l'atmosphère, en grande partie due aux activités humaines. En effet, de nos jours, le dioxyde de carbone représente environ 70% des émissions des GES.

La Convention de Rio (1992) et le Protocole de Kyoto (1997) expriment la prise de conscience et l'engagement des institutions internationales et des gouvernements à prendre en

charge cette problématique. Rappelons qu'à Kyoto, l'Union Européenne s'est engagée à réduire de 8% les émissions de dioxyde de carbone entre 2008 et 2012. Par conséquent, des réglementations de plus en plus strictes des émissions de dioxyde de carbone dans les secteurs industriels ont été mises en place et la recherche de techniques plus efficaces visant à réduire au maximum les émissions de ce gaz dans l'atmosphère s'est avérée importante.

L'amélioration des procédés de réduction des émissions passe par la recherche d'adsorbants qui présentent de grandes capacités d'adsorption, une forte sélectivité du CO₂ en présence d'impuretés et une bonne stabilité dans les procédés d'adsorption / désorption.

L'étude présentée dans ce manuscrit, réalisée au Laboratoire des matériaux appliqué à l'environnement (LMAE), en collaboration avec le Laboratoire Géosciences Environnement Toulouse (GET, Université Paul Sabatier, Toulouse, France), est consacrée à la caractérisation et aux applications de la vase issue de barrage de Chorfa (Sig, Mascara), brute et traitée thermiquement. La vase utilisée comme adsorbant afin de récupérer les métaux lourds (le cadmium, le cuivre et le chrome) en phase aqueuse, ainsi que deux colorants : le vert de malachite et le rouge de méthyle. À titre de comparaison avec la vase, nous avons testé l'argile de Zahana pour éliminer le rouge de méthyle. La vase sera appliquée également en phase gazeuse dans le but de capter le dioxyde de carbone à pression atmosphérique et à température ambiante.

La présente thèse est structurée en cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique. Il est subdivisé en trois parties, la première donne un aperçu sur la vase et les argiles. La seconde est réservée à aux notions sur les métaux lourds, leurs propriétés physicochimiques et les différents procédés d'éliminations ce type de polluants Des généralités sur les colorants synthétiques, leurs caractéristiques et les procédés de leurs récupération font l'objet dans ce chapitre.

Le second chapitre a pour objectif de discuter les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation des matériaux minéraux (vase et argile de Zahana) : diffraction des rayons X (DRX), analyses thermiques (ATD/ATG), spectroscopie infrarouge et microscopie électronique à balayage (MEB). L'approche utilisée pour caractériser la texture poreuse des matériaux repose sur l'analyse des isothermes d'adsorption d'azote, à 77 K. A travers cette analyse (BET), l'aire spécifique, le volume poreux, l'aire de la surface externe ont été déterminés.

Le troisième chapitre portera sur l'adsorption des métaux lourds par la vase brute. Les résultats d'influence de certains paramètres comme le temps de contact et le pH sur

l'adsorption de cadmium, de cuivre et de chrome par la vase, seront exposés. Les isothermes, les modèles d'adsorption tels que Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R), Langmuir-Freundlich et Redlich-Petersen suivie d'une étude cinétique et thermodynamique y sont également présentées.

Le quatrième chapitre présente les résultats et les discussions concernant la récupération de deux colorants appartiennent à deux familles différentes, à savoir le vert de malachite (colorant cationique) et le rouge de méthyle (colorant anionique). Pour l'étude cinétique nous avons utilisé plusieurs équations telles que le pseudo-premier ordre, le pseudo-second ordre et la diffusion, l'étude thermodynamique est également détaillée dans ce chapitre. En dernier lieu, une étude comparative a été établie entre la vase et l'argile de Zahana pour l'adsorption du rouge de méthyle.

Le cinquième chapitre traite la capture de dioxyde de carbone (CO₂) par la vase. L'adsorption est réalisée à pression atmosphérique et à température ambiante. Une attention particulière sera portée sur la modélisation des isothermes d'adsorption en phase gazeuse en appliquant plusieurs modèles tels que Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Sips et Hill de Boer. Le mécanisme de diffusion de dioxyde de carbone dans la vase a été aussi étudié.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] E. Assaad, Etude du processus de coagulation-floculation du système montmorillonite-chitosane dans l'élimination de métaux de transition, Mémoire maîtrise en chimie, Université du Québec, Montréal, 2006.
- [2] M. M. Matlock, B.S. Howerton, D. A. Atwood, J. Hazard. Mater. 84 (2001) 73.
- [3] R. Molinari, S. Gallo, P. Argurio, Water Res. 38 (2004) 593.
- [4] Z. Zaroual, H. Chaair, A.H. Essadki, K. El Ass, M. Azzi, J. Chem. Eng. 148 (2009) 488.
- [5] J. P. Chen, S. Wu, Langmuir 20 (2004) 2233.
- [6] A. Chakir, J. Bessiere, K.E.L. Kacemi, B. Marouf, J. Hazard. Mater. 95 (2002) 29.
- [7] M.Q. Jiang, X.Y. Jin, X.Q. Lu, Z.L. Chen, Desalination. 252 (2010) 33.
- [8] S.I. Abu-Eishah, Applied Clay Science 42 (2008) 201.
- [9] C. Astier, Adsorption des éléments traces métalliques par les écorces forestières, un coproduit de la filière bois, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, 2010.

[10] B. Yu, Y. Zhang, A. Shukla, S. Shyam, L. Kenneth, J. Hazard. Mater. B80 (2000) 33.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

La synthèse bibliographique présentée dans ce chapitre est divisée en quatre parties. La première partie est consacrée aux généralités sur la vase et les argiles. La deuxième partie représente les propriétés et les dangers des métaux lourds. La troisième est réservée aux colorants synthétiques, leurs propriétés physicochimiques, leurs impacts environnementaux ainsi que les différents procédés de traitements des rejets contenant des colorants. La dernière expose des généralités sur le phénomène d'adsorption.

Partie I

VASE ET ARGILES

I.1.1 GENERALITES SUR LES SEDIMENTS

I.1.1.1 Définition des sédiments

Les sédiments sont des particules fines (argiles, limons) ou grossières (sables), déplacées et transportées grâce aux actions climatiques et humaines. Dans le dictionnaire de géologie [1], les sédiments sont définis comme "un ensemble constitué par la réunion de particules plus ou moins grosses ou de matières précipitées ayant, séparément, subi un certain transport". Ces particules proviennent de l'érosion éolienne des sols et l'érosion alluviale des bassins versants, transportés lors de l'écoulement des eaux ou remis en suspension et déposés dès que le débit du cours d'eau faiblit [2].

I.1.1.2 Composition chimique et minéralogique

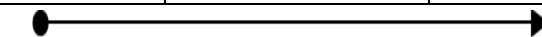
Les éléments chimiques des roches sédimentaires proviennent de la lithosphère continentale et de l'atmosphère; les êtres vivants de la biosphère peuvent intervenir comme intermédiaires en concentrant ou libérant certains éléments (oxygène, CO₂, calcium...). Il s'agit essentiellement d'éléments légers avec prédominance du silicium, calcium, oxygène, dioxyde de carbone. Les combinaisons minéralogiques consistent surtout en silicates et carbonates [3].

I.1.1.3 Classification granulométrique

La distribution granulométrique d'un sédiment constitue son empreinte physique. Elle caractérise la taille des particules constituant la phase solide du matériau [2]. Il existe plusieurs nomenclatures qui varient avec les auteurs et les pays. Les différentes classes de sédiments interviennent rarement seules. Le tableau I.1 donne la plus simple classification granulométrique d'un sédiment.

Tableau I.1. Classification granulométrique des sédiments.

Cailloux	Graviers	Sables	Limons	Argiles
$d > 20 \text{ mm}$	$2 \text{ mm} < d < 20 \text{ mm}$	$63 \mu\text{m} < d < 2 \text{ mm}$	$2 \mu\text{m} < d < 63 \mu\text{m}$	$d < 2 \mu\text{m}$



Vases

La fraction fine, relative aux particules inférieures à 63 μm , est la fraction caractéristique de la vase. Dans cette fraction, sur le plan granulométrique, on trouve les limons et les argiles. Dans toute étude géotechnique, les argiles sont considérées comme des éléments influençant le comportement d'un sol, par le caractère plastique et les échanges cationiques avec le milieu [4]. En effet, les particules argileuses sont majoritairement chargées négativement et vont capter les cations du milieu. Selon les dispositions et les liaisons entre les feuillets d'argile, les ions peuvent s'insérer plus ou moins facilement. L'intensité de la fixation entre les cations et les feuillets dépend de la valence des cations et de l'état d'hydratation du milieu [5].

Les différentes classes de sédiments interviennent rarement seules. Le pourcentage de chaque classe, représenté dans le tableau I.2, a été défini par Allen [6].

Tableau I.2. Classes des sédiments.

Dénomination	Caractéristiques
Sable	Plus de 80 % d'éléments supérieurs à 50 μm
Sable vaseux	De 20 à 80 % d'éléments supérieurs à 50 μm
Vase	Plus de 80 % d'éléments inférieurs à 50 μm

Ces sédiments dont les déplacements et les dépôts sont engendrés par plusieurs facteurs, aussi bien climatiques qu'humains ont tendance à s'accumuler dans des zones hydro-dynamiquement calmes, comme les barrages et les retenues. Cette accumulation constitue une contrainte pour le comportement de l'ouvrage et aussi sur la gestion de l'exploitation de l'eau.

I.1.1.4 Problématique de l'érosion

Les processus de l'érosion ont des définitions diverses, suivant les auteurs. Nous avons retenu la définition suivant la trilogie « creusement (dégradation et altération des roches), transport et accumulation » [7].

Avec une érosion spécifique annuelle moyenne variant entre 2000 et 4000 t/km^2 , l'Algérie est classée parmi les pays aux sols les plus érodibles du monde. On compte en moyenne annuellement entre 1 et 2 millions de m^3 , le volume de sédiments arraché au bassin et déposé en mer pour les seuls bassins tributaires de la Méditerranée [8]. L'érosion hydrique

pose de graves problèmes sociaux, poussant la population à l'exode rural, suite à la réduction de la surface agricole utile (SAU). Face à de graves pénuries d'eau, à un envasement précoce de plus de 50 % des barrages et à une dégradation croissante de la qualité des eaux, une nouvelle politique de l'eau s'est instaurée. Ces dernières années, en favorisant, techniquement et financièrement, les aménagements des bassins-versants, seul moyen pour freiner le ruissellement et augmenter la capacité de stockage des sols réservoirs (sol et barrages), face aux événements climatiques catastrophiques qu'il est impossible de contrôler [9].

I.1.1.5 Causes et origines de l'envasement

L'un des ennemis pervers des barrages est l'envasement ou ce que les experts appellent « l'ennemi silencieux ». L'envasement des retenues est la conséquence la plus dramatique des phénomènes de l'érosion.

Les sédiments déjà consolidés dans les fonds, nécessiteront plus d'efforts à leur mise en mouvement. Leur remise en suspension est liée au degré de consolidation des couches. Les plus récentes sont les plus érodibles et s'adaptent à des moyens de dévasement relativement peu coûteux. Par contre, les couches inférieures sont caractérisées par une rigidité initiale ne permettant leur mise en mouvement qu'avec des moyens mécaniques performants.

La recherche de solutions nécessite la prise en compte du problème dans son ensemble, c'est-à-dire l'étude des causes du comblement et du comportement des sédiments à l'extérieur de la retenue ainsi que dans la cuvette [10].

I.1.1.6 Sédimentation dans les barrages de l'Afrique du nord

La sédimentation des barrages dans les pays de l'Afrique du nord est très élevée et même spectaculaire. Elle est due directement aux forts taux d'érosion des bassins versants, dont les particules solides sont drainées directement par les cours d'eau et provoqueront à l'entrée des retenues des courants de densité. Cette sédimentation pose d'énormes problèmes à savoir; la réduction de la capacité, l'obturation des organes de vidange, la sécurité de l'ouvrage, la sédimentation des canaux d'irrigation et elle a même un impact sur la qualité de l'eau [11].

Les pays de l'Afrique du nord comme l'Algérie, le Maroc et la Tunisie, détiennent plus de 220 barrages d'une capacité de plus de 20 milliards de m³ (2002). Chaque année, un volume de 120 millions de m³ de vase se dépose dans les réservoirs. Le tableau I.3 représente le taux de sédimentation d'une dizaine de barrages les plus envasés d'Afrique du nord. Il est à

constater, que le taux de sédimentation annuel est évolué à 50.10^6 m^3 uniquement pour les dix barrages sur les 220. Ce qui représente 40% de l'envasement annuel du nombre total. Cependant, le barrage Mohamed V (Maroc) est le premier barrage de l'Afrique du nord, à recevoir annuellement un volume de vase égal à $11,6.10^6 \text{ m}^3$. Les quatre barrages marocains Mohamed V, Eddahabi, El MAssira, et Ben El Ouidane reçoivent annuellement une quantité de vase de 30.10^6 m^3 , l'équivalent de ce que les 114 barrages algériens reçoivent annuellement [11].

Tableau I.3. Taux d'envasement (2002).

Barrage	Année de mise en eau	Capacité 10^6 m^3	Moy.ann. $10^6 \text{ m}^3/\text{an}$	Taux de Sédimentation (%)
Mohamed V (Maroc)	1967	725	11,6	56
Mansour Edahabi (Maroc)	1972	592	4,8	24
El Massira (Maroc)	1979	2724	9	7,5
Bir El Ouidane (Maroc)	1953	1484	4,5	15
Mellegue (Tunisie)	1954	332	5,94	85
Sidi Salem (Tunisie)	1981	555	5,6	21
Ghrib (Algérie)	1939	280	3,2	72
Oued El Fodda (Algérie)	1932	228	2,31	71
Ighil Emda (Algérie)	1953	155	1,33	42
Boughezoul (Algérie)	1934	55	0,66	81

I.1.1.7 Problème de l'envasement en Algérie

L'Algérie figure parmi les contrées les plus dangereusement menacées par l'érosion et l'envasement des retenues. Les retenues algériennes étant essentiellement destinées au stockage et à la régulation de la ressource en eau, sont d'autant plus vulnérables qu'elles sont défavorisées sous le rapport du régime des rivières lié à une pluviosité de fortes intensités et de courtes durées. En général, la durée de vie d'un barrage est estimée à une trentaine d'années [12,13].

➤ Réduction de la capacité de la retenue

En Algérie, le volume moyen par barrage exploité est passé de 23 millions de m³ en 1962 à 20 millions de m³ en 1994. Selon les estimations de l'agence nationale des barrages (ANB), quatorze barrages accusent un taux d'envasement ahurissant, qui a complètement mis hors d'usage leurs équipements hydromécaniques [14].

Cette réduction de la capacité de stockage de l'eau est sans aucun doute la conséquence la plus dramatique de l'envasement: chaque année le fond vaseux évolue et se consolide avec occupation d'un volume considérable de la retenue.

Un cas frappant de sédimentation a été étudié. Durant les mois de juin et juillet 2002, 45000 m³ de vase consolidée ont été enlevés d'un barrage de prise, après avoir mobilisé toutes les infrastructures du périmètre d'irrigation de la Mitidja ouest [15].

Une étude récente a été faite pour l'an 2010, d'où il ressort que certains barrages comme par exemple ceux du Fergoug et des Zardezas finiront par périr si des dispositions radicales ne sont pas prises [16].

Les barrages de Oued El Fodda, Ghrib, Bouhanifia, K'sob et Foug el Gherza ne pourront plus garantir les quantités d'eau potable et d'irrigation nécessaires. La capacité de certains barrages durant l'année 2010 avant et après l'envasement est mentionnée dans le tableau I.4.

Tableau I.4. Capacités de certains barrages Algériens en l'an 2010.

Barrages	Capacité initiale (10⁶ m³)	Quantité de vase (10⁶ m³)
Fergoug (Mascara)	18	31
Zardezas (Skikda)	31	37
Oued El Fodda (Chlef)	228	82
Ghrib (Ain Defla)	280	227
K'sob (M'sila)	11,6	11,1
Foug El Gherza (Biskra)	47	39,5

➤ **Obturation des organes de vidange**

Un autre danger présenté par l'envasement est celui du non fonctionnement des organes de vidange de fond. Le cas du barrage de Foug El Gherza (Biskra) où la vanne de fond a été bloqué de 1982 à 1989.

➤ **Envasement des canaux d'irrigation**

Le dépôt des sédiments dans une retenue de barrage destinée à l'irrigation, pose le problème de comblement du réseau (des canaux) d'irrigation se trouvant à l'aval du barrage. Ces particules fines vont se déposer dans les canaux réduisant leurs sections mouillées et bien sur le débit d'eau véhiculée [16].

I.1.1.8 Moyens de lutte contre l'envasement utilisé en Algérie

Parmi les multiples procédés de lutte expérimentés sur les barrages algériens, à savoir [16]:

- ✓ Le reboisement, la restauration des sols, la plantation de végétation à longues tiges dans les oueds. Il est à noter que les tamaris qui ont poussé à l'amont des barrages de Bouhanifia, de Fergoug et de Chorfa constituent de véritables pièges à sédiments.

- ✓ Réalisation de barrage de décantation :

Il existe un cas en Algérie, c'est le cas du barrage de Boughezoul qui est exploité partiellement comme bassin de décantation du barrage de Ghrib. Ce barrage a permis de retenir depuis sa création environ $35 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ de vase. Il réduit l'envasement de Ghrib de près de 24 %.

- ✓ Surélévation des barrages:

Cette technique a été réalisée sur cinq barrages: Fergoug, Mefiouch, Bakhada, K'sob, Zardézas. La surélévation des barrages permet d'augmenter la capacité de la retenue et donc de compenser la valeur envasée.

- ✓ Chasses dites à l'Espagnole

Cette méthode est efficace quand elle est possible. Elle consiste à vider complètement le barrage au début de l'automne et à le laisser vide, toutes vannes ouvertes, jusqu'aux premières pluies. La première crue enlève sans difficulté les vases de l'année non encore consolidées.

- ✓ Soutirage des courants de densité

Le soutirage des courants de densité a donné des résultats spectaculaires en Algérie. Cette méthode est utilisée aux barrages d'Ighil Emda et Oued El Fodda.

- ✓ Dragage des barrages

Le dragage a été défini comme étant « des terrassements effectués sous l'eau avec des engins flottants au moyen de procédés mécaniques ou par aspiration » [6].

L'extraction et l'évacuation des sédiments sont deux phases importantes d'une opération de dragage. A travers l'expérience algérienne, le dragage s'est avéré bénéfique, jusqu'à maintenant, l'Algérie a procédé un dragage sur quatre barrages: celui de Chorfa, Sig, Fergoug et Hamiz [2,16]. La première expérience de dragage par drague suceuse, acquise en 1986, fût celle du barrage de Fergoug durant la période 1986 à 1989. Cette drague a été utilisée sur plusieurs autres sites avec les mêmes objectifs : la récupération d'une partie des volumes de stockage perdus par envasement.

Ces opérations de dragage de volumes considérables de matières solides à l'état vaseux, n'ayant pas trouvé de réglementation ni de tradition sur le devenir de ces matériaux issus du dragage, ont eu des retombées spectaculaires sur l'environnement.

I.1.2 GENERALITES SUR LA VASE

I.1.2.1 Définition de la vase

Le nom de vase (mot emprunté au Néerlandais) est la désignation d'une large famille de sédiments fins, argileux, plus ou moins organiques, pouvant atteindre des teneurs en eau importantes [2].

Nous allons retenir la définition proposée par Migniot : « Les vases sont des sédiments complexes qui couvrent une gamme étendue de particules inférieures à 40 microns mais peuvent contenir une quantité notable d'éléments sableux » [17].

I.1.2.2 Caractéristiques de la vase

Les vases se caractérisent par leur capacité à flocculer lorsqu'elles sont en suspension, et à se consolider lorsqu'elles sont déposées. En raison de la petite taille des particules élémentaires ou de la faible densité des floccs, le transport des sédiments cohésifs se fait essentiellement en suspension, leur vitesse de déplacement horizontal étant identique à celle de l'eau [18].

Après décantation sur les fonds, les vases seront soumises à un tassement très lent et leur cohésion (rigidité) variera rapidement en fonction de leur teneur en eau passant par tous les aspects physiques: liquide, visqueux et solide [10].

I.1.2.3 Constituants minéralogiques de la vase

Les vases contiennent, généralement, une phase minérale dont la granulométrie s'étend des sables, aux argiles et aux colloïdes, une phase organique et une phase liquide. Elles présentent alors un caractère plastique et compressible.

En termes de composition minéralogique, les vases sont constituées [2] :

- D'une matrice minérale (quartz, feldspaths ou carbonates) ;
- D'argiles, fraction inférieure à 2 μm (kaolinite, illite ou smectite) ;
- D'une fraction organique (débris végétaux, micro-organismes, acides fulviques et humiques)
- D'une quantité d'eau, présente sous différentes formes.

I.1.2.4 Valorisation de la vase

Généralement, les sédiments dragués sont jetés directement dans le cours d'eau à l'aval du barrage ou transportés jusqu'à la zone de dépôt la plus proche sans tenir compte des problèmes d'ordre esthétiques ou autres qui ont un impact écologique. Des agriculteurs utilisateurs d'eau à l'aval risquent de se plaindre de la forte turbidité. Ce cas a été constaté lors du début des opérations de dragage du barrage de Zardezas en 1993 et une solution au devenir de ces rejets s'impose [19].

La valorisation de ces boues dans plusieurs domaines (agricole, industriel et artisanal) peut servir de remède à ce problème et elle aura un objectif économique, écologique et technique. Des études récentes ont mis en évidence les possibilités réelles d'utilisation de la vase de Fergoug et de celle de Bouhanifia comme fertilisant [20].

Dans l'industrie du bâtiment, l'exploitation de la vase comme liant hydraulique vu qu'elle renferme les mêmes minéraux essentiels, offre une voie de valorisation concrète. Pour cela, il faut que la teneur en argile et en calcaire soit suffisante. Les domaines d'application de ces nouveaux produits sont divers puisque les critères mécaniques ne sont pas les seuls recherchés; les performances vis-à-vis de la durabilité offrent de nombreuses possibilités d'investigation [10].

L'exploitation de la vase pour la fabrication des matériaux de construction peut être donc s'avérer utile [21]. Une étude s'est orientée vers l'utilisation de la vase prélevée au niveau des vannes de fond de onze barrages les plus envasés en Algérie pour la fabrication du brique [22, 23]. Un autre travail a été fait pour valoriser la vase issue du barrage de Fergoug en tant que matériau entrant dans la composition des bétons [24, 25].

I.1.2.5

Barrage

Symbole	Désignation	Unités	Valeurs
S	Superficie du bassin versant	Km ²	4190
P	Périmètre du bassin versant	Km	350
H _{max}	Altitude maximale	M	1754
H _{moy}	Altitude moyenne	M	855
H _{min}	Altitude minimale	M	197,4

de

CHORFA

➤ Définition d'un barrage

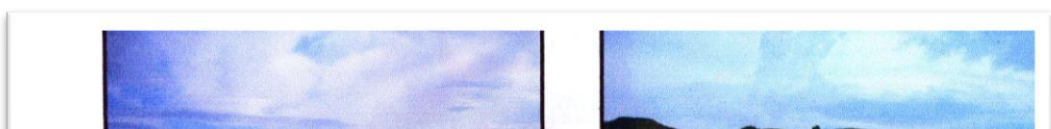
Un barrage est une construction bâtie en travers d'un cours d'eau et qui sert à le retenir. Un barrage fluvial permet l'alimentation de la population en eau potable, la régulation du débit d'une rivière ou d'un fleuve pour faciliter le trafic fluvial, l'irrigation des cultures et la prévention des catastrophes naturelles (crues ou inondations), par la création de lacs artificiels ou de réservoirs [26].

➤ Situation géographique

Le barrage de Chorfa est situé à une 15 de Km au sud de la ville de Sig dans la Wilaya de Mascara au Nord-Ouest de l'Algérie (image ci-dessous), dont les caractéristiques techniques sont indiquées dans le tableau I.5.

Tableau I.5. Caractéristiques techniques du barrage CHORFA.

Le bassin est constitué en grande partie de collines avec peu de végétations, ainsi le transport solide est considérable. Depuis la mise en eau du barrage, le volume de la retenue a été réduit de 83 Mm³ à 70 Mm³ (2004) [26]. Actuellement, le barrage de Chorfa emmagasine 46 millions m³ (2013) destinés surtout pour alimenter les populations de Sig et



de Oggaz en eau potable et l'irrigation des champs d'oliviers qui font la réputation de cette région.

Figure I.1. Photographie du barrage CHORFA.

I.1.3 MINERALOGIE ET PROPRIETES CHIMIQUES DES ARGILES

I.1.3.1 Définition

Le terme argile trouve son origine dans le mot grec **Argilos** dérivé d'**Argos** qui signifie blanc, puis sa traduction en latin : **Argila**. Cette nomination par les anciens est semblait-il due à la couleur du matériau utilisé en céramique [27].

La définition des argiles de Lapparent est toujours valable « il s'agit d'un corps minéral caractérisé spécifiquement par la nature, le nombre et l'arrangement mutuel des atomes dont sa molécule physique se compose » [28].

I.1.3.2 Origine et composition des argiles

Une argile se forme essentiellement à partir de roches et de cendres volcaniques qui se sont transformées au cours de millions d'années. À l'état sec, une argile a une granulométrie très fine, et devient plus ou moins plastique en présence d'eau [29].

La partie colloïdale d'une argile comporte généralement des particules de moins de cinq microns, contenant souvent un peu de silice, du manganèse, du fer, et diverses bases (chaux, magnésie, potasse et soude) [30].

I.1.3.3 Minéralogie et cristalochimie des argiles

Les argiles sont des phyllosilicates dont les feuillets sont constitués de couches d'octaèdres et de couches de tétraèdres reliées par les atomes O et OH mis en commun. Les structures tétraédriques et octaédriques sont représentées dans la figure I.2.

Par ailleurs, il existe des substitutions dans les couches tétraédrique ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$) et/ou octaédrique ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet par des cations compensateurs. Ces éléments s'organisent planairement pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet [31].

L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent) la structure est dénommée *dioctaédrique*. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle *trioctaédrique*.

1.1.3.4 Nomenclature et classification

La classification et la nomenclature des minéraux argileux restent délicates car les espèces microcristallines qui les constituent sont sujettes à des variations de composition dues aux nombreuses possibilités de substitution [29]. La figure I.2 représente les différentes familles des minéraux argileux.

a. Minéraux type 1:1

Ils sont constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique, dont les sites sont occupés par du silicium, accolée à une couche octaédrique duquel les sites sont occupés par l'aluminium. La distance basale est de l'ordre de 7Å . Dans la couche tétraédrique, chaque tétraèdre SiO_4^{4-} est lié aux tétraèdres voisins par trois de ses sommets. Le quatrième sommet assure le lien avec le cation de la couche octaédrique [32].

➤ Kaolinite

La formule structurale théorique de la kaolinite $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ peut être exprimée sous la forme $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La kaolinite se présente sous forme de structures hexagonales constituées par des empilements de feuillets [33].

b. Minéraux type 2:1

Un deuxième mode d'agencement des unités structurales de base consiste à associer une couche octaédrique entre deux couches tétraédrique. Le tiers des oxygènes non engagés sont hydroxylés et se trouvent au centre des cavités hexagonales. Les minéraux de type 2 :1 regroupent différentes séries: micas, vermiculites et smectites.

➤ Groupe des smectites

Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite et la beidellite. La charge élevée de ces argiles est due pour l'essentiel à des substitutions isomorphiques. Cette charge est donc permanente et négative. Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de charge. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée.

➤ **Groupe d'illite**

Dans les illites, la charge provient principalement de substitution dans les couches silicatées (remplacement de Si par Al), donc plus proches de la surface. Des cations (K^+) sont adsorbés dans l'espace interfoliaire afin de compenser le déséquilibre des charges. L'illite est le minéral ubiquiste par excellence (présent dans de nombreuses roches). Ces argiles ont des propriétés d'adsorption d'ions au niveau de la spécificité des sites [34].

c. Minéraux type 2 :1:1

Ces minéraux sont issus de la combinaison de deux couches octaédriques avec deux couches tétraédriques. La charge du feuillet est compensée par une couche interfoliaire d'octaèdre contenant des atomes d'aluminium et/ou de magnésium.

➤ **Groupe des chlorites**

L'espace interfoliaire des chlorites est occupé par un feuillet d'hydroxydes chargé positivement. L'espace basal caractéristique atteint 14Å. Les chlorites sont stables à haute température [35].

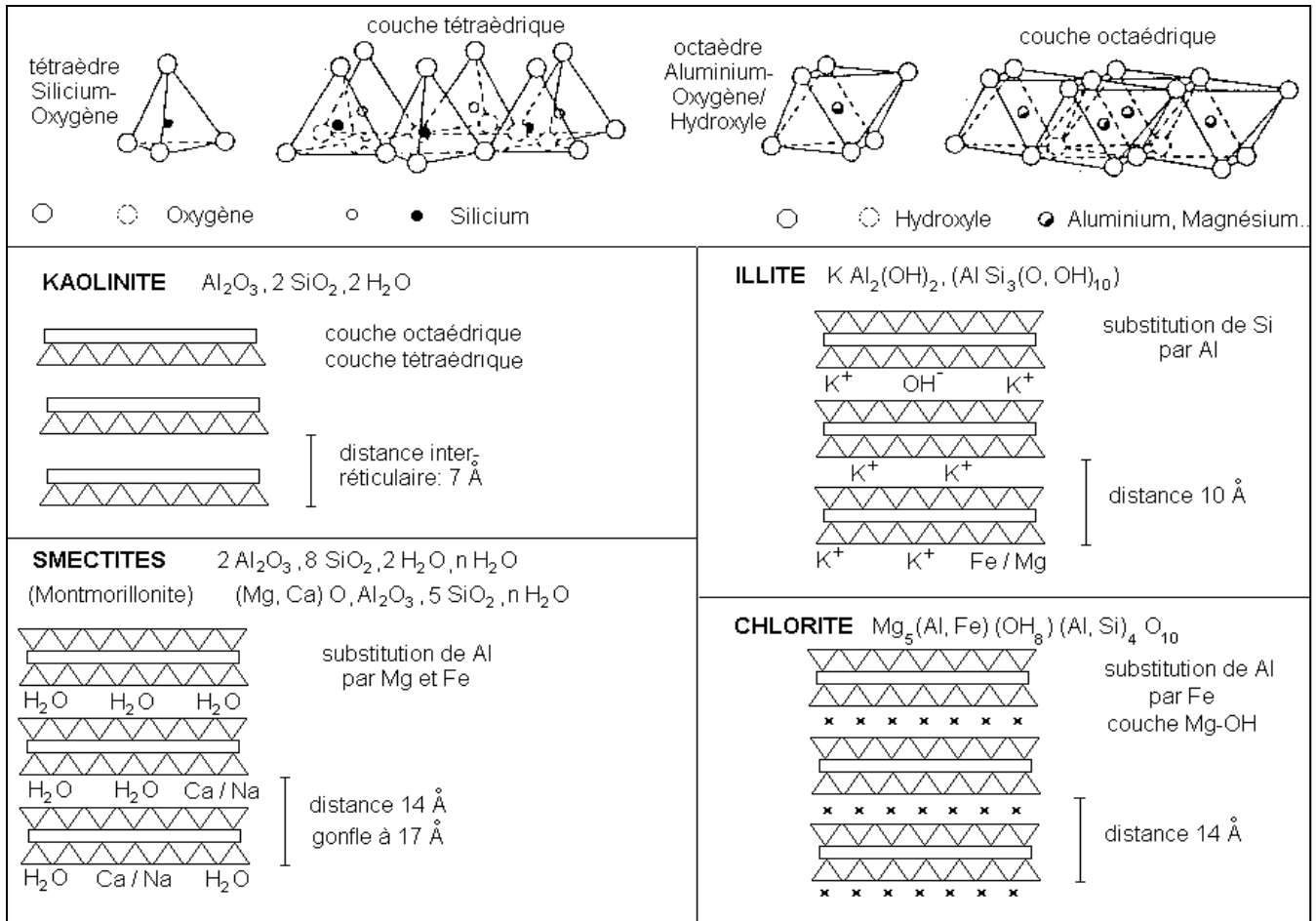


Figure I.2. Structure des minéraux argileux [29].

I.1.3.5 Propriétés des argiles

a. Propriétés colloïdales

Cette propriété est d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosolubles de charges opposées [36].

b. Propriétés de gonflement

Mise en suspension aqueuse, l'argile et plus particulièrement la montmorillonite, fixe une quantité notable d'eau sous différentes formes :

- Eau libre : c'est l'eau qui n'a aucun lien avec l'argile elle s'élimine par évaporation aux conditions atmosphériques normales.
- Eau liée : elle comprend l'eau d'imbibition (eau d'humidité) et l'eau interfeuillet.

Concernant la première, le grain présente une surface chargée électriquement, autour de laquelle s'orientent les dipôles d'eau. Par chauffage, cette eau sera éliminée d'autant plus facilement que sa distance à la surface est grande. Quant la deuxième, elle représente l'eau qui pénètre dans le grain entre chaque feuillet et augmente ainsi la distance réticulaire [37].

c. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) mesure la capacité d'une argile à échanger des cations. Elle mesure la concentration en cations non fixés dans la couche diffuse et dépend de la charge totale (i.e., charge de surface et structurale). La CEC est fonction du pH, elle est généralement donnée pour un pH neutre (7) [31]. Plusieurs méthodes pour déterminer la CEC ont été engendrées. Au début, la détermination du CEC des argiles a été effectuée en saturant l'argile par un cation puis en éliminant l'excès du sel utilisé pour le traitement. Ce cation est échangé par plusieurs cycles d'échange/lavage par un autre cation [38]. Les solutions recueillies sont employées pour la détermination de la quantité du cation remplacé. D'autres méthodes ont été proposées par l'utilisation de surfactants cationiques [39], des ions cobalthéxamine [40], silverthiourea [41], cuivré bis-éthylène diamine [42] ou cuivré triéthylène tétramine [43].

Les valeurs de CEC pour les principales familles argileuses sont reportées dans le tableau 1.6 [44].

Tableau I.6. Surface spécifique et CEC de quelques minéraux argileux.

Minéral	<i>Surface interne</i> (m^2/g)	<i>Surface externe</i> (m^2/g)	<i>Surface totale</i> (m^2/g)	<i>C.E.C.</i> (milliéquiv./100g)
kaolinite	0	10-30	10-30	5-15
illite	20-55	80-120	100-175	10-40
smectites	600-700	80	700-800	80-150
vermiculite	700	40-70	760	100-150
montmorillonite	750-800	80	880	50-150
chlorite	-	100-175	100-175	10-40

Partie II

METEAUX LOURDS

I.2.1 INTRODUCTION

Actuellement un des problèmes environnementaux les plus graves, est la pollution de l'hydrosphère, qui est menacée pour une grande part, par l'activité humaine.

La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et/ou perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines. Elle a pour origines principales, les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques et industriels [45].

Les métaux lourds (mercure, cuivre, cadmium, chrome, etc.) constituent un problème préoccupant lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution des ressources en eau. Non seulement leur toxicité peut être fort dommageable pour le milieu aquatique, mais leur accumulation au fil de la chaîne alimentaire pourrait avoir des effets plus ou moins graves sur la santé [46].

Bien qu'ils soient des oligo-éléments grâce au rôle important qu'ils jouent dans les différents systèmes biologiques, les ions métalliques tels que Mn^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} et Fe^{+2} peuvent engendrer des effets toxiques lorsqu'ils sont présents en grandes quantités. D'autres métaux lourds tels que Cd, Hg, Cr et Pb sont, en revanche, très toxiques même à l'état de traces.

Les trois cations qui ont été étudiés dans ce travail sont le cuivre, le cadmium et le chrome. Ces métaux ont été choisis parce qu'ils sont les éléments les plus abondants dans les effluents des eaux usées.

I.2.2 DEFINITION

Les métaux traces sont des éléments de la croûte terrestre présents de façon naturelle à des faibles concentrations dans l'environnement [47]. Ils peuvent, quand ils dépassent certains seuils dus à l'activité humaine, devenir toxiques pour les êtres vivants [48].

A la différence de la plupart des contaminants organiques, les métaux lourds sont des constituants naturels dans les roches et dans les gisements minéraux. Ainsi, normalement ces éléments sont présents à de faibles teneurs (à l'état de traces, moins de 0,1%) dans les sols, les sédiments, les eaux de surface et les organismes vivants [49].

I.2.3 SOURCE D'EMISSION

Parmi les sources d'émission des métaux lourds, nous pouvons signaler : l'activité minière, l'industrie métallurgique et sidérurgique, les engrais et pesticides appliqués dans la culture des sols, les incinérateurs et cendres d'incinération des déchets, les déchets médicaux, les effluents des égouts et boues d'épuration [50].

En plus, le quart de la contamination par les métaux lourds est dû aux ordures ménagères comme les piles au cadmium, zinc, mercure, plomb, les batteries au plomb, cuivre et zinc, les accumulateurs au nickel-cadmium, les pesticides, les produits de nettoyage, les boîtes de conserves, matériels électroniques, etc. [51].

I.2.4 POLLUTION DES EAUX PAR LES METAUX LOURDS

Pendant de nombreuses années, les industries situées à proximité de cours d'eau (pour des raisons de refroidissement de processus, de transport) ont rejeté leurs effluents dans ceux-ci. A ce phénomène, il faut ajouter l'érosion et le ruissellement de l'eau sur les sols et chaussées.

L'eau constitue un élément fondamental en matière de pollution, puisque dans le cas des métaux, comme pour d'autres composées, celle-ci va favoriser de nombreuses réactions chimiques. L'eau transporte les métaux lourds, et les inserts dans les chaînes alimentaires (algues, poisson, etc.). Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents à l'état de traces, ils n'en restent pas moins très dangereux, puisque leur toxicité se développe par bioaccumulation dans l'organisme [52].

I.2.5 EFFETS BIOCHIMIQUES DES METAUX LOURDS

Les métaux ont des effets très différents sur le milieu vivant. Quelques-uns sont nécessaires pour les organismes; ils sont dits « essentiels », bien qu'à des fortes concentrations, ils peuvent être nocifs pour les organismes. Parmi ces éléments qui sont essentiels (micronutriments), et dont l'absence entrave le fonctionnement ou empêche le développement d'un organisme, on trouve Fe, Mn, Zn et Cu pour les plantes et les animaux. Par ailleurs, Co, Cr et Se sont essentiels seulement pour les animaux, alors que Mo est un micronutriment pour les végétaux. Ces éléments constituent des enzymes et protéines qui sont très importantes dans les processus métaboliques des organismes. Toutefois, si ces éléments essentiels se trouvent être en fortes concentrations, ils peuvent

devenir toxiques pour les organismes; c'est pourquoi il existent des guides pour la qualité des eaux et des sédiments [53].

Ces guides fixent également des limites sur la présence des autres métaux qui ne présentent pas une fonction métabolique, sont connus comme « non-essentiels » et généralement ont un seuil de concentration beaucoup plus bas pour devenir toxiques. Ces éléments non essentiels sont : As, Cd, Pb, U, Hg, Sb, Tl et Pu [50].

I.2.6 PROCÉDES D'ÉLIMINATION DES MÉTAUX LOURDS

Il y a plusieurs procédés actuellement utilisés pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées: précipitation chimique, filtration par membrane, réduction électrolytique, extraction par solvants, échange ionique et adsorption.

De nombreux travaux ont porté sur l'étude de l'adsorption des cations métalliques sur le chitosane [54, 55] et la montmorillonite [56, 57]. D'autres travaux encore ont porté sur l'efficacité de la montmorillonite modifiée par des molécules organiques [58,59].

L'utilisation du charbon dans le processus d'adsorption est également très sollicitée. Le charbon actif présente une forte capacité d'adsorption due essentiellement à sa grande surface spécifique mais cet adsorbant reste très coûteux. L'attention a été focalisée par la suite sur l'utilisation de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels abondants comme montmorillonite [60], kaolinite [61], illite [62], vermiculite [63] et bentonite [64].

I.2.7 LES MÉTAUX LOURDS ETUDIÉS

I.2.7.1. Cuivre Cu(II)

a. Généralités et sources

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu, et de numéro atomique $Z = 29$. Il tire son nom du latin *Cyprium aes* qui a pour traduction « le métal de Chypre », en référence aux importants gisements de cuivre dans l'île méditerranéenne Chypre [65].

Métal de couleur rougeâtre, malléable et ductile. Il possède une haute conductivité thermique et électrique à température ambiante [66, 67]. Il résiste à la corrosion de l'air et de l'eau mais il est attaqué par les acides. Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif. Cu est moyennement abondant dans la croûte terrestre pour être un métal lourd; on le trouve le plus fréquemment sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés [50, 68].

Ses propriétés de bon conducteur de la chaleur et de l'électricité ont fait de lui un matériau très utilisé. Les sels de cuivre (sulfate, acétate, dérivés organiques) sont utilisés comme fongicides en agriculture, pour les traitements chimiques de surface, la fabrication de peintures et de céramiques [69].

b. Les propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques du cuivre sont données dans le tableau ci-dessous [70]:

Tableau I.7. Principales propriétés physico-chimiques du cuivre.

N° atomique	29
Masse molaire	63,5 g.mol ⁻¹
Masse volumique	8,9 g.cm ⁻³ à 20 °C
Point de fusion	1083°C
Point d'ébullition	2595°C
Conductivité électrique	59,6 10 ⁵ S.m ⁻¹
Conductivité thermique	401 m ⁻¹ K ⁻¹

c. Toxicité

La production de cuivre a augmenté lors ces dernières décennies et, de ce fait, les quantités de cuivre dans l'environnement ont augmenté.

Le cuivre, à très faible dose est un oligo-élément indispensable à la vie. Il est notamment nécessaire à la formation de l'hémoglobine et remplace même le fer pour le transport de l'oxygène [53, 71]. Le cuivre est aussi, à dose plus élevée et sous ses formes oxydées, un puissant poison pour l'homme, causant plusieurs maladies [72].

Une exposition au cuivre à long terme cause des problèmes dermatologiques des mains et des pieds [73, 74], de grave irritations gastro-intestinale et des dommages possibles du foie et le rein [11]. L'inhalation du cuivre augmente le risque de cancer de poumon [75]. Il peut attaquer le système neurologique provoquant une maladie appelé la " maladie de Wilson " [76]. Les concentrations maximales admissibles du cuivre dans l'eau potable est fixée par l'organisation mondiale de santé (OMS) et l'agence de protection de l'environnement des Etats Unie (USEPA) sont 1,5 et 1,3 mg.L⁻¹, respectivement [77, 78]. Le niveau admissible du cuivre pour les eaux résiduaires industrielles rejetées est 3 mg/L [79]. Par conséquent, la récupération du cuivre des eaux usées avant sa décharge dans le système aquatique est extrêmement importante et mérite une attention immédiate.

d. Travaux concernant l'élimination du cuivre

En général, plusieurs techniques ont été utilisées pour récupérer le cuivre des solutions aqueuses incluent l'oxydation, réduction, précipitation, filtration par membrane, processus biologique, échange ionique et adsorption.

Parmi ces techniques, l'adsorption sur le charbon actif reste le procédé le plus utilisé. Il existe plusieurs travaux concernant la récupération du cuivre par adsorption sur différents matériaux, par exemple : la bagasse [3], la bentonite [80], la dolomie [81] et les résidus de carotte [82]. Il a été également récupéré à l'aide du charbon actif d'origine biologique tel que, la coquille de noisette [83], les cendres volatils [84], les roseaux [85] et sciure du bois [86].

I.2.7.2. Chrome Cr(III)

a. Généralités et sources

Le chrome est un élément chimique de numéro atomique $Z = 24$. C'est un métal gris argenté, dur et ductile.

La concentration moyenne en chrome dans la croûte terrestre est de 125 mg /Kg. Le chrome est, le plus souvent, extrait d'un minerai de type oxyde mixte $FeCr_2O_4$: la chromite. Les traces de chrome sont souvent responsables de la couleur de minéraux comme le vert de l'émeraude et le rouge du rubis [87].

Les utilisations industrielles de ce métal sont nombreuses et par conséquent, ils conduisent à des graves pollutions environnementales.

Le chrome est utilisé dans la fabrication des alliages et dans les traitements métalliques contre la corrosion et autres attaques oxydantes [88]. Cet élément est également utilisé dans les industries chimiques comme catalyseur dans les synthèses organiques [89], dans l'industrie des peintures et colorants [90], dans l'industrie du bois [91], les industries agro-alimentaires [92] et dans la production de films photographiques [93]. Une autre source importante de pollution industrielle des eaux naturelles par le chrome est l'industrie de tannerie [94, 95].

b. Les propriétés physico-chimiques du chrome

Les propriétés physico-chimiques du chrome sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.8. Principales propriétés physico-chimiques du chrome.

N° atomique	24
-------------	----

Masse molaire	52 g.mol ⁻¹
Masse volumique	7,19 g.cm ⁻³ à 20 °C
Point de fusion	1857°C
Point d'ébullition	2672°C

c. Toxicité

La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. En effet, il est communément admis que le chrome (VI) est beaucoup plus toxique que le chrome (III). Ce dernier même à très faibles doses, est un élément essentiel aux êtres vivants puisqu'il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline [96, 97].

Un contact avec du chrome contenu dans l'eau, des poussières ou des particules de sol provoquent des allergies cutanées [98, 99]. Les divers composés du chrome représentent un risque majeur. Etant établi qu'ils passent la barrière placentaire, il existe un risque important pour les embryons et les fœtus.

L'effet cancérigène de ces composés du chrome a été démontré par les résultats d'études épidémiologiques sur des groupes de population exposés en milieu professionnel. L'intoxication chronique peut entraîner des altérations au niveau du tube gastro-intestinal ainsi que des accumulations dans le foie, les reins, la glande thyroïde et la moelle osseuse [100].

d. Travaux concernant l'élimination du chrome

Pour réduire l'impact de ce polluant sur l'environnement et l'homme, plusieurs méthodes ont été utilisées. La précipitation du chrome est depuis longtemps la technique la plus utilisée [101]. Il y a également l'échange ionique [102], l'électrocoagulation [103], les membranes [104] et les procédés biologiques [105].

De nombreuses études de l'adsorption du chrome ont été réalisées sur des supports tels que les argiles [106-108], les zéolites [109], le charbon actif [110], les fibres de carbone [111] et les oxydes [112].

I.2.7.3. Cadmium Cd(II)

a. Généralités et sources

Le cadmium est un élément chimique de symbole Cd et de numéro atomique 48. Le nom de Cadmium vient du latin *cadmia*, « calamine », ancien nom donné au carbonate de

zinc; le cadmium était extrait de ce minerai aux environs de la ville de Thèbes, qui fut fondée par Cadmos, et dont la citadelle porte le nom de kadmeia, en français Cadmée. Le cadmium est un métal blanc, ductile et malléable. Il ternit au contact de l'air. Il résiste à la corrosion atmosphérique ce qui en fait un revêtement de protection pour les métaux ferreux [49,50]. Le cadmium est présent dans presque tous les minerais de zinc (la teneur en cadmium varie de 0,01 à 0,05%).

Le cadmium est également présent dans des minerais de plomb et de cuivre, ainsi que dans des phosphates naturels [66].

Ce métal est utilisé comme anticorrosif pour le fer et comme alliage dans l'industrie automobile. Ses dérivés sont utilisés comme pigments, ou stabilisants pour les plastiques, dans la fabrication de batteries alcalines, de fongicides et d'accumulateurs Ni-Cd [100].

b. Les propriétés physico-chimiques du chrome

Les propriétés physico-chimiques du cadmium sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.9. Principales propriétés physico-chimiques du cadmium.

N° atomique	48
Masse molaire	112,4 g.mol ⁻¹
Masse volumique	8,64 g.cm ⁻³ à 20 °C
Point de fusion	321 °C
Point d'ébullition	767

c. Toxicité

Le cadmium est très toxique sous toutes ses formes (métal, vapeur, sels, composés organiques). Il faut éviter son contact avec des aliments. Le cadmium est un toxique cumulatif, 5% du Cd sont résorbés au travers de l'appareil gastro-intestinal, et viennent s'accumuler dans le foie et les reins [100].

Il peut également causer des problèmes pulmonaires, des problèmes osseux ou autre comme décoloration jaunâtre des dents, rhinite, ulcération occasionnelle du septum nasal, dommages du nerf olfactif et perte de l'odorat, maux de tête, douleurs musculaires, nausées, vomissements et diarrhées. Plus grave, il a la capacité de modifier le système génétique (en altérant les chromosomes) [113].

Cependant, les teneurs en cadmium maximales admissibles dans les eaux potables sont de 5 µg/l aussi bien selon les normes européennes, américaines ou de l'organisation mondiale

de la santé [114]. Diverses réglementations fixent également les teneurs maximales en cadmium dans les rejets industriels, les boues d'épuration et les sols cultivés [115].

d. Travaux concernant l'élimination du cadmium

Plusieurs adsorbants ont été utilisés pour récupérer le cadmium en phase aqueuse. Parmi ces adsorbants on peut citer le charbon actif préparé par noyau d'olive [116], coquille de noix de coco [117], calcite [118], hydroxiapatite [119], kaolinite [120] et montmorillonite [121].

Partie III

LES COLORANTS

I.3.1 HISTORIQUE DES COLORANTS

De tout temps, l'homme a utilisé les colorants pour ses vêtements, pour sa nourriture et pour la décoration de son habitation. Ainsi, dès l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la cochenille. L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX^{ème} siècle. Ils furent ensuite progressivement remplacés par des colorants synthétiques, lesquels sont mieux adaptés à de nombreux usages particuliers [122].

Le premier colorant de synthèse, la mauvéine (utilisée pour la soie et le coton), a été obtenu par W.H. Perkin en 1856 dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria [123]. Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du XX^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [123].

Les colorants synthétiques furent tout d'abord baptisés de noms de plantes (amarante, fuchsine, garance, etc.), puis des noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.). Les colorants furent ensuite désignés selon leur constitution chimique (Bleu de méthylène, Violet de méthyle, Vert naphthalène, etc.) [124].

En 1876, le chimiste allemand Otto Witt propose que la coloration des molécules serait due à l'existence dans la molécule de groupements d'atomes appelés chromophores et ayant la capacité d'absorber certaines fréquences lumineuses incidentes. La présence d'autres groupements appelés auxochromes modifie la fréquence d'absorption.

Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées pour les différentes classes de colorants en fonction de leur procédé d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code le caractérisant [66]. On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Collor Index sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple: CI Acid Orange 7) [125]. Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau I.7 [126].

Tableau I.10. Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ² ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

I.3.2 DEFINITION

Un colorant est une substance organique ayant la propriété d'absorber une partie du spectre lumineux dans le visible (de 380 à 750 nm). La couleur est donnée par la fraction de lumière non absorbée par le colorant réfléchi. Les matières colorantes contiennent souvent des amines aromatiques [127]. Le colorant s'adsorbe sur les tissus et les textiles.

I.3.3 NATURE DES COLORANTS

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

a. Les colorants naturels

Ils sont obtenus à partir des méthodes faciles comme le chauffage ou le broyage d'extraits de matières minérales ou organiques. Ils sont très divers, dans les fleurs et les fruits, peuvent présenter des différences de couleur [128, 129].

b. Les colorants synthétiques

Les matières premières des colorants synthétiques sont des composés tels que le benzène. À partir de ces matières premières, les intermédiaires sont fabriqués par une série de procédés chimiques qui, en général, correspondent au remplacement d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers [130, 131].

I.3.4 CLASSIFICATION DES COLORANTS

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

I.3.4.1 Classification selon la structure chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [126].

a. Les colorants azoïques

Tous les colorants azoïques sont obtenus synthétiquement. Ils sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupe fonctionnel azo (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. La classe de ces colorants est très développée et elle comporte plus de 1000 produits commercialisés et représente 50 % environ de la production mondiale de colorants [126, 132] (Figure I.3).

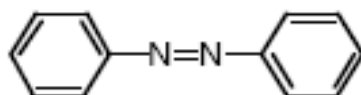


Figure I.3. Colorant azoïque.

b. Les colorants anthraquinoniques

Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose. Ils constituent en effet la classe de colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle (>C=O) sur un noyau quinonique, qui est le chromogène [132] (Figure I.4).

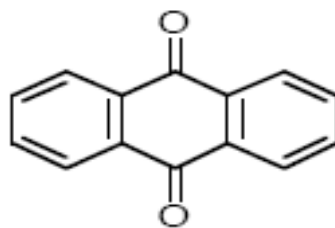


Figure I.4. Colorant anthraquinoniques.

c. Les colorants indigoïdes

Ils ont pour structure de base l'indole que l'on trouve dans les coquilles de certains escargots de mer, ainsi que dans les plantes et les animaux. Un colorant indigoïde est celui dont la coloration est une variante de l'indigo (bleu-violet). Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, additifs en produits pharmaceutiques et en confiserie [132] (Figure I.5).

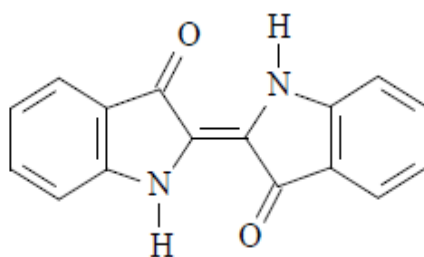


Figure I.5. Colorant indigoïdes.

d. Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant alimentaire, cosmétique, textile et impression [133, 134] ((Figure I.6).

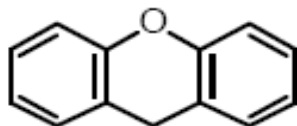


Figure I.6. Colorant xanthènes.

e. Les anthocyanines

Les anthocyanes, molécules faisant partie de la famille des flavonoïdes et capables d'absorber la lumière visible, sont des pigments qui colorent les plantes en bleu, rouge, mauve, rose ou orange [135] (Figure I.7).

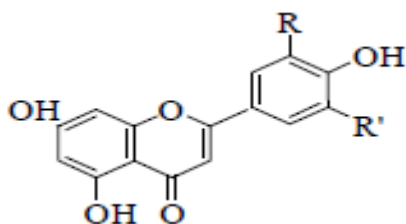


Figure I.7. Colorant anthocyanines.

f. Les colorants triphénylméthanés

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par trois cycles phényle liés à un carbone central.

Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Ils sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie, on les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [136] (Figure I.8).

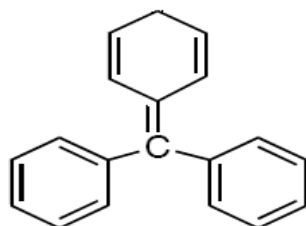


Figure I.8. Colorant triphénylméthanés.

g. Les phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) (Figure I.9).

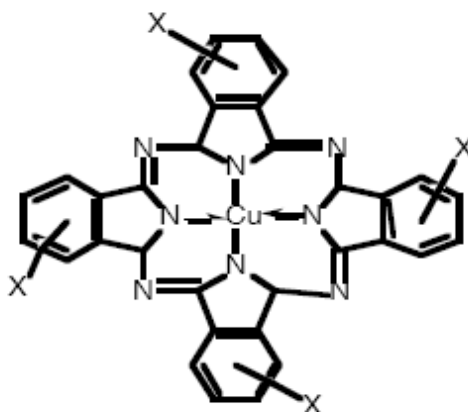


Figure I.9. Colorant phtalocyanines.

h. 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 ($-\text{NO}_2$) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) (Figure I.10).

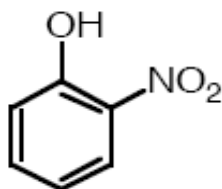


Figure I.10. Colorant nitrés et nitrosés.

I.3.4.2 Classification selon le domaine d'application

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon le type de liaison colorant/substrat : ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories définies cette fois par les auxochromes [137] :

a. Colorants à mordant

Un grand nombre de colorants naturels ne pouvait se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé, mordantage, consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux (Al, Fe, Cr, Co). Les mordants les plus utilisés sont les dichromates ou des complexes du chrome. Ils sont utilisés pour teindre la laine, le cuir, la soie, le papier et les fibres cellulosiques modifiées. La plupart des colorants à mordant sont azoïques ou triphénylméthanes (Figure I.11).

Exemple: C.I. Mordant Violet 54

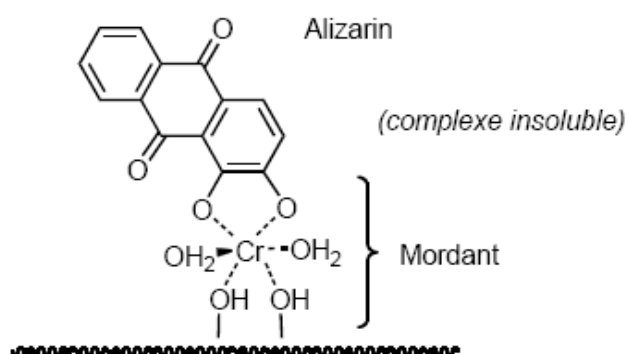


Figure I.11. Colorant à mordant.

b. Colorants acides ou anioniques

Ces colorants sont dénommés acides ou anioniques car ils permettent de teindre certaines fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles. La plupart de ces colorants sont azoïques (jaune à rouge), anthraquinoniques ou triphénylméthanes (bleu et vert).

Exemple: C.I. Acide Orange 7.

c. Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Ils sont utilisés pour la teinture des fibres à groupement acide tel que les fibres synthétiques acryliques. La plupart de ces colorants sont triphénylméthanes, anthraquinoniques ou azoïques.

Exemple: C.I. Basic Green 4

d. Colorants directs

Ce sont des colorants à caractères anioniques ($R-SO_3Na$) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. Leur solubilité est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc). Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles. Les colorants directs sont essentiellement des colorants azoïques ou aussi des phtalocyanines (Figure I.12).

Exemple: C.I. Orange Directe 61

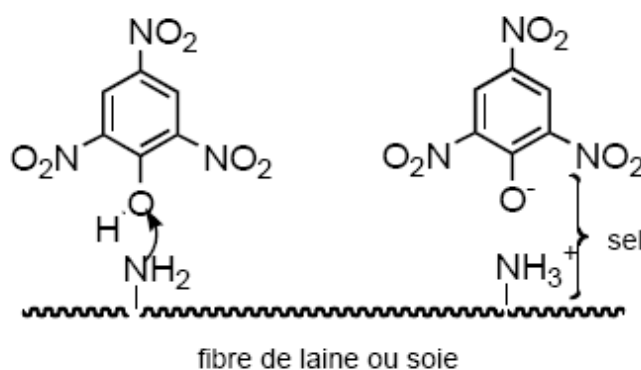


Figure I.12. Colorant directs.

e. Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est fixé un ou plusieurs groupements réactifs électrophiles destinés à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH_2 et NH des polyamides et rarement avec des fonctions amines ou sulfures de la laine. La réaction entre le colorant et la cellulose est obtenue par l'action d'un agent alcalin (soude caustique, carbonate de sodium, ...etc.) qui s'attache à l'atome ou le groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose. La plupart (~80%) des colorants réactifs sont azoïques, anthraquinoniques ou phtalocyanines qui sont appliqués surtout pour le vert et le bleu.

Exemple: C.I. Orange réactif 7

f. Colorants dispersés

Ces colorants sont très peu solubles dans l'eau et la teinture s'effectue non plus en les solubilisant mais en les mettant en suspension dans l'eau sous forme d'une fine dispersion, d'où le nom de colorants dispersés. Ils pénètrent dans les fibres synthétiques (polyester, polyamide, acryl, etc.) et s'y fixent sous la forme d'une solution solide. Cette diffusion exige une haute température (>120 °C). Ces colorants sont généralement azoïques ou nitrosés (jaune à rouge), anthraquinoniques (bleu et vert).

Exemple: C.I. Disperse Yellow 1

g. Pigments

Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau et ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles, ils ne peuvent être appliqués qu'en les fixant à la surface des fibres à l'aide d'un liant. Les pigments sont essentiellement utilisés en impression textile, mais également en teinture. Ils sont d'origines très diverses : certains sont simplement des produits minéraux (noir de fumée, blanc de zinc), d'autres sont des produits organiques sélectionnés pour la stabilité de leur coloration.

Exemple: C.I. Pigment Blue 15

I.3.5 APPLICATIONS DES COLORANTS

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement dans [132, 138]:

- l'industrie textile;
- l'industrie agroalimentaire ;
- l'industrie pharmaceutique ;
- l'industrie des matières plastiques ;
- l'industrie des cosmétiques ;
- l'industrie des bâtiments ;
- l'imprimerie (encres, papier).

I.3.6 IMPACT DES COLORANTS SUR L'ENVIRONNEMENT

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ($< 1 \text{ mg.L}^{-1}$). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique. Par conséquent, il présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [139].

I.3.7 TOXICITE DES COLORANTS

➤ *Colorants cationiques*

Une étude effectuée sur la toxicité des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [139]. D'autres travaux ont illustré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques [140].

➤ *Colorants azoïques*

Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [141]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [142, 143].

La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagéniques et cancérigènes [144].

➤ *Colorants dispersés*

Il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des dermatites allergiques de contact direct au colorant. Une des raisons peut être la plus grande facilité de transfert des colorants dispersés de petits poids moléculaire du tissu à la peau [145].

➤ *Colorants triphénylméthanes*

Les composés de la famille des triphénylméthanes sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères [146].

➤ *Colorants indigoïdes*

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques, leur contact peut causer des irritations de peau et d'œil, Ils peuvent également causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive. La consommation de ses colorants peut être fatals, car ils sont cancérogènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aiguée. Ils ont également établi que ces colorants mènent à des tumeurs à l'emplacement de leur application. L'indigo carmine, en injection intraveineuse pour le diagnostique du système urinaire, peut causer des hypertensions graves, effets cardiovasculaires et respiratoires pour les patients. Il peut également causer des irritations gastro-intestinales avec la nausée, vomissement et diarrhée [147-150].

➤ *Colorants réactifs*

Beaucoup de recherche ont été réalisés afin de déterminer les données épidémiologiques et les cas rapportés d'allergie aux colorants réactifs. Ces produits entraînent le plus souvent des symptômes respiratoires parfois des urticaires [151-153].

➤ *Colorants xanthènes*

Les colorants xanthènes ont été démontrés pour être toxique à un large spectre d'insectes. Le mécanisme fondamental par lequel les colorants xanthènes ont un effet toxique sur les organismes vivants est la réaction de photooxydation, précédemment connu sous le nom d'action photodynamique [154, 155].

En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale.

I.3.8 PROCÉDES DE TRAITEMENT DES REJETS DE TEXTILES

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième

étape dans les industries textiles. Elles se divisent en trois types : biologique, physique et chimique, comme le montre le tableau I.11 ci-dessous [156].

Tableau I.11. Procédés de traitement des colorants.

Procédés biologiques	Procédés physiques	Procédés chimiques
Aérobie Anaérobie	Séparation solide-liquide (précipitation, coagulation, floculation, sédimentation) Adsorption Technologies membranaires	Procédés d'oxydation avancés (oxygène, ozone, H ₂ O ₂) Réduction (Na ₂ S ₂ O ₄) Résine échangeuse d'ions

I.3.8.1 Procédés biologiques

♣ Principe

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables ; quelques type de colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement [157]. Néanmoins, beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique [158].

♣ Applications

Plusieurs travaux s'intéressent à traiter les colorant par voie biologique. Une étude a été faite pour le bio-traitement d'un colorant azoïque bleu direct 71 par le microorganisme *Escherichia coli*. Les résultats ont montré que la capacité de décoloration est très élevée [159]. Une autre recherche a traité la décoloration, la biodégradation et la désintoxication de noir 38 direct, un colorant azoïque, par une culture microbienne dans un bioréacteur aérobie traitant l'eau usée de textile. Ces études ont indiqué une biotransformation de noir direct 38 à la benzidine et de 4-aminobiphenyl suivi de décoloration et de biodégradation complètes de ces intermédiaires toxiques [160].

Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues

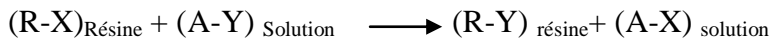
biologiques à retraiter.

I.3.8.2 Procédés chimiques

a. Echange ionique

♣ Principe

L'échange ionique est un procédé d'élimination de polluants du type organique ou inorganique existant en milieu aqueux. Il est basé sur la substitution d'un composé par un autre entre deux phases indépendantes, l'une solide et l'autre liquide.



Le principe de l'échange demeure lié principalement aux interactions électrostatiques (attraction) et aux forces de Van der Waals (affinité). Des travaux récents ont permis de montrer l'efficacité de cette technique pour l'élimination des colorants des effluents de textile.

♣ Applications

L'échange d'ion peut être appliqué à l'élimination des colorants cationiques et anioniques [161]. Un travail a montré l'efficacité de dégradation d'un colorant Orange acide 7 par échange d'ions sur une résine basique de type Amberlite IRA- 958 [162], un autre a utilisé une résine d'échange cationique synthétique pour la décoloration d'un colorant azo Bleu Acide 113 [163].

b. Procédés d'oxydation avancés

♣ Principe

Durant la dernière décennie, beaucoup de recherches ont porté sur une nouvelle classe de techniques d'oxydation: les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants organiques toxiques. Ces procédés reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que H_2O_2 , Cl_2 , ClO_2 ou O_3 . Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques.

Les POA incluent des procédés d'oxydation chimiques : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ (réactif de Fenton), O_3/OH (ozonation), $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (peroxonation) [164,165]. Des procédés photochimiques tels que: UV seul, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (photolyse de H_2O_2), O_3/UV ; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(III)}$ (photocatalyse homogène ou photo-Fenton), TiO_2/UV (photocatalyse hétérogène) [166-168], etc. Il y a aussi

des procédés électrochimiques directs et indirects (oxydation anodique, électro-Fenton), des procédés électriques (sonolyse, faisceau d'électron, etc.) [169, 170] et des procédés de décharge électrique (décharge couronne, plasma d'air humide) [171].

♣ Applications

Une étude comparative récente entre plusieurs procédés d'oxydation avancés : photolyse (UV), peroxydation (H_2O_2), peroxydation combiné avec la lumière UV (UV/ H_2O_2), Fenton (H_2O_2/Fe^{+2}) et photo-Fenton ($H_2O_2/Fe^{+2}/UV$) a été réalisé sur la dégradation d'un colorant de textile Réactive Bleue 19. Cette étude a révélé que le procédé photo-Fenton est le plus efficace avec un taux d'élimination de la couleur 99,4% [164].

Une autre a traité la dégradation électrochimique de deux colorants azo réactifs Rouge Foncé de Novacron et Orange de Novacron des solutions aqueuses utilisant des électrodes en graphite de carbone. Cette technique est considérée comme un moyen puissant et efficace pour le traitement des effluents de textile [172].

Une étude récente a porté sur l'application des procédés d'oxydation avancés électrochimiques, photochimiques et plasma d'air humide pour la dégradation de deux colorants azoïques (l'Orange Direct 61 (OD 61) et l'Acide Orange 7 (AO 7)) et deux colorants indigoïdes (l'indigo et l'indigo carmine) en solution synthétique. Cette étude a montré que ces procédés sont efficaces pour le traitement des eaux pollués par des colorants de textile [173].

Un autre travail récent concernant la dégradation d'un colorant basique bleu 41 par deux procédés d'oxydation avancés électro-Fenton et photo-Fenton. Les résultats ont montré que les solutions aqueuses de ce colorant peuvent être facilement dégradés et d'une manière efficace [174].

I.3.8.3 Procédés physiques

a. Filtration par membrane

♣ Principe

Les processus de séparation par membranes sont basés sur le principe de la séparation en phase liquide par perméation à travers des membranes semi-perméables. Chaque membrane est caractérisée par son seuil de coupure qui est le diamètre limite des molécules pouvant les traverser [175]. La filtration sur membrane se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [176], mais l'osmose inverse reste la plus répandue [177].

♣ Applications

Plusieurs études ont été réalisées pour le traitement des effluents de textile contenant des colorants en appliquant les membranes de nanofiltration [178], d'ultrafiltration [179], de microfiltration [180] et l'osmose inverse [181].

Une étude récente a pour objectif de traiter les eaux usées de l'industrie d'imprimerie contenant des colorants réactifs par nanofiltration. La membrane utilisée a donné un taux de rétention très élevé (99%) pour tous les colorants étudiés [181].

Un autre travail est intéressé à l'application des techniques membranaires (ultra ou micro filtration) pour le traitement des effluents liquides de l'industrie de textile. Les membranes peuvent être performantes pour débarrasser ces rejets de polluants. Ainsi, cette technique permet d'obtenir une eau traitée de qualité qui peut être réutilisée dans des applications antérieures [182].

Un effluent de tannerie a été traité par procédé membranaire d'ultrafiltration dans le but de réduire sa dureté. Il a été observé que la membrane a atteint des valeurs de conservation de dureté de 54% [183]. Actuellement, des recherches sont menées dont le but est de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés [180].

b. Coagulation-floculation

♣ Principe

Sous le terme de coagulation-floculation, on entend tous les processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés en espèces plus visibles et séparables (les floes). Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant (le sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, l'aluminate de sodium NaAlO_2 , le chlorure ferrique $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferreux $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) qui va former des floes avec les polluants organiques. Ces floes sont ensuite éliminés par décantation et filtration [184].

♣ Applications

Plusieurs travaux ont été réalisés sur le traitement des colorants de textile par coagulation [185, 186] alors d'autres ont couplé la coagulation avec les techniques d'oxydation et d'ozonation pour le traitement des rejets textile [187, 188].

Une étude récente a pour objectif de traiter des colorants azoïques, xanthène et anthraquinonique par coagulation utilisant les polymères polyacrylamide, polyamine et cyan-guanidine comme coagulants. Il s'avère un procédé efficace [189].

Un coagulant naturel extrait à partir des plantes a été utilisé pour la décoloration d'une solution synthétique contenant des colorants de textile. Cette technique a donnée des résultats importants [190].

Un autre travail a utilisé la coagulation floculation comme technique de traitement des effluents de teinture contenant des colorants acides et réactifs. Il a été montré que la combinaison du sulfate d'aluminium et un floculant organique cationique permet un traitement efficace assurant une décoloration complète [191, 192]

Toutefois, ce procédé génère des quantités énormes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation. Par ailleurs, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau.

c. Adsorption

Dans cette étude nous avons appliqué le phénomène d'adsorption comme moyen de récupérer les polluants organiques et minéraux. C'est pour cette raison qu'on va présenter des notions détaillées sur ce procédé qui sera exposé dans la partie suivante.

Partie IV

ADSORPTION

I.4.1 DEFINITION

L'adsorption est un phénomène physico-chimique d'interface, réversible provoquant la fixation d'une molécule de soluté de la phase liquide ou gazeuse sur la surface (interne ou externe) d'un matériau solide. Ce dernier est appelé adsorbant et l'espèce adsorbée est appelée adsorbat [193].

I.4.2 PRINCIPE

Fantana et Schelle ont découvert le phénomène d'adsorption en 1711 [194]. L'adsorption d'une substance sur la surface d'un solide dépend principalement des propriétés texturales et structurales de ce dernier, et en particulier le nombre et la forme des pores ainsi que la nature des fonctions de surface. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat. Le solide conserve son intégrité physique et son architecture cristallographique.

La figure I.13 illustre le mécanisme d'adsorption, en général ce phénomène se déroule par :

- ✚ des interactions adsorbant/adsorbat (entre le solide et les molécules adsorbées) ;
- ✚ des interactions adsorbat/adsorbat (entre les différentes molécules adsorbées).

Il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu [195]. La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [196].

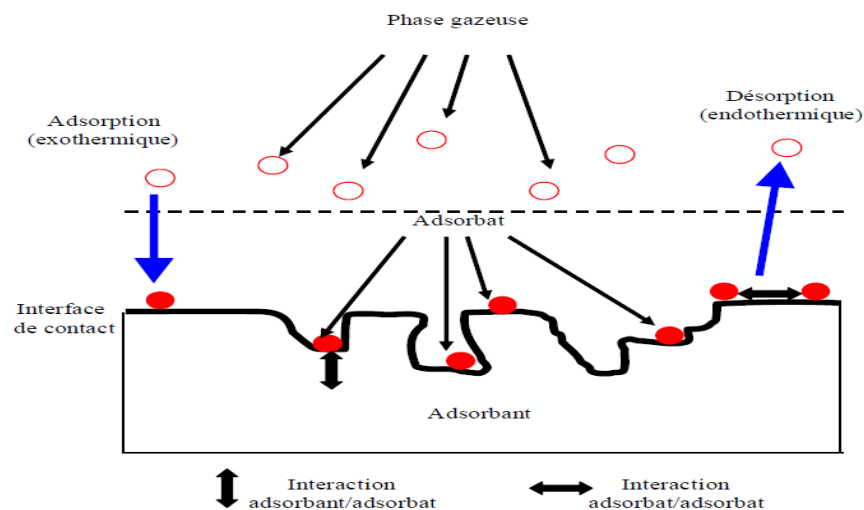


Figure I.13. Phénomène d'adsorption.

a. Adsorption physique (physisorption)

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche mono ou multimoléculaire à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals [197].

Elle se produit sans modification de structure moléculaire, mettant en jeu une chaleur d'adsorption assez faible (< 40 KJ/mole), parfaitement réversible et qui est en outre favorisée par une basse température [198].

b. Adsorption chimique (chimisorption)

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaisons de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électron ; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre l'adsorbat et les sites actifs de l'adsorbant[197].

La chaleur d'adsorption mise en jeu est en général assez grande, dépassant les 40 kJ/mole. L'adsorption chimique est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et favorisée par une haute température [198].

I.4.3 DESCRIPTION DU MECANISME D'ADSORPTION

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.14 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques (adsorbat) qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [199].

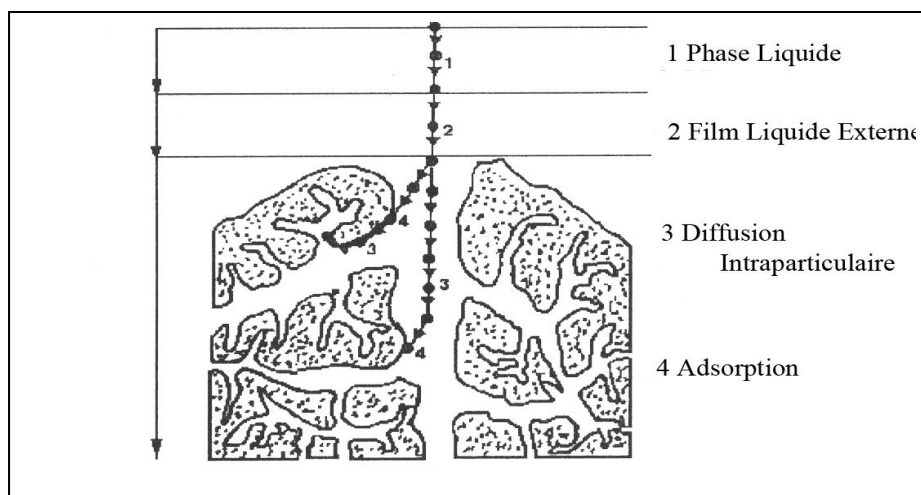


Figure I.14. Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un matériau microporeux.

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

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

I.4.4 CLASSIFICATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

Gilles et coll. (1974) ont proposé une classification d'isothermes d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérées comme les formes principales généralement observées [200]. Ces classes sont représentées sur la figure I.15. Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant [201].

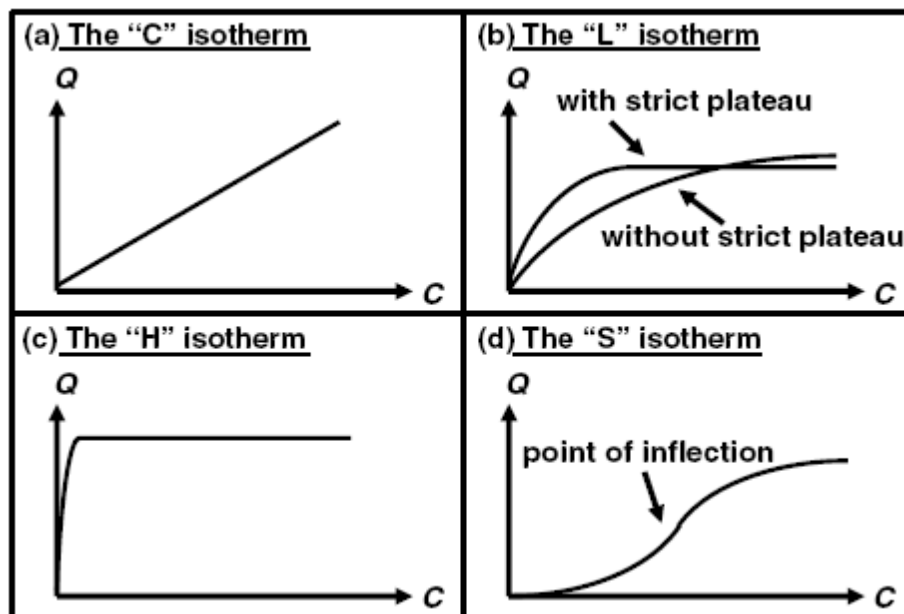


Figure I.15. Classification des isothermes selon Giles et al.

➡ **Type C**

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

➡ **Type L**

Les isothermes de classe L (modèle de Langmuir normal) présentent une courbe concave qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale.

➡ **Type H**

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

➡ **Type S**

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

➤ **Capacité d'adsorption**

La concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration du soluté C_0 et la concentration finale du soluté C_e . La quantité du soluté adsorbée à l'équilibre Q_e est donnée par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (I.1)$$

Sachant que :

Q_e : Capacité d'adsorption (mg.g^{-1}) ;

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbant (mg.l^{-1});

C_e : Concentration du substrat (mg.l^{-1}) à l'équilibre ;

V : Volume de la solution (l) ;

m : Masse de l'adsorbant (g).

I.4.5 MODELISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption sont souvent connues expérimentalement. Elles sont ensuite corrélées par des modèles mathématiques qui doivent les représenter au mieux dans une plage étendue de concentration et de température. Les principaux modèles qui ont traité le phénomène avec succès et permettant de l'expliquer ou de l'interpréter seront exposés ci-après.

a. Modèles mono-soluté à deux paramètres :

➤ Modèle de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques ou inorganiques en solution aqueuse. Il définit l'équilibre comme un processus dynamique entre les molécules arrivant sur la surface et celles quittant la surface. La théorie de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes [202]:

- ✚ l'adsorption se fait en couche mono-moléculaire.
- ✚ les interactions intermoléculaires de la phase adsorbée sont négligeables.
- ✚ tous les sites sont énergétiquement équivalents et la surface est uniforme.

A une température constante, la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K_L par l'équation:

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (I.2)$$

La forme linéaire de l'équation (I.2) est représentée comme suit:

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

(I.3)

Avec :

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

q_m : quantité adsorbée à saturation (mg.g^{-1}) ;

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

K_L : constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température.

Notons que certains auteurs définissent le rapport R_L comme une grandeur sans

dimension indiquant si l'adsorption est favorable ou défavorable [203], il est donné par l'équation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{I.4})$$

Il ya quatre possibilités pour les valeurs de R_L [203-205] :

- ✓ $0 < R_L < 1$: adsorption favorable ;
- ✓ $R_L > 1$: adsorption défavorable ;
- ✓ $R_L = 1$: sorption linéaire ;
- ✓ $R_L = 0$: sorption irréversible.

➤ **Modèle de Freundlich**

En 1926, Freundlich a proposé un autre modèle représenté par une équation à deux paramètres (K_f et n) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes [206]:

- ✚ la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes,
- ✚ l'adsorption multicouche avec possibles interactions entre les molécules adsorbées.

Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{I.5})$$

La transformée linéaire de l'équation (I.5) est la suivante:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{I.6})$$

avec:

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre ;

C_e : concentration à l'équilibre ;

K_F : constante tenant compte la capacité d'adsorption ;

$\frac{1}{n}$: constante tenant compte de l'intensité d'adsorption.

Il est généralement admis que des faibles valeurs de $1/n$ ($0,1 < 1/n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < 1/n < 1$) ou faible ($1/n > 1$) [207].

Modèle de Dubinin–Radushkevich (D–R)

La théorie de Dubinin-Radushkevich repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores [208, 209]. En général, ce modèle peut être appliqué pour décrire l'adsorption sur les deux surfaces homogènes et hétérogènes [210]. L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est donnée par l'équation :

$$q_e = q_{\max} \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (\text{I.7})$$

avec:

q_{\max} : capacité d'adsorption à la saturation, elle représente le volume total des micropores de l'adsorbant ;

β : constante relie l'énergie d'adsorption E ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), qui est défini comme le changement d'énergie libre nécessaire pour transférer 1 mole d'ions à partir de la solution aux surfaces du solide [208, 211] et le potentiel Polanyi ε qui est égale à :

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (\text{I.8})$$

tel que :

R : la constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$),

T : la température (K) de la solution.

La valeur de l'énergie de sorption, E (kJ/mol), peut être calculée à partir du paramètre de D-R, comme suit :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (\text{I.9})$$

La valeur de E (kJ/mol) fournit des informations sur le type de mécanisme d'adsorption comme adsorption d'échange ionique chimique ou physique. Une valeur de E entre 8-16

kJ/mol correspond aux processus d'échange ionique chimiques. Dans le cas de $E < 8$ kJ/mol, le mécanisme d'adsorption est régi par sorption physique et il peut être dominé par diffusion de particules si $E > 16$ kJ/mol [208, 211].

➤ **Modèle de BET (Brunauer, Emmet et Teller)**

Les trois auteurs ont généralisé la théorie de Langmuir en admettant que l'adsorption correspond à plusieurs adsorptions monocouches, se comportant donc comme si elle était seule. L'isotherme BET a peu d'application en phase aqueuse, et sert surtout à déterminer les surfaces spécifiques des adsorbants par l'azote gazeux. Les hypothèses de ce modèle sont [197, 212] :

- ✚ la formation de multicouches d'adsorbant,
- ✚ une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant,
- ✚ l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes.

Le modèle de BET est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{P/P_0}{V\left(1-\frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (\text{I.10})$$

où :

V : quantité d'adsorbat fixée à la pression P exprimée en cm^3 TPN par gramme ;

P_0 : pression de vapeur saturée du gaz ;

V_m : capacité de la monocouche ;

C : constante liée aux énergies d'adsorption.

L'équation (I.10) permet de calculer le volume ou le nombre de molécules nécessaires pour former une monocouche. Connaissant l'aire de surface σ_m occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide, il est possible de calculer la surface spécifique, notée S_{BET} , à l'aide de :

$$S_{\text{BET}} = \frac{6,022 \times 10^{23}}{22414} \times V_m \times \sigma_m \quad (\text{I.11})$$

b. Modèles mono-soluté à trois paramètres

La plupart de ces modèles étant dérivés des modèles simples de Langmuir et de Freundlich [143]. Il est à noter que ces modèles ne peuvent pas être résolu analytiquement,

mais uniquement par les méthodes numériques, telle que la méthode des moindres carrés non-linéaire (NLLS).

➤ **Modèle de Redlich-Peterson**

C'est le modèle mono-soluté à trois paramètres qui est le plus cité et le plus utilisé dans la littérature parce qu'il peut être appliqué sur une large gamme de concentration [200, 213]. C'est un modèle empirique combinant les paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich.

Dans la première publication de Redlich et Peterson, le modèle est appliqué à l'adsorption en phase gazeuse [214]. Par analogie, son expression en phase liquide est de la forme suivante :

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e q_m}{1 + (K_{RP} C_e)^{1/n}} \quad (\text{I.12})$$

avec :

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre ;

C_e : concentration de la solution à l'équilibre ;

K_{RP} : constante d'équilibre relative au modèle de Redlich-Petersen ;

q_m : quantité adsorbée maximale (mg/g) ;

n : facteur d'hétérogénéité dépendant des propriétés de surface du matériau.

➤ **Modèle de Langmuir-Freundlich**

C'est une équation basée sur les isothermes de Langmuir et Freundlich. Elle décrit bien les surfaces hétérogènes. L'équation peut être écrite comme suit [213] :

$$q_e = \frac{q_m K_{LF} (C_e)^{1/n}}{1 + q_m K_{LF} (C_e)^{1/n}} \quad (\text{I.13})$$

avec :

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre,

C_e : concentration de la solution à l'équilibre,

K_{LF} : constante d'équilibre relative au modèle de Langmuir-Freundlich,

q_m : quantité adsorbée maximale (mg/g),

n : facteur d'hétérogénéité dépendant des propriétés de surface du matériau.

I.4.6 CINÉTIQUE D'ADSORPTION

a. Généralités

Les phénomènes d'adsorption peuvent être également représentés et étudiés d'un point de vue cinétique. Les données cinétiques expérimentales concernant la quantité adsorbée de polluant (adsorbat) en fonction de la variation du temps de contact sont intéressantes car elles permettent d'obtenir des renseignements sur les étapes d'adsorption. La cinétique de fixation résulte, en effet, de différentes étapes exerçant un contrôle plus ou moins marqué en fonction des conditions expérimentales utilisées dans le système [215].

L'ensemble de la littérature considère que la sorption à l'interface liquide/solide, avec une réaction localisée dans les pores, comprend cinétiquement trois étapes importantes, si on exclut le transport du soluté au sein de la solution :

- la diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant, appelée « diffusion externe »,
- la diffusion dans les pores de l'adsorbant, dite « diffusion intra-particulaire »,
- la réaction d'adsorption (et de désorption) proprement dite « réaction de surface ».

Une (ou plusieurs) de ces étapes peut être cinétiquement déterminante. La réaction de surface étant également une étape rapide, certains auteurs considèrent que seules les diffusions de film externe et intra-particule gouvernent la cinétique d'adsorption [216].

b. Modélisation de la cinétique d'adsorption

1) Modèles cinétique de la réaction de surface

➤ Modèle pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la quantité adsorbée q_t à cet instant et que l'adsorption est réversible [217]. Autrement dit, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin d'équilibre. La loi de vitesse du pseudo premier ordre s'écrit:

$$\frac{dq}{dt} = \ln(q_e - q_t) \quad (\text{I.14})$$

L'intégration de l'équation (I.14) donne [217, 218]:

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = \text{Ln}q_e - K_1 t \quad (\text{I.15})$$

où :

k_1 : constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre ;

q_t : capacité d'adsorption à l'instant t ;

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre.

➤ **Modèle du pseudo seconde ordre**

La réaction du deuxième ordre est exprimée par l'équation suivante [219]:

$$\frac{dq}{dt} = \ln(q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.16})$$

L'intégration de l'équation (I.16) donne [219, 220]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{I.17})$$

où :

K_2 : la constante de vitesse du pseudo deuxième ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

L'expression suivante démontre la vitesse initiale de sorption h ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) [221] :

$$h = K_2 q_e^2 \quad (\text{I.18})$$

➤ **Modèle d'Elovich**

L'équation d'Elovich est applicable à la sorption chimique sur des surfaces de solide énergétiquement hétérogènes, est donnée par [220]:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (\text{I.19})$$

Pour simplifier l'équation d'Elovich, Chien et Clayton [222] ont assumé que $\alpha \beta \gg 1$, et en appliquant les conditions aux limites $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, l'équation (I.19) devient alors :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (\text{I.20})$$

où :

α : vitesse initiale d'adsorption en (mg/g min) ;

β : constante de sorption liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg).

2) Modèles basé sur la diffusion moléculaire

Le transport des particules d'adsorbant de la phase aqueuse vers la surface de l'adsorbant se produisent dans plusieurs étapes. Le processus d'adsorption peut être contrôlé par une ou plusieurs étapes, par exemple diffusion externe, diffusion de pore et l'adsorption sur la surface de pore, ou une combinaison de plus qu'un seul processus [223].

➤ Modèle de la diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris (*pore diffusion model* (PDM)). La molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide, et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci. En cours de son chemin elle s'équilibre localement le long de la paroi du pore, par adsorption.

Quand il y a une possibilité de diffusion d'adsorbant à l'intérieur des pores de l'adsorbant, la constante de vitesse de diffusion d'intra-particulaire (k_{int} exprimée en mg/g min^{1/2}) pourrait être obtenue à partir de l'équation de Morris et Weber [224, 225] :

$$q_t = K_{\text{int}} t^{1/2} + C \quad (\text{I.21})$$

C : constante qui donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite, si cette valeur est grande donc l'épaisseur de la couche est grande.

Le coefficient de diffusion D_p est déduit de la formule suivante [226]:

$$D_p = 0.03 \frac{r_0^2}{t_{1/2}} \quad (\text{I.22})$$

$t_{1/2}$: le temps de demi-réaction (réaction d'adsorption à l'équilibre) en second ;

r_0 : le diamètre des grains de l'adsorbant en cm ;

D_p : le coefficient de diffusion intra-particule (cm² s⁻¹).

Si le tracé de q_t en fonction de $t^{0.5}$ donne une droite, donc le processus d'adsorption est contrôlé par diffusion intra-particule seulement. Cependant, si les données montrent une

allure multilinéaires, alors deux étapes ou plus influencent le processus d'adsorption. Généralement, la courbe de ce modèle présente une multi-linéarité indiquant l'existence de plusieurs étapes. La première tranche est attribuée au phénomène de diffusion à la surface externe du solide (adsorption instantanée). La deuxième partie représente une adsorption contrôlée par le phénomène de diffusion intra-particulaire (adsorption progressive), cette étape est limitante.

➤ **Modèle de diffusion dans le film liquide**

Le modèle cinétique de diffusion dans le film liquide (couche limite) est donné par l'équation suivante [227]:

$$-\log\left(1 - \left(\frac{q_t}{q_e}\right)^2\right) = K_d t \quad (I.23)$$

tel que :

K_d : constante de vitesse (s^{-1}).

En utilisant cette constante on peut calculer le coefficient de diffusion D (cm^2/s) par la relation suivante :

$$K_d = \frac{4\pi^2 D}{2.3d^2} \quad (I.24)$$

Sachant que d est le diamètre moyen des particules (cm).

I.4.7 CHALEUR D'ADSORPTION

On distingue trois types de chaleurs d'adsorption :

- la chaleur intégrale d'adsorption qui est l'énergie moyenne libérée pour l'adsorption d'une quantité unitaire de soluté,
- la chaleur différentielle d'adsorption q_d qui est l'énergie ramenée à l'unité de masse libérée par l'adsorption d'une quantité infiniment petite de soluté. Cette chaleur varie avec la quantité de soluté adsorbée,
- la chaleur isothermique q_{st} d'adsorption qui correspond à la variation d'énergie pour un recouvrement constant de la surface de l'adsorbant

Huckel a montré que la chaleur isothermique d'adsorption qu'il a initialement appelé chaleur isothermale d'adsorption était liée à la chaleur différentielle d'adsorption q_d par la relation :

$$q_{st} = q_d + RT \quad (I.25)$$

Le terme RT représente le travail effectué par une mole lors de l'adsorption.

D'un point de vue pratique, c'est la chaleur différentielle d'adsorption qui a le plus d'intérêt puisque c'est elle que l'on doit prendre en compte pour les calculs des unités d'adsorption. Elle peut être facilement déduite de la connaissance de la chaleur isostérique d'adsorption, qui elle-même peut être facilement évaluée à partir des équilibres d'adsorption. Rappelons que l'isoptère représente la variation de la pression partielle P (ou de la pression relative P/P_0) du soluté en fonction de la température; la quantité de soluté fixée à la surface restant constante [228].

La loi de Clausius-Clapeyron permet d'écrire :

$$\frac{d \ln P_0}{dt} = \frac{q_{st}}{RT^2} \quad (\text{I.26})$$

A partir de cette relation on peut déterminer la chaleur isostérique.

Dans le cas d'une réaction d'adsorption des molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs ΔG est composée de deux termes, l'enthalpie (H) qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbante, et l'entropie (S) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface d'adsorbant. L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat -adsorbant envisagé.

Un système thermodynamique évolue toujours spontanément vers un niveau énergétique le plus bas. L'expression de l'énergie libre est donnée par la relation suivante :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{I.27})$$

- ΔH ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) : variation d'enthalpie ;
- ΔS ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) : variation d'entropie.

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique 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.

I.4.8 FACTEURS INFLUENÇANT L'EQUILIBRE D'ADSORPTION

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

➤ **Surface spécifique**

La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale [229].

➤ **Porosité**

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [230].

➤ **Nature de l'adsorbé**

D'après la règle de Lundenius "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée"[231].

➤ **Polarité**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...).

➤ **Température**

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées [229].

➤ **Autre paramètres**

Plusieurs facteurs comme, la concentration initiale, la quantité de l'adsorbant, pH et le temps de contact, ont des effets profonds sur l'adsorption.

I.4.9 APPLICATIONS DE L'ADSORPTION

Le charbon actif a été utilisé pour la récupération d'un colorant azoïque dispersif Rouge 167 [232]. L'argile est largement utilisée comme adsorbant, on peut citer la bentonite d'origine d'Australie traitée thermiquement et chimiquement a été appliquée pour récupérer le

colorant Rouge de Congo [233] et une argile d'origine turque non traité pour l'adsorption d'un colorant rouge acide 88. Les résultats ont indiqué que ce matériau naturel et peu coûteux peut être un adsorbant utile et efficace pour récupérer des colorants [234]. Une autre étude a consisté à utiliser la dolomie locale (Ouled Mimoune) pour récupérer le pentachlorophénol en phase aqueuse [235]. Un autre travail a pour objectif d'appliquer les déchets de l'industrie de tannerie pour récupérer les colorants jaune acide 194, rouge acide 357 et noir acide 210 [236].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. Foucault, JF. Raoult, Dictionnaire de géologie, Ed. Masson, Paris, 1980.
- [2] Projet d'étude, Inventaire détaillé des techniques de curage, transport, traitement et usages des sédiments, "Méthodes de gestion et de réutilisation des sédiments pollués", Projet européen LIFE réalisé par In Vivo, l'Agence de l'eau Artois Picardie, 2002.
- [3] J. Beauchamp, Cours de Sédimentologie, Université de Picardie, 2005.
- [4] J. Costet, G. Sanglerat, Cours pratique de mécanique des sols, Ed. Dunod, Paris, 1981.
- [5] M. Mustin, Le compost, Gestion de la matière organique, Ed. Tec et Doc, 1987.
- [6] R. Boutin, Dragage et rejets en mer. Les produits de type vase, Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées, Paris, 2000.
- [7] J.C. Olivry, Cours d'initiation à l'étude et à la mesure de l'érosion et des transports solides, INPL, Nancy, 1991.
- [8] A. Demmak, Contribution à l'étude de l'érosion et des transports solides en Algérie septentrionale. Thèse de docteur-ingénieur, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1982.
- [9] B. Touaibia, Problématique de l'érosion et du transport solide en Algérie septentrionale, Sécheresse 21 (2010) 1.
- [10] A. Semcha, Valorisation des sédiments de dragage : Applications dans le BTP, cas du barrage de Fergoug. Thèse Doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2006.
- [11] W. Remini, B. Remini, La sédimentation dans les barrages de l'Afrique du nord, Courrier du Savoir N°04, Juin 2003, 65.
- [12] B. Remini, Quantification du transport solide dans le bassin versant de l'oued Isser. Application à l'envasement du barrage de Béni Amrane, 2^{ème} CMEE Alger Oct. 2002.
- [13] B. Kadik, L'érosion des sols en Algérie : Problèmes et perspectives, Séminaire sur le bilan de l'efficacité des techniques et l'aménagement des bassins versants. Médéa : INRF, 1987.

- [14] A. Benamar, A. Alem, Approche de valorisation des sédiments de dragage, 21^{ème} Rencontres Universitaires de Génie Civil (2003) 1.
- [15] B. Touaibia, M.K. Touaibia, B. Benlaoukli, A. Bessalem, M.F. Sidi Mousa, Hydrol Sci. J. Red Book 292 (2005) 333.
- [16] B. Remini, L'envasement des barrages: quelques exemples algériens, Université de Blida.
- [17] C. Migniot, Tassement et rhéologie des vases, La Houille Blanche N° 1 et N°2, 1989.
- [18] B. Waeles, P. Le Hir, Modélisation du transport de sédiments mixtes (vase et sable fin), VIII^{èmes} Journées Nationales Génie Civil – Génie Côtier, Compiègne, 2004
- [19] B. Remini, Envasement des retenues de barrages en Algérie: importance, mécanismes et moyen de lutte par la technique du soutirage. Thèse Doctorat d'état, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, 1997.
- [20] Z. Labiod, Valorisation des boues de curage du barrage de Bouhanifia, 2^{ème} séminaire national sur les ressources en eau, centre universitaire de Mascara (Algérie), 21 & 22 Avril 2002.
- [21] S. Kenai, B. Remini, Utilisation de la vase des barrages pour la fabrication des matériaux de construction. Journal d'animation scientifique du Génie Rural, Université de Blida, Mars 1999.
- [22] B. Remini, Valorisation de la vase des barrages : quelques exemples algériens. Larhyss Journal 05 (2006) 75.
- [23] C. Huang, J.R. Pan, K.D. Sun, C.T. Liaw, Water Science and Technology, IWA Publishing 44 (2001) 273.
- [24] N. Belas, N. Besseghier, A. Mebrouki, N. Bouhamou, EDP Sciences Journals, Matériaux et Techniques 97(2009) 231.
- [25] N. Bouhamou, A. Mebrouki, N. Belas, S. Aggoun, A. Benaïssa, A. Kheirbek, Valorisation des déchets naturels dans l'élaboration des nouveaux bétons et matériaux de construction, 20^{ème} Congrès Français de Mécanique, Besançon, 2011.
- [26] O. Nasreddine, Influence des sédiments sur la stabilité d'un barrage Chofa II, Mémoire de Magister, Université de Mascara, 2009.
- [27] F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly, Handbook of Clay Science, 2006.
- [28] J. Lapparent, Formules structurales et classification des argiles, Zeitschr. Krist., 98 (1937) 233.
- [29] A. Guy, P. Roland, G. Claude, Précis de minéralogie, Ed. Masson, Paris 1978.
- [30] M. Déribéré, A. Esme, La bentonite, Ed. Dunod, Paris 1951.

- [31] E. Eslinger, D. Pevear, Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course 22. Soc. Economic Paleontologists and Mineralogists, Tulsa, USA, 1988.
- [32] Y. Deng, G. N. White, J. B. Dixon, J. Colloid and Interface Sci., 250 (2002) 379.
- [33] G. Pedro, Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol, Ed. Du chaufour, Paris, 1994.
- [34] R. Schoonheydt, Mineral Surfaces, Ed. Chapman & Hall, Londres, 1995.
- [35] R.E. White, Principles and practice of soil science: The soil as a natural resource. Blackwell, 1999.
- [36] J. Thorez, Argilloscopy of weathering and sedimentation. Bull. Soc. Geol. Belge, 98 (1989) 245.
- [37] J. Fripiat, J. Chaussidon, A. Jelli, Chimie physique des phénomènes de surface : applications aux oxydes et aux silicates, Ed. Masson et Cie, Paris 1971.
- [38] A. Mehlich, Soil Sci. 66 (1948), 429.
- [39] M. Janek, G. Lagaly, Colloid Polym Sci 281 (2003) 293.
- [40] L. Orsini, J.C. Remy, Science du sol, 4 (1976) 269.
- [41] J. Pleyrier, A. Cremers, Farad. Trans, 71 (1975) 256.
- [42] F. Bergaya., M. Vayer, Applied clay science, 12 (1997) 275.
- [43] L.P. Meier., G. Kahr, Clays and Clay Minerals, 47 (1999) 386.
- [44] R. Morel, Les sols cultivés, Ed. Lavoisier, Paris, 1996.
- [45] W.W. Eckenfelder, Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, technique et documentation, Ed. Lavoisier, Paris 1982.
- [46] F. Edeline, Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds, tribune de l'eau N° 565,5 Ed. CEDEDOC, Liège 1993.
- [47] S. Barles, D. Breyse, Le sol urbain, Ed. Economica, Paris, 1999.
- [48] D.C. Adairiano, Trace elements in the terrestrial environment, Ed. Springer Verlag, New York, 1986.
- [49] E. Callender, Treatise on Geochemistry 9 (2003) 67.
- [50] M.M.S. Aranguren, Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers: Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique, Thèse Doctorat, Université Toulouse III – Paul Sabatier, 2008.

- [51] P. Prudent, Origine et spéciation des métaux traces dans les déchets ménagers, leur évolution au cours du compostage et de valorisation agricole, Thèse Doctorat, Université de Provence, Marseille I, 1993.
- [52] S. Arris, Etude Expérimentale de l'Élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales, Thèse Doctorat, Université de Constantine, 2008.
- [53] B.J. Alloway, D.C. Ayres, Chemical Principles of Environmental Pollution. 2nd Ed. Chapman and Hall, London, 1997.
- [54] F.C. Wu, R.L. Tseng, R.S. Juang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 270.
- [55] W. H. Cheung, N. Jcy, G. Mckay, *J. Chem. Techn. & Biotech.* 78 (2002) 562.
- [56] O. Altin, , O. H. Ozbelge, T. Dogu, *J. Chem. Techn. & Biotech.* 74 (1999) 1131.
- [57] M. Nagy, J. Konya, *Colloids and Sur. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 137 (1998) 231.
- [58] L. Mercier, C. Detellier, *Environmental Science and Technology*, 29 (1995) 1318.
- [59] R. Celis, M. C. Hermosin, J. Cornejo, *Envir. Sci. and Techn.* 34 (2000) 4593.
- [60] K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta, *Applied Clay Science* 41 (2008) 1.
- [61] P. Srivastava, B. Singh, M. Angove, *J. Colloid. Interf. Sci.* 290 (2005) 28.
- [62] E.J. Elzinga, D.L. Sparks, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65 (2001) 94.
- [63] M.F. Brigatti, S. Colonna, D. Malferrari, L. Medici, *Appl. Clay Sci.* 28 (2005) 1.
- [64] S. Veli, B. Alyuz, *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 226.
- [65] T. Lenoir, Mécanismes de rétention du cuivre dans les sols : Évaluation statistique des approches macroscopiques et spectroscopiques, Thèse Doctorat, Université de Grenoble, France (2011).
- [66] Jr. Hurlbut, C. Klein, *Manual de Mineralogía de Dana*. Editorial Reverté, Barcelona, (1982) 564.
- [67] B.H. Mahan, *Química. Curso Universitario. Fondo Educativo Interamericano S.A.* (1987).
- [68] H.K. Wedepoh, *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 59(1995) 1217.
- [69] R. R. Lavwerys, *Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles*, 4^{ème} édition Masson, Paris (2003).
- [70] J. Emsley, *Les éléments chimiques*, 2^{ème} édition Polytech. (1993).
- [71] J.E. Fergusson, *The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects*, 1. Pergamon Press, Oxford (1990) 614.
- [72] G.S. Plumlee, T.L.Ziegler, *Elservier-Pergamon*, Oxford (2003) 264.

- [73] Y.H. Huang, C.L. Hsueh, H.P. Cheng, C.Y. Chen, *J. Hazard. Mater.* 144 (2007) 406.
- [74] S. Al-Asheh, N. Abdel-Jasou, F. Barat, *Adv. Environ. Res.* 6 (2002) 221.
- [75] H. Aydin, Y. Bulut, C. Yerlikaya, *J. Environ. Manage.* 87 (2008)37.
- [76] D.W. Cox, Disorders of copper transport, *Br. Med. Bull.* 55 (1999) 544.
- [77] M.M. Rao, A. Ramesh, G.P.C. Rao, K. Sessaiah, *J. Hazard. Mater.* B129 (2006) 123.
- [78] Hach Water Analysis Handbook, Hach Company, 4th ed. (2003) 70.
- [79] Indian Standards Institute, Industrial Wastewater in Inland Surface Water. IS:2490-1974.
- [80] B. Erdem, A. Özcan, Ö. Gök, A. S. Özcan, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 418.
- [81] E. Pehlivan, A. M. Özkan, S. Dinç, S. Parlayici, *J. Hazard. Mater.* 15 (2009) 1044.
- [82] B. Nasernejad, Z. Esslam, B.B. Pour, M.E. Bygi, *Process Biochem.* 40 (2005) 1319.
- [83] E. Demirbas, N. Dizge, M.T. Sulak, M. Koby, *Chem. Eng. J.* 148 (2009) 480.
- [84] T.C. Hsu, C.C. Yu, C.M. Yeh, *Fuel* 87 (2008) 1355.
- [85] B. Khalfaoui, A.H. Meniai, R. Borja, *J. Chem. Tech. Biothechnol.* 64 (1995) 153.
- [86] B. Yu, Y. Zhang, A. Shukla, S. Shyam, L. Kenneth, *J. Hazard. Mater.* B80 (2000) 33.
- [87] M.E. Losi, C. Amrhein, *Rev. Envir. Contamination and Toxicology* 13 (1994) 91.
- [88] B.J. Alloway, Heavy metals in soils. Second edition. Blackie Academic and Professional, London (1995) 368.
- [89] F.C. Richard, A.C.M. Bourg, A review. *Water Research*, 25 (1991) 807.
- [90] B.M. Weckhuysen, C.P. Wachs, R.A. Schoonheydt, *Chem. Rev.* 96 (1996) 3327.
- [91] Institut National de Recherche et de sécurité, Chromates et dichromates de sodium et de potassium. Fiche toxicologique, (1987) 180.
- [92] M.E. Losi, C. Amrhein, W.T. Frankenberger, *J. Enviro. Gual.* 23 (1994) 141.
- [93] R.W. Puls, D.A. Clark, C.J. Paul, J. Vardy, *Journal of Soil Contamination*, 2 (1994) 203.
- [94] F.O. Thomas, K.H. Benjamin, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 62 (1995) 30.
- [95] C. Namasivayam, S. Senthilkumar, *Intern. J. Environmental Studies*, 46 (1994) 311.
- [96] S. De Flora, K.E. Wetterhahn, *Life Chemi Reports*, 7 (1989)169.
- [97] E. Otabbong, *Commun. In Soil Sci. Plant Anal.* 21 (1990) 687.
- [98] G.E. Schubert, E. Sinner, G. Otten, *Virch. Arch. Abt. Path. Anat.*, 353(1997) 207.
- [99] T. Norseth, *Environmental Health Perspectives*, 40 (1981) 121.
- [100] Catalogue des normes antipollution, Manuel sur l'environnement, Documentation pour l'étude et l'évaluation des effets de l'environnement, Volume 2, Ed. Viewg, (1996).
- [101] E.R. Christensen, J.T. Delwiche, *Water Res.* 16 (1982) 729.
- [102] V.J. Inglezakis, M.D. Loizidou, H.P. Grigoropoulou, *Water Res.* 36 (2002) 2784.

- [103] Z. Zaroual, H. Chaair, A.H. Essadki, K. El Ass, M. Azzi, *J. Chem.Eng.* 148 (2009) 488.
- [104] C. Visvanathan, R. Ben Aim, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 30 (2000) 1.
- [105] S. Malamis, E. Katsou, D. Chazilias, M. Loizidou *J.Membrane Sci.* 333 (2009) 12.
- [106] A. Chakir, J. Bessiere, K.E.L. Kacemi, B. Marouf, *J. Hazard. Mater.* 95 (2002) 29.
- [107] A. Talidi, Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. Thèse Doctorat, Université de Mohamed V – AGDAL, Maroc (2006).
- [108] D. Samake, Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile, Thèse Doctorat, Université Joseph Fourier de Grenoble et l'Université de Bamako (2008).
- [109] D. Wu, Y. Sui, S. He, X.Wang, C. Li, H. Kong, *J. Hazard.Mater.* 155 (2008) 415.
- [110] J. Lach, E. Okoniewska, E. Neczaj, M. Kacprzak, *Desalination* 206 (2007) 259.
- [111] A. Morozova, *Russian J. Appl. Chem.*, 68 (1995) 673.
- [112] K.S. Chang., C.F. Lin, D.Y. Lee, S.L. Lo, *J. Colloid Interface Sci.* 165 (1994) 169.
- [113]A. Karnis, Traitement à haute pression et haute température de déchets de métaux lourds, vers de nouveaux matériaux stables, Thèse Doctorat, Université Paris-est Marne-la-Vallée, France (2009).
- [114] W.J. Masschelein, *Processus unitaire du traitement de l'eau potable*, Ed. Cebedoc, Liège (1996).
- [115] M. Robert. *Le sol - Interface dans l'environnement. Ressource pour le développement*, Ed. Masson, Paris (1996).
- [116] I. Kula, M. Ugurlu, H. Karaoglu, A. Celik, *Bioresour. Res.* 99 (2008) 492.
- [117] G.H. Pino, M.L. Torem, G.A.S. Pinto, *Mineral Eng.* 19 (2006) 380.
- [118] O.L. Gaskova, M.B. Bukaty, G.P. Shironosova, V.G. Kabannik, *Russian Geology and Geophysics* 50 (2009) 87.
- [119] R. Zhu, R. Yu, J. Yao, D. Mao, C. Xing, D. Wang, *Catalysis Today* 139 (2008) 94.
- [120] K.O. Adebowale, I.E. Unuabonah, B.I. Olu-Owolabi, *J.Hazar. Mater.* B134 (2006) 130.
- [121] N. Bouchenafa-Saïb, K. Khouli, O. Mohammedi, *Desalination* 217 (2007) 282.
- [122] P. Arnauld, *Cours de chimie organique*, 15^{ème} Ed. Dunod, 1990.
- [123] A. Welham, *J. Soc. Dyers colour.* 116 (2000) 140.
- [124] J.J.Donzé, *Colorants textiles, Traité Constantes physico-chimiques, Techniques de l'Ingénieur K 350*,1988.
- [125] *Colour Index*, The Society of Dyers and Colourists. Revised third edition, UK, 1975.

- [126] E. Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « électro-fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse Doctorat de l'université de marne-la-vallée, 2004.
- [127] X. Lejeune, Définition, classification, mode d'utilisation des matières colorantes, Bâle : Ciba Geigy, 1989.
- [128] C. Ouahes, Chimie Organique, Ed. O.P.U, 1988.
- [129] M.A. Weaver, L.Shuttleworth, Dyes and Pigments, 3 (1982) 81.
- [130] P. Grecias, Chimie Organique. Cours et exercices d'application. Ed. Tec & doc, 1997.
- [131] M. Capon, C. Valette, V. Courilleau-Haverlant, Chimie des couleurs et des odeurs, Ed. Cultures et techniques, 1993.
- [132] M.N. Crepy, Dermatoses professionnelles aux colorants, Document pour le Médecin du Travail, INRS, N° 100, 2004.
- [133] E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, Cancer Res. 39 (1979) 4412.
- [134] D. Kornbrust, T. Barfknecht, Environ. Mutagen. 7 (1985) 101.
- [135] M. Hedayatullah, Les Colorants Synthétiques, Ed. P.U.F, 1976.
- [136] N. Barka, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, Thèse doctorat, Université Ibn Zohr, Agadir, Maroc,2008
- [137] J. Shore, Colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties. V.1-Colorants, Society of dyers and colourists, Angleterre, 1990.
- [138] J. Belegaud, Les colorants industriels, Encyclopédie médico-chirurgicale. Ed.techniques, Paris, 1987.
- [139] H. Zollinger, Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, 2nd Ed, VCH, 1991.
- [140] J.C. Greene, G.L.Baughman, Text. Chem. Color. 28 (1996) 23.
- [141] L. Rehn, Archiv Für Kinische Chirurgie, 50 (1895) 588.
- [142] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), survey of azo-colorants in Denmark, toxicity and fate of azo dyes, 2000.
- [143] S. Tsuda, N. Matsusaka, H. Madarame, Mutation research 465 (2000) 11.
- [144] M.A. Brown, S.C. Devito, Crit. Rev. Env. Sci. Tec. 23 (1993) 249.
- [145] K.L. Hatch, Curr. Probl. Dermatol. 31(2003) 139.
- [146] B.P. Cho, T. Yang, L.R. Blankenship, Chem. Res. Toxicol. 16 (2003) 285.
- [147] K.K. Panday, G. Prasad, V.N. Singh, Water Air Soil Pollut. 27 (1986) 287.

- [148] S. Malato, J. Blanco, J. Caceres, A. Aguera, A. Rodriguez, *Catal. Today* 76 (2002) 209.
- [149] J. Blanco, S. Malato, P. Fernandez, A. Vidal, A. Morales, *J.Sol. Energy* 67 (2000) 317.
- [150] J.C. Yu, W. Ho, J. Lin, H. Yip, P.K. Wong, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 2296.
- [151] F. Pilliere, J.F. Galey, A. Maison, Colorants réactifs dans le secteur de l'ennoblissement textile : pathologies allergiques liées à leur utilisation, *Doc. Med. Trav.* 85 (2001) 33.
- [152] N. Rosenberg, Allergie respiratoire professionnelle aux matières colorantes. Allergologie-pneumologie professionnelle TR 33, *Doc Med Trav.* 98 (2004) 255.
- [153] S.M. Wilkinson, K. McGechaen, Occupational allergic contact dermatitis from reactive dyes, *Contact Dermatitis*, 35 (1996) 376.
- [154] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J-M. Herrmann, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* 158 (2003) 27.
- [155] K. Macounova. J. Urban, H. Krysova, J. Jirkovsky, J. Ludvik, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.* 140 (2001) 93-98.
- [156] S. Barclay, C. Buckley, Water Research Commission, 1 (2000).
- [157] H.F. Lin, R. Ravikrishna, K.T. Valsaraj, *Sep. Purif. Technol.* 28 (2002) 87.
- [158] M. Adnosinda, M. Martins, L.J.D. Nelson, M.J. Queiroz, *Chomosphere*, 52 (2003) 967.
- [159] R. Jin, h. Yang, A.Zhang, J. Wamp, G. Liu, 2 *J. Haza. Matr.*, 163 (2009) 1123.
- [160] K. Kumar, S. S. Devi, K. Krishnamurthi, S. Gampawar, N. Mishra, G.H. Pandya, T. Chakrabarti, *Bioresource Technology* 97 (2006) 407.
- [161] S. Aliouche, Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photo-chimiques en milieu aqueux, Mémoire de magister, Université de Constantine 2007.
- [162] M. Greluk, Z. Hubicki, *Desalination* 278 (2011) 219.
- [163] H.Y. Shu, M.C. Chang, C.C. Chen, P.E. Chen, *J. Hazard. Mat.* 184(2010) 499.
- [164] J.R. Guimaraes, M.G. Maniero, R.N. Araújo, *J. Envir. Manag.* 110 (2012) 33.
- [165] A.R. Tahrani Bagha, N.M. Mahmoudi, F.M. Menger, *Desalination*, 260 (2010) 34.
- [166] C.A. Basha, K.V. Selvakumar, H.J. Prabhu, P. Sivashanmugam, C.W. Lee, *Separation and purification technology* 79 (2011) 303.
- [167] J.Fan, X. Hu, Z. Xie, K. Zhang, J. Wang, *Chem. Eng. J.* 179 (2012) 44.
- [168] W.K. Gupta, R.Jain, A.Mittal, T.A. Saleh, A. Nayak, *Mater. Sci. Eng.* 32(2012) 12.
- [169] J.Gao, R.Jiang, J.Wang, B. Wang, K.li, P.Kang, Y.Li, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 1041.
- [170] P.Chowdhury, T.Viraraghavan, A Review science of the total Environnement, 407 (2009) 2474.
- [171] B.Jiang, J.Zheng, Q. Liu, M. Wu, *Chem. Eng. J.* 204 (2012) 32.

- [172] P.Kariyajjanavar, N. Jogtapa, Y.A. Nayaka, J. Hazar. *Matr.* 190 (2011) 952.
- [173] S. Hammami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse Doctorat, Université Paris-Est et Tunis El Manar, 2008.
- [174] S. Bouafia, Dégradation des colorants de textile par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse Doctorat, Université Paris-Est et Saâd Dahlab, 2010.
- [175] M.S. Ouali, Cours de Procédés unitaires biologiques et traitement des eaux.
- [176] J.S. Taylor, E.P. Jacobs ; *Water treatment membrane processes*, New York, Mc Graw-Hill, 1996.
- [177] V. Calabro, G.Pantano, R.Kang, R. Molinari, E.Drioli, *Desalination* 78 (1990) 257.
- [178] L. Shu, T.D. Waite, P.J. Bliss, A. Fane, V. Jegatheesan, *Desalination* 172 (2005) 235.
- [179] K. M. Nowak, M. Kabsch-Korbutowics, T. Winnickit, *Desalination* 105 (1996) 91.
- [180] J.L. Vaz, A. Boussaoud, Y. Aït Ichou, M. Petit-Ramel, *Analisis* 26 (1998) 83.
- [181] M. Marcucci, G. Nosenzo, G. Capannelli, I. Ciabatti, *Desalination* 138 (2001) 75.
- [182] I. Petrinić , N. P. Raj Andersen, S. Šostar-Turk, *Dyes and pigments* 74 (2007) 512.
- [183] F. Harrlekas, Couplage des procédés aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile, Thèse Doctorat, Université Cadi Ayyad de Marrakech et de L'institut polytechnique de Lorraine, 2008.
- [184] A.F.Viero, A.C.R. Mazzarallo, K. Wada, I.C. Tessaro, *Desalination* 149 (2002) 145.
- [185] S. Bapic, N. Koprivanac, A. L.C. Bozic, *Color. Technologie* 116 (2000) 352.
- [186] J.H. Kim, Y.Lee, J.Yang, B.Lee, C. Rank, S.Kim, *Desalination* 168 (2004) 287.
- [187] C.L Yong, J. McGarrahan, *J. Haz. Mater.*, 127 (2005) 40.
- [188] S.F. Kang, C.H. Liao, M.C. Chen, *Chemosphere* 46 (2002) 923.
- [189] H. Selcuk, *Dye and pigment* 64 (2005) 217.
- [190] A.Y. Zahrim, C. Tizaoui , N. Hilal, *Desalination* 266 (2011) 1-16.
- [191] R. Sanghi, B. Bhattacharya, A. Dixit, V. Singh, *J. Envir. Manag.* 81 (2006) 36.
- [192] V. Golob, A. Vinder, M. Simonic, *Dyes and pigments* 67 (2005) 93.
- [193] T. Deschamps, M. Benzaazoua, B. Bussière, T. Belem, M. Mbonimpa, *La revue Vertigo en sciences de l'environnement* 2 (2006) 1-11.
- [194] S. T. Gregg, K. W. Sing, *Adsorption surface area and porosity*, 2nd Ed. Academic press, London, 1977.

- [195] E. Mechrafi, Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Thèse Doctorat. Université Mohammed V, Maroc, 2002.
- [196] M. El Azzouzi, Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau. Thèse Doctorat. Université Mohammed V, Rabat, Maroc, 1999.
- [197] S.E.Chitour, Physico-chimie des surfaces : L'adsorption gaz-solide et liquide-solide, T 2, 2^{ème} Ed. OPU, 2004.
- [198] E. Koller, Aide- mémoire : Génie chimique, Ed. Dunod, Paris, 2001.
- [199] W.J. Weber, B.M. Van Vliet, Ann. Arbor. Science, 1 (1980) 15.
- [200] C.H. Giles, D. Smith, J. Colloid Interf. Sci. 47 (1974) 755.
- [201] G. Limousin, J.P. Gaudet, L. Charlet, S.Szenknet, Appl. Geoch. 22 (2007) 275.
- [202] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) 1361.
- [203] K.R. Hall., L.C. Eagleton, A.Acrivos, T.Vermeulen, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 5 (1966) 212.
- [204] K. Saltal, A. Sar, M. Aydın, J.Hazard. Mater.141 (2007) 258.
- [205] H. Zheng, Y. Wang, Y. Zheng, S. Liang, M. Long, Chem. Eng. J. 143 (2008) 117.
- [206] H.M.F. Freundlich, Z. Phys. Chem. 57 (1906) 385.
- [207] F. Rouquerol, Textures des solides poreux ou divisés. Technique de l'ingénieur, P 3645, 1982.
- [208] M. M. Dubinin, E.D. Zaverina, L.V. Radushkevich, Zh. Fiz. Khim. 21 (1947) 1351.
- [209] L. J. Kennedy, J.J.Vijaya, K.Kayalvizhi, G. Sekaran, Chem. Eng. J. 13 (2007) 279.
- [210] H. Zheng, D Liu, Y. Zheng, S. Liang, Z. Liu, , J.Hazard. Mater. 158 (2008a) 65.
- [211] C.E. Chitour, Chimie des surfaces, Introduction à la catalyse, Ed. OPU, Alger 1981.
- [212] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, J.Hazard. Mater. 147(2007b) 401.
- [213] O. Redlich, D.L. Peterson, Journal of Physical Chemistry 63 (1959) 1024.
- [214] G. McKAY, Adsorption 4 (1998) 361.
- [215] G. Crini, P.M Badot, E. Guibal, Chitine et chitosane : Du biopolymères à l'application, Presses universitaires de Franche- Comté, Université de Franche-Comté, 2009.
- [216] S. Lagergren, K. Sven. Vetenskapsakad. Handl. 24 (1898) 1–39.
- [217] D. Wen, Y.S. Ho, X. Tang, J. Hazard. Mater. B 133 (2006) 252.
- [218] Y.S. Ho, G. McKay, Process Biochem. 34 (1999) 451.
- [219] Y.S. Ho, G. McKay, J. Environ. Sci. Health Part B76 (B2) (1998) 183.
- [220] Z. Ronghai, Y. Ranbo, Y. Jianxi, M. Dan, X. Chaojian, Catalysis Today 139 (2008) 94.
- [222] S.H. Chien, W.R. Clayton, Soil Sci. Soc. Am., J. 44 (1980) 265.

- [223] T. K. Naiya, A. K. Bhattacharya, S. Mandal, J. Hazard. Mater. 163 (2009) 1254.
- [224] W.J. Weber, J.C. Morris, Pergamon Press, New York (1962) 231.
- [225] W.J. Weber, J.C. Morris, J. Sanitary Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng. 89 (1963) 31.
- [226] A.K. Battacharya, C. Venkobacher, J. Environ. Eng. Div. ASCE Proc. 110 (1984) 110.
- [227] K. Urano, H. Tachikawa, Ind. Eng. Chem. Res. 30 (1991) 1897.
- [228] A. Ramesh, D.J. Lee, J.W.C. Wong, J. Colloid and Interface Science, 291 (2005) 588.
- [229] W.J. Masschelein, Processus unitaires du traitement de l'eau potable. Ed. Cebedoc, Liège, 147 (1996) 381.
- [230] R. Ubago-Perez, F. Carrasco, Microp. Mesop. Mater. 92 (2006) 64.
- [231] G. Tchobanoglous, F. Burton, H.D. Stensel, Wastewater Engineering: Treatment and Reuse Metcalf Eddy, Inc. fourth edition, 2002.
- [232] L. Wang, J. Environmental Management 102 (2012) 79.
- [233] M. Toor, B. Jin, Chem. Eng. J. 187 (2012) 79.
- [234] S. T. Akar, R. Uysal, Chem. Eng. J. 162 (2010) 591.
- [235] R. Marouf, K. Marouf-Khelifa, J. Schott, A. Khelifa, J. Coll. Interf. Sci. 297 (2006) 45.
- [236] J.S. Piccin, C.S. Gomes, L.A. Feris, M. Gutierrez, Chem. Eng. J. 183 (2012) 30.

CHAPITRE II

CARACTERISATION STRUCTURALE ET TEXTURALE DES MATERIAUX (VASE CHORFA- ARGILE ZAHANA)

II.1. INTRODUCTION	66
II.2. CARACTERISATION DE LA VASE	66
II.2.1. Composition chimique	66
II.2.2 Analyse Thermique Différentielle et Gravimétrie (ATD et ATG)	68
II.2.3. Traitement thermique	69
II.2.4 Composition minéralogique (Diffraction des rayons X)	69
II.2.5 Spectrométrie infrarouge (IR)	72
II.2.6 Microscopie électronique à balayage (MEB)	75
II.2.7 Propriétés physico-chimiques de la vase	76

II.3. CARACTERISATION DE L'ARGILE ZAHANA	81
II.3.1. Composition chimique	81
II.3.2 Analyse par diffraction des rayons X	82
II.3.3 Spectrométrie Infrarouge (IR)	83
II.3.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)	85
II.3.5 Propriétés physico-chimiques de l'argile	86
II.4. CONCLUSION	88
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	89

CHAPITRE II

CARACTERISATION STRUCTURALE ET TEXTURALE DES MATERIAUX (VASE CHORFA- ARGILE ZAHANA)

II.1 INTRODUCTION

Le but de ce chapitre est de présenter les techniques analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés. Il sera subdivisé en deux parties: la première sera consacrée aux résultats des techniques d'analyses de la vase de Chorfa et la deuxième sur la caractérisation structurale et texturale de l'argile Zahana.

Nous présenterons en premier lieu, les propriétés physiques des matériaux notamment la distribution granulométrique et la composition chimique. Nous évoquerons aussi les résultats des techniques de caractérisation des solides telles que la diffraction des rayons X, spectrométrie infrarouge (IR), analyse thermique différentielle et gravimétrique (ATD, ATG), microscopie électronique à balayage (MEB) et la mesure de la surface spécifique par la méthode de BET.

Nous donnerons également un aperçu sur la mesure du point de zéro charge (PZC) et la capacité d'échange cationique.

Afin d'étudier plus profondément la vase, nous avons calciné cette matière brute à des températures 600, 800 et 1000°C.

II.2 CARACTERISATION DE LA VASE

II.2.1 Composition chimique

La vase utilisée dans cette étude a été obtenue à partir du barrage de Chorfa dans la région de Sig (Mascara, Algérie). C'est un matériau de couleur jaune, et douce au toucher. La taille des grains choisie de ce matériau est de 75 µm.

La composition chimique de la vase brute a été déterminée par une microsonde de type Camera SX- 50. Les résultats de l'analyse chimique quantitative de la vase sont représentés dans le tableau (II.1).

Tableau II.1. Composition chimique de la vase exprimée en pourcentage massique.

Constituants	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ O	MnO ₂	P.F
Pourcentage (%)	29,37	18,22	9,12	3,84	1,33	0,89	0,53	0,20	0,04	36,46

La silice, la chaux et l'alumine sont les oxydes majoritaires de notre échantillon. En revanche on note une forte proportion de la perte au feu (P.F). Cette dernière a été obtenue par calcination de l'échantillon à 1000 °C et ce, jusqu'à poids constant. Elle comprend :

- H₂O de la phase argileuse ;
- CO₂ provenant de la décomposition des carbonates ;
- H₂O et CO₂ provenant de la combustion des matières organiques.

Le rapport massique SiO₂/Al₂O₃ de la vase naturelle est de 3,22. Dans les argiles type 2/1, du fait des nombreuses substitutions, les valeurs du rapport SiO₂/Al₂O₃ sont généralement comprises entre 2 et 4 [1]. Ces valeurs élevées suggèrent la présence d'une quantité importante de silice libre. La teneur en oxyde de fer est assez importante ; d'après la littérature [2,3], le fer se trouve sous forme d'hydroxydes, à savoir la goethite (FeOOH), et/ou d'oxydes tels que l'hématite et la maghémite (Fe₂O₃). Enfin, la teneur élevée en CaO suggèrerait la présence de calcite CaCO₃ ainsi que la dolomie MgCa(CO₃)₂ vue la teneur non négligeable en magnésie MgO. Une étude a été faite sur l'analyse chimique de la vase de quelques barrages algériens les plus envasés [4], les résultats sont regroupés dans le tableau (II.2).

Tableau II.2. Analyse chimique de quelques barrages Algériens.

Vase du barrage	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO ₂
O. Fodda	44,5	14	13,6	5,5	1,75	1,3	0,8	-
Ghrib	29,6	2,1	13,7	5	1,6	1,1	0,3	-
Boughezoul	31	1,4	13	4,75	1,9	1,7	0,7	0,03
Fergoug	42	16	9	4	1,8	-	-	-
Bouhanifia	52	10,6	10,6	4,8	0,5	-	-	-
Hamiz	49,5	6,5	16,5	6	1,4	2,2	0,7	0,06
Macta	62,63	15,02	4,67	1,82	0,14	-	-	-

On constate d'après ce tableau que la composition chimique de la vase est variable, elle diffère d'un site à un autre. En général, le taux de silice est élevé par rapport aux autres constituants. La vase de barrage de Macta contient un pourcentage très important de silice, par contre, il est faible dans la vase de Ghrib qui a le même pourcentage que celle de Chorfa. La teneur en chaux CaO est élevée dans la vase d'Oued Fodda, Fergoug et Macta, mais elle reste très importante dans la vase de Chorfa. Une forte teneur de cet oxyde augmente la porosité.

Dans la majorité des échantillons de vase, la teneur en oxyde de Fer (Fe₂O₃) est presque égale ou supérieur à 5%, cela permet de les considérer comme étant des argiles à grande teneur en oxyde colorant.

II.2.2 Analyse Thermique Différentielle et Gravimétrique (ATD et ATG)

II.2.2.1 Principe

L'analyse thermique différentielle consiste à suivre en continu les variations structurales et changement de phase d'un échantillon en fonction de la température. Elle nous permet de connaître la température maximale où se passe la réaction de perte. Tandis que l'ATG nous informe sur les pertes de masse lors de la montée de la température.

L'origine des incidents observés en ATD réside dans la manifestation d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur, ou encore l'intervention dans un domaine étroit de température d'une forte variation de la chaleur spécifique [5]. La perte de masse a été mesurée sous N₂ à vitesse de chauffe de 10°C/min, entre la température ambiante et 1000°C. Les mesures d'analyses thermiques différentielles et gravimétriques ont été faites à l'aide d'un appareil de type SETARAM TG-DTA 92-16.

II.2.2.2 Interprétation des résultats

Les résultats de cette analyse effectuée sous atmosphère inerte (N_2) sont représentés sur la figure II.1.

On note l'existence d'un grand pic endothermique qui débute vers $500^\circ C$, et qui se termine à $1000^\circ C$ avec un petit crochet à $800^\circ C$, qui correspond vraisemblablement à la décarbonation de la magnésie et de la chaux. Concernant l'ATG on constate la formation de quatre paliers de perte de masse différents :

Entre 0 et $200^\circ C$: départ d'eau libre

200 et $400^\circ C$: départ de l'eau de constitution et l'eau zéolitique c-à-d l'eau comprise dans les canaux des argiles.

400 et $600^\circ C$: perte de l'eau cristalline c-à-d des ions OH de la structure.

600 et $700^\circ C$: perte de poids continue linéairement marquant la formation du métakaolin.

700 et $800^\circ C$: une perte considérable de masse générée par le dégagement de CO_2 des carbonates.

800 et $1000^\circ C$: ligne droite signe d'absence de perte.

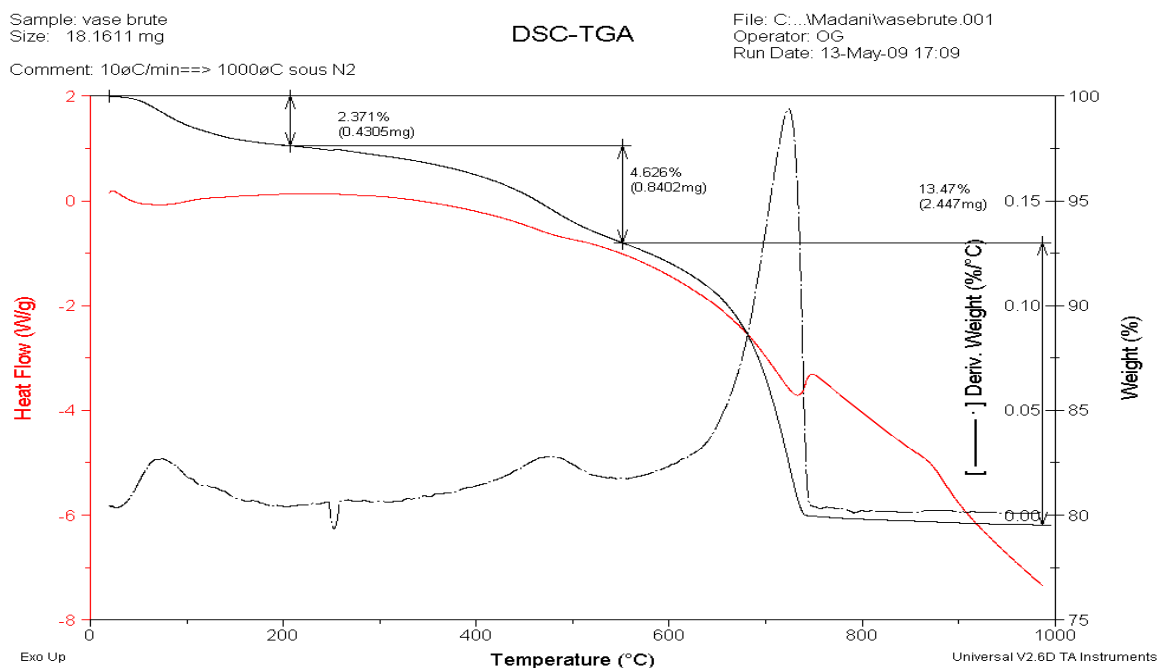


Figure II.1. Courbes ATG, DTG et ATD de la vase du Chorfa.

II.2.3. Traitement thermique

Bien que les propriétés physicochimiques des matières premières brutes ne soient pas significatives, elles peuvent être facilement améliorées au moyen d'un traitement thermique. Ce pendant nous avons calciné la vase brute à l'air libre dans un four à moufle à des températures de 600, 800 et 1000°C, pendant une durée d'une heure, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. Ces températures ont été choisies suite à l'étude effectuée par analyse thermique différentielle (figure II.1).

II.2.4 Composition minéralogique (DRX)

La diffraction des rayons X permet de déduire la composition minéralogique des matériaux argileux.

II.2.4.1 Principe

L'identification complète de la constitution minéralogique est très complexe car il existe une multitude de probabilités correspondant aux mêmes pics de diffractions.

Les échantillons à analyser se sont exposés aux rayons X provenant de l'anticathode de cobalt qui émet à une longueur d'onde de 1,7889 Å. Chaque échantillon nécessite une durée d'analyse de 25 minutes, le domaine de balayage se situe entre 3 et 120 degrés. Cet intervalle a été choisi afin d'identifier les pics principaux et secondaires. Le diffractomètre utilisé est de type INEL CPS 120. Les diffractogrammes de la vase brute et celle traitée thermiquement sont représentés dans les figures II.2, II.3, II.4 et II.5.

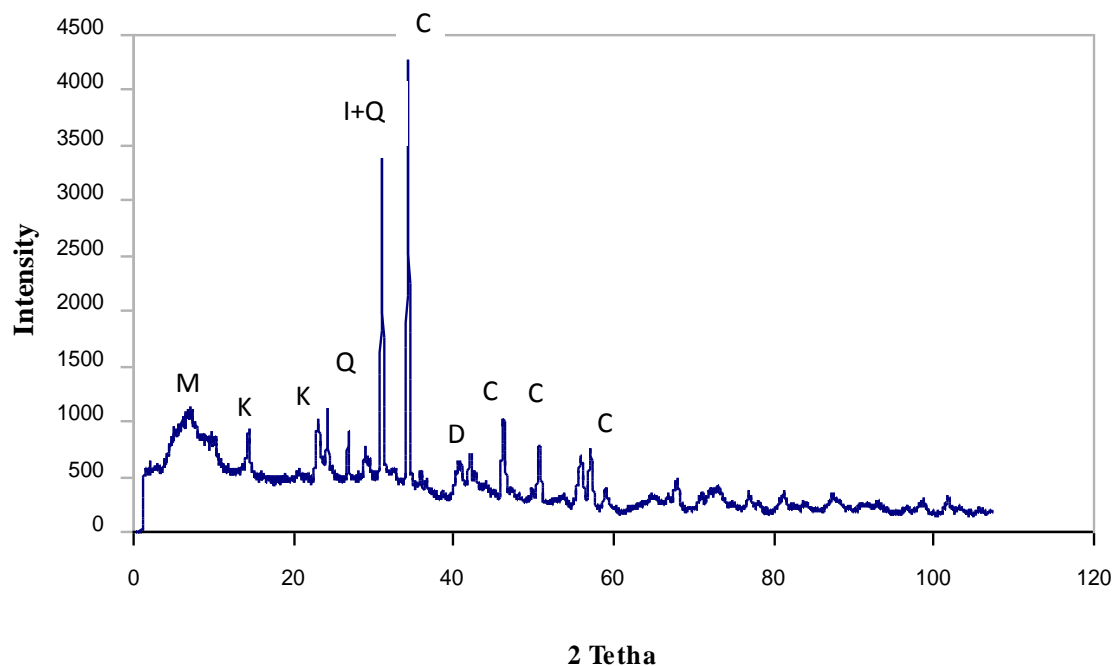


Figure II.2. Diffractogramme de la vase brute. Montmorillonite (M), Illite (I), Kaolinite (K), Quartz (Q), Calcite (C) et Dolomie (D).

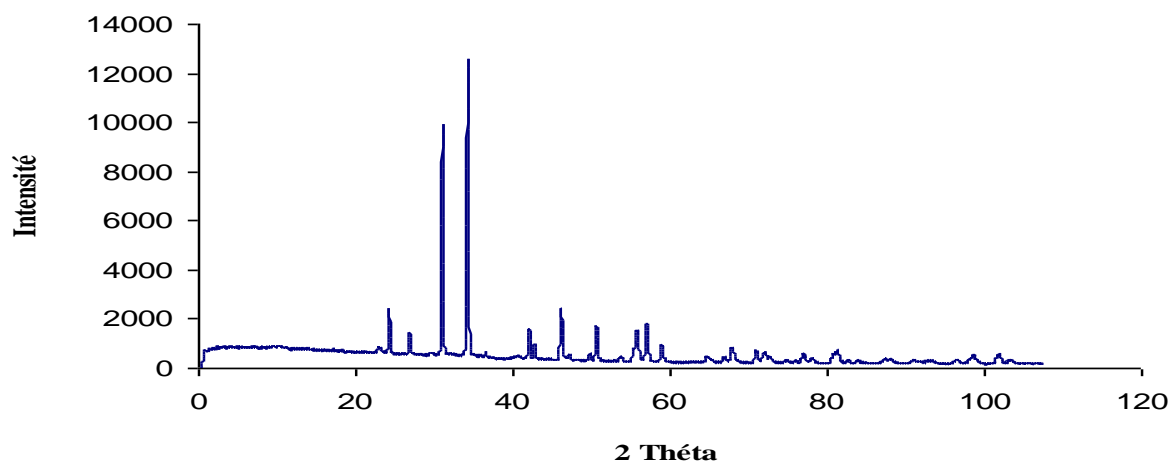


Figure II.3. Diffractogramme de la vase calcinée à 600 °C.

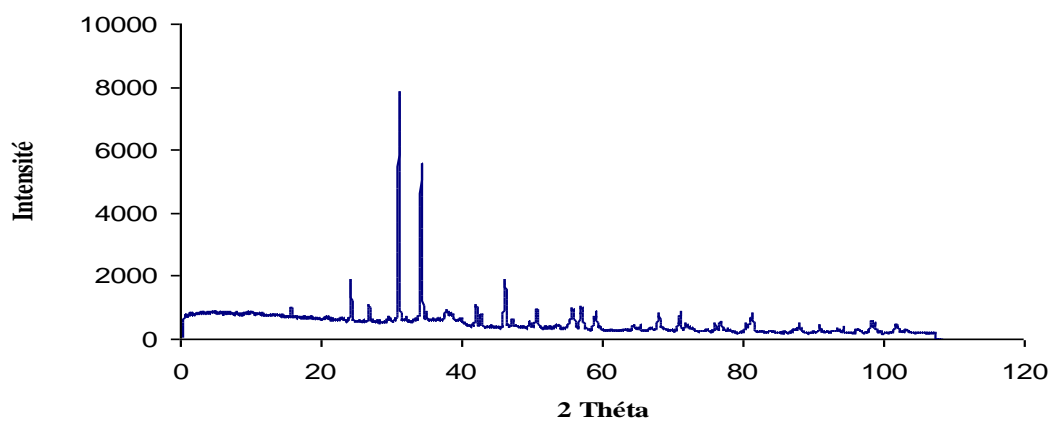


Figure II.4. Diffractogramme de la vase calcinée à 800 °C.

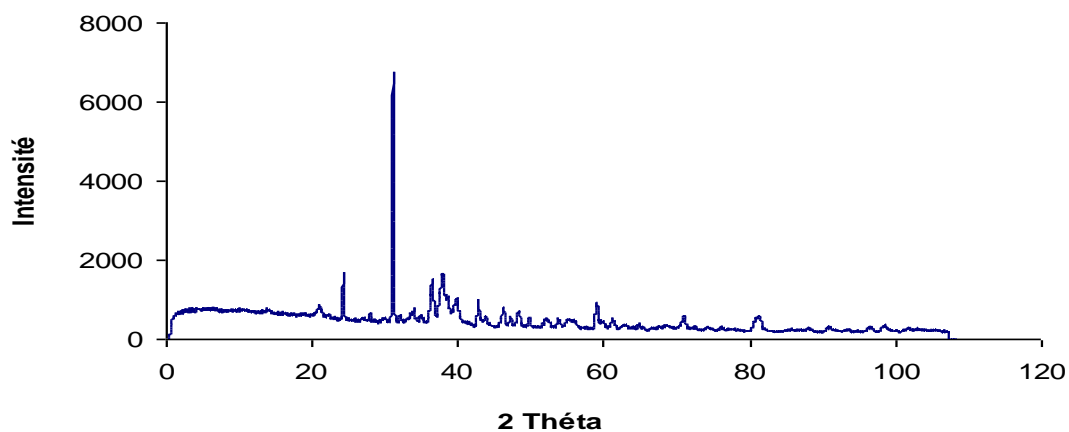


Figure II.5. Diffractogramme de la vase calcinée à 1000 °C.

II.2.4.2 Interprétation des résultats

Après identification de nos diffractogrammes, les pics de diffractions révèlent la présence de la calcite, de l'illite, et du quartz comme composants majoritaires. Les autres composés minoritaires sont la montmorillonite, la kaolinite et la dolomie.

Les angles de diffractions relatives aux raies les plus intenses sont reportés comme suit : la calcite ($2\theta = 34^\circ ; 46^\circ$), l'illite ($2\theta = 32^\circ ; 43^\circ$) et le quartz ($2\theta = 24,42^\circ ; 26,34^\circ$), on note aussi la kaolinite ($2\theta = 14,50^\circ$) et montmorillonite ($2\theta = 7,46^\circ$).

Cette composition minéralogique est presque identique à celle de la vase du barrage de Fergoug suite d'une étude qui a été faite sur l'analyse minéralogique de ce matériau. Ils ont trouvé que la vase est un mélange d'illite, de la kaolinite, de la calcite et du quartz comme impureté avec un pic intense [6].

Comparativement avec d'autres résultats d'analyse minéralogique des vases de quelques barrages algériens, à titre d'exemple Oued el Fodda, Ghrib, Boughzoul, Beni Amrane et Zardezas, en plus du quartz, les vases sont composées du trièdre argileux smectite-kaolinite-illite. Cela permet de les classer comme étant des vases marines du climat tempéré ou bien comme des vases estuariennes des régions tempérées [7].

Les spectres de diffractions désignés comme V-brut, V-600, V-800 et V-1000 représentent respectivement, les échantillons de la vase brute et ceux de la vase traitée à 600, 800 et 1000°C.

Après calcination on remarque les changements de phase suivants :

A 600°C : disparition des pics caractéristiques de montmorillonite et de kaolinite, qui signifie l'éclatement des feuillets argileux pour donner naissance au méta kaolin.

A 800°C : diminution de l'intensité du pic caractéristique de carbonate de calcium (CaCO_3) par rapport à celui du quartz. Cela se traduit par le début de décarbonatation de la calcite.

A 1000°C : disparition pratiquement complète de la raie CaCO_3 , car on note généralement que la décomposition de CaCO_3 en CaO et CO_2 se manifeste à la température de 900°C.

II.2.5 Spectrométrie infrarouge (IR)

II.2.5.1 Principe

Les spectres d'absorption de nos échantillons ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge entre 4000-400 cm^{-1} . L'appareil utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) type Nicolet 5700.

a. Interprétation des résultats

Les spectres infrarouge de la vase brute et celle traitée thermiquement sont représentées dans les figures II.6, II.7, II.8 et II.9. Selon la figure II.6, on identifie les raies de la vase brute comme suit :

- ❖ **3620.1 cm^{-1}** : Bande d'absorption représentant les vibrations de valence OH liés à l'aluminium (Al_2OH), cette bande caractérise la montmorillonite. En générale, les minéraux 2/1 sont caractérisés par une bande principale dont le max est à 3620 cm^{-1} [8], elle correspond aux groupements OH localisés au plan commun de la couche tétraédrique et de la couche octaédrique, pointant vers la cavité hexagonale.
- ❖ **2512.8 cm^{-1}** : Valence de vibration C-H.
- ❖ **1434 cm^{-1}** : Bande caractéristique des carbonates CO_3^{2-} .
- ❖ **1032.5 cm^{-1}** : Valence de vibration de Si-O.
- ❖ **874.4 cm^{-1}** : Vibration Mg ou Al lié à des OH.
- ❖ **798.1 cm^{-1}** : Vibration Mg ou Fe^{+3} lié à des OH.
- ❖ **712.0 cm^{-1}** : Vibration Al-OH.
- ❖ **526.9 cm^{-1}** : Vibration Mg-O.
- ❖ **471.2 cm^{-1}** : Attribuées à la vibration de déformation des liaisons Si-OM
M peut être Mg, Al ou Fe.

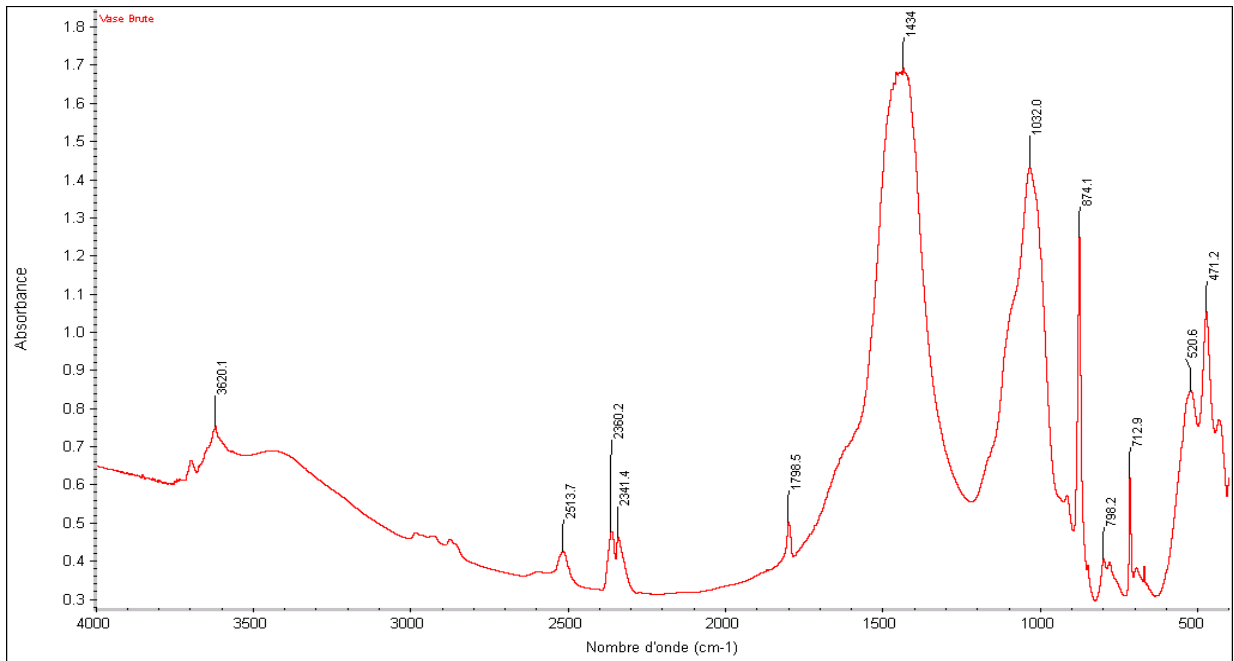


Figure II.6. Spectre Infrarouge de la vase brute.

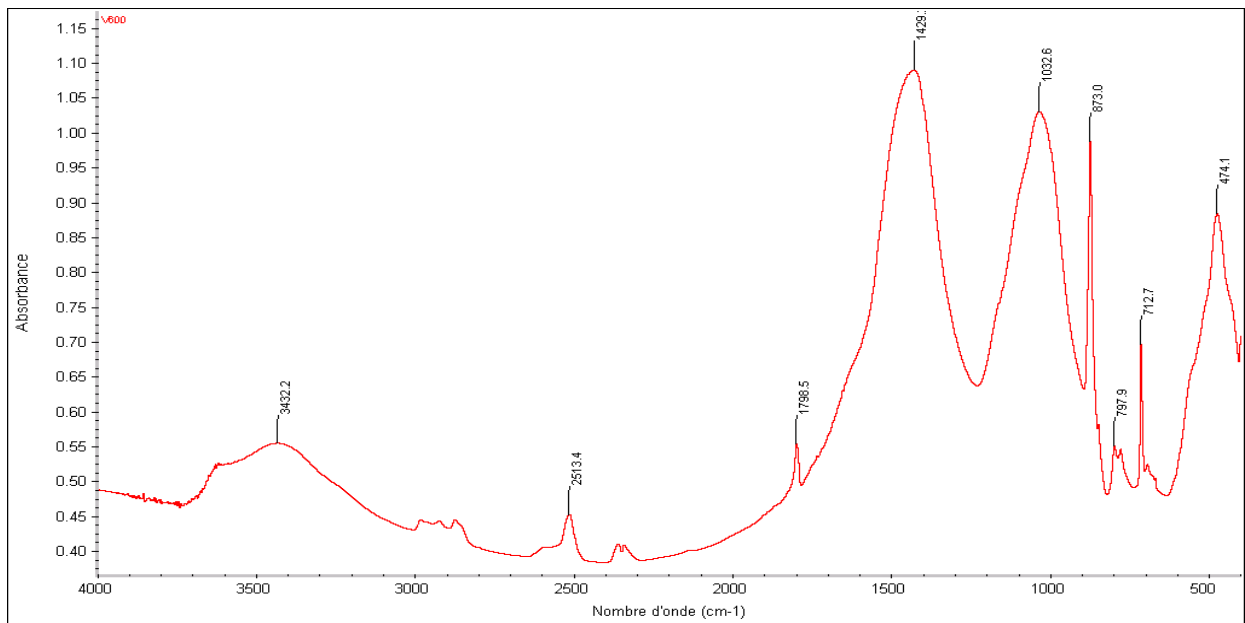


Figure II.7. Spectre Infrarouge de la vase traitée à 600°C.

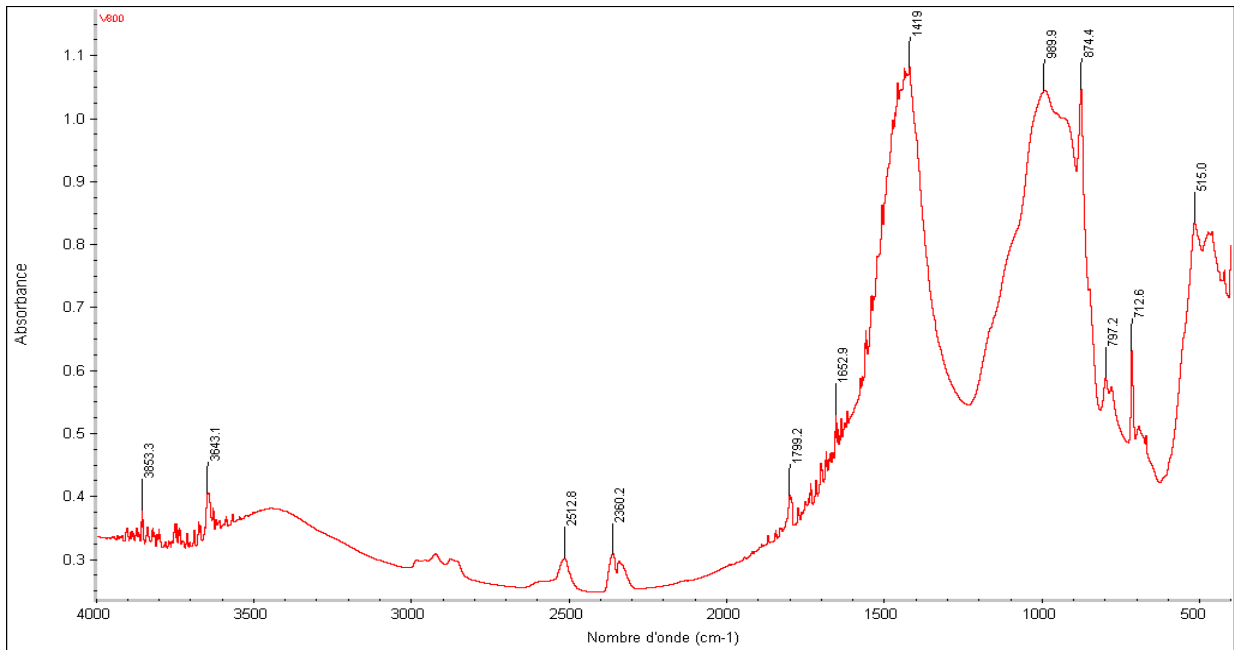


Figure II.8. Spectre Infrarouge de la vase traitée à 800°C.

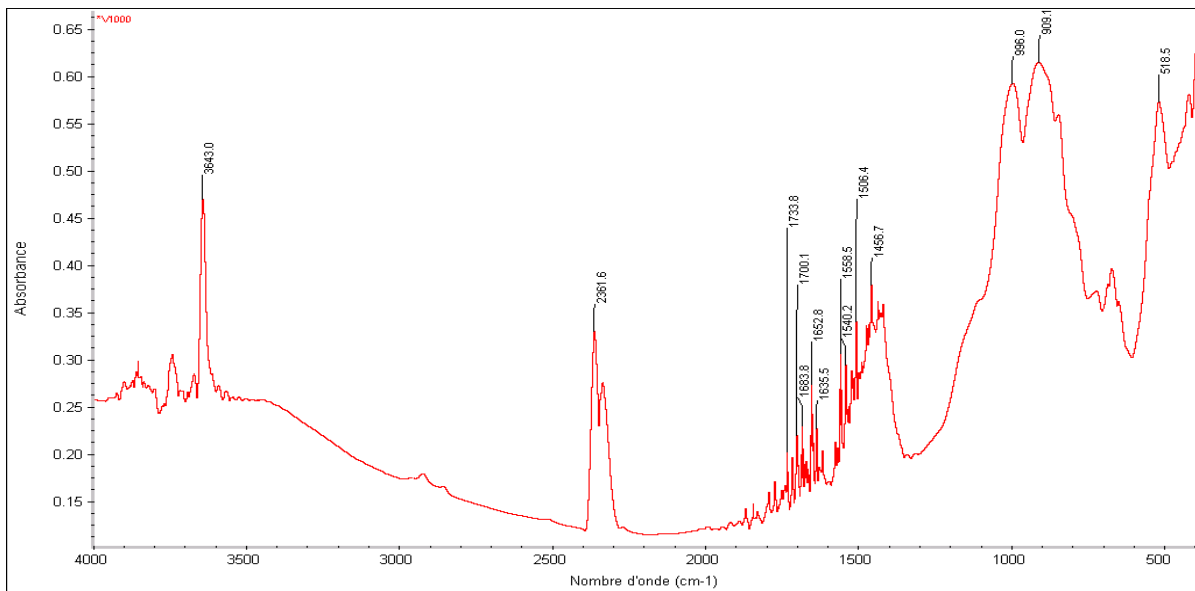


Figure II.9. Spectre Infrarouge de la vase traitée à 1000°C.

- + Les bandes du spectre infrarouge de la vase traitée à 800°C sont en léger décalage par rapport à celles de V-brute. On note l'augmentation de l'intensité de la bande située à 874 cm^{-1} qui correspond à l'illite liée au quartz dont il absorbe à 1032 cm^{-1} . On constate aussi la disparition de la bande 471 cm^{-1} synonyme de la transformation structurale de l'argile.
- + A 1000°C , on remarque principalement la diminution de l'intensité de la bande située à 1434 cm^{-1} , relative aux molécules carbonates de calcium. Ceci due à la

décomposition de la calcite, d'où l'importance des intensités des autres bandes d'absorption observées.

II.2.6 Microscopie électronique à balayage (MEB)

II.2.6.1 Principe

La microscopie électronique à balayage constitue une source importante d'informations morphologiques souvent indispensable à la compréhension des propriétés de la surface [9]. Dès lors, un examen par microscopie électronique constitue fréquemment la première étape de l'étude de la surface d'un solide.

La caractérisation de la morphologie de la vase brute a été faite à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type JEOL JSM-6360 LV. Les images obtenues à différents agrandissement sont présentées sur les figures II.10.

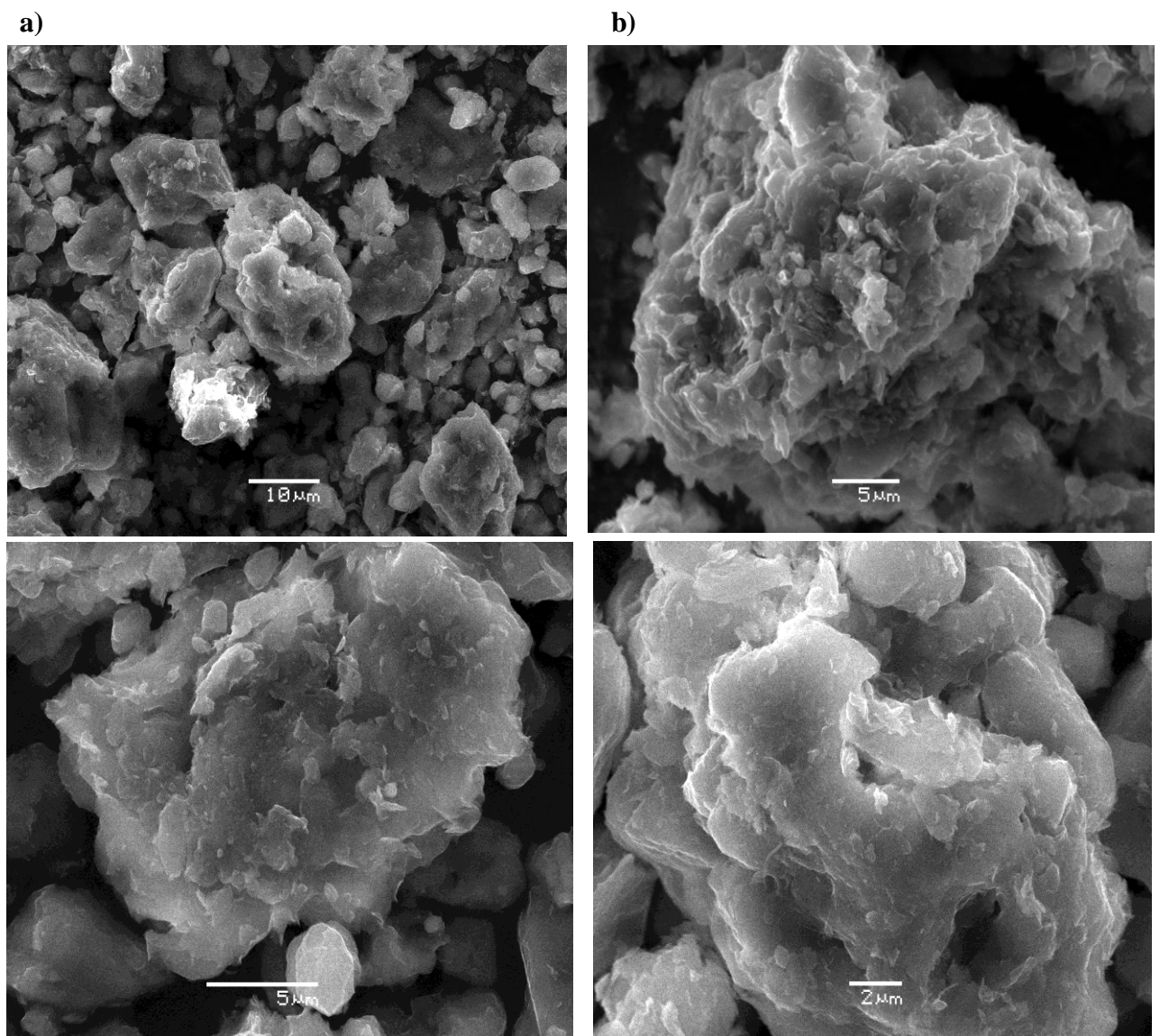


Figure II.10. Clichés MEB de la vase brute agrandissement : a) 1600, b) 3000, c) 5000, d) 6000.

II.2.6.2 Interprétation

Il apparaît clairement la forme arrondis des grains du matériau qui sont de différentes tailles. Parmi ces grains, il y a ceux qui sont libres et autres attachés. Les clichés d'agrandissement 5000 et 6000 montrent une superposition et un empilement de feuillets qui ne sont pas très bien définis, mais qui représentent sans doute les couches de feuillets d'illite.

II.2.7 Propriétés physico-chimiques de la vase

II.2.7.1 Mesure de pH

La détermination du pH de la suspension argileuse est très importante pour déduire la nature de la surface de notre échantillon.

On mesure le pH d'une suspension, 1g de matériau dispersé dans 100 ml d'eau distillée. Le résultat obtenu est le suivant :

Adsorbant	La vase brute
pH	8.19

On constate que notre matériau en milieu aqueux a un comportement basique, dû certainement à l'existence des ions carbonates CO_3^{2-} libérés par la calcite. Le même constat a été observé pour la vase de Fergoug (Mohammadia, Mascara) dont la valeur de pH est égale à 9,9 [6].

II.2.7.2 Surface spécifique

La surface spécifique d'un solide joue un rôle essentiel dans l'élimination des composés organiques et inorganiques par rétention, d'où la nécessité de connaître la porosité. Pour déterminer la surface spécifique, il est utile de définir la capacité de la monocouche (interface adsorbat - adsorbant). Cette capacité est la quantité de gaz (adsorbat) nécessaire pour couvrir le solide (adsorbant) d'une monocouche complète. L'aire spécifique est déterminée par la formule suivante :

$$S = 0,2687.V_m .a \quad (\text{II.1})$$

Avec :

S: aire spécifique (m^2/g)

V_m : volume de la monocouche (cm^3 TPN/g)

a : la surface occupée par une molécule (\AA^2)

La molécule d'azote occupe, à 77 K, une surface de $16,2 \text{\AA}^2$.

➤ **Selon le modèle de Brunauer Emmet et Teller (B.E.T)**

Plusieurs méthodes sont généralement utilisées pour déterminer la surface spécifique, parmi elles, il y a celle de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T). L'appareil ASAP 2010 de la société Micromeritics, Norcross, GA, USA, nous permis d'accéder directement à cette mesure. Brunauer Emmet et Teller développèrent l'équation suivante :

$$\frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1) \cdot P}{V_m \cdot C \cdot P_s} \quad (\text{II.2})$$

L'aire spécifique des différents échantillons est calculée à l'aide de l'équation proposée par BET. On applique cette formule en traçant $P/V (P_s - P)$ en fonction de P/P_s . On obtient une droite dont la pente est désignée par A et l'intersection de cette droite avec l'axe des ordonnées, par B.

L'aire spécifique est obtenue par la formule ci dessous:

$$S = \frac{0,2687 \cdot a}{(A + B)} \quad (\text{II.3})$$

➤ **Selon le modèle de Langmuir**

Pour calculer l'aire spécifique d'après Langmuir, on détermine en premier lieu le volume de la monocouche. On applique la formule de Langmuir en traçant P/V en fonction de P . On obtient une droite dont l'inverse de la pente représente le volume de la monocouche. Par la suite, on le remplace dans l'équation (II.3) pour déterminer l'aire spécifique. Les résultats obtenus par les deux méthodes sont représentés dans le tableau (II.3).

Tableau II.3. Aire spécifique selon les méthodes de Langmuir et de BET

Echantillon	S (Langmuir) (m^2/g)	S (BET) (m^2/g)
Vase brute	99,01	65,57

La surface déterminée par adsorption d'azote est de **$65,57 \text{ m}^2/\text{g}$** , elle est relativement acceptable par rapport à celles des argiles usuelles. La vase de Chorfa possède une surface spécifique moyennement élevée par rapport à celle de Fergoug qui est égale à $54,58 \text{ m}^2/\text{g}$ [8]. Elle est même ordre de grandeur de celle de la bentonite de Mostaganem $65 \text{ m}^2/\text{g}$ [9].

➤ **Volume poreux selon Gurvitch**

Pour déterminer le volume poreux, on a utilisé la méthode de Gurvitch. Ce dernier a énoncé la règle suivante: dans un corps poreux, la quantité maximale adsorbée, a_m (mole d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant), est telle que le volume adsorbé correspondant ne varie ni avec la température ni avec la nature de l'adsorbant et elle est égal au volume poreux, W_0 . Ainsi:

$$W_0 = \frac{a_m M}{\rho} \quad (\text{II.4})$$

tel que:

M : masse moléculaire de l'adsorbant.

ρ : masse volumique de l'adsorbant pris liquide à la température T .

➤ **Volume microporeux selon De Boer**

Le principe de l'évaluation du volume microporeux par la méthode de De Boer consiste à tracer le graphe volume de gaz (V) sur l'échantillon activé, en fonction de l'épaisseur de la couche d'adsorbant (t), déterminé par l'équation ci dessous :

$$t = (V / V_m) \varepsilon \quad (\text{II.5})$$

Avec:

V : volume de gaz adsorbé.

V_m : volume de la monocouche.

$\varepsilon = 3,54 \text{ \AA}$, dans le cas de l'azote.

La courbe V en fonction de t présente une partie linéaire dans la région des fortes pressions relatives. Son ordonnée à l'origine conduit au volume microporeux et la pente nous donne l'aire de la surface externe. Les résultats obtenus par les deux méthodes sont représentés dans le tableau (II.4).

Tableau II.4. Volumes poreux selon Gurvitch, De Boer et surface externe.

Echantillon	Volume poreux selon Gurvitch (cm ³ /g)	Volume microporeux selon De Boer (cm ³ /g)	Aire de la surface externe (m ² /g)
Vase brute	20,5	3.10 ⁻¹³	6,418

Un important écart existe entre les valeurs du volume microporeux, déterminées par la méthode de De Boer, et les valeurs du volume poreux, obtenues grâce à la méthode de

Gurvitch. En terme de volume, les mésopores occupent un espace très grand par rapport aux micropores, c'est pourquoi le volume microporeux est très faible par rapport au volume mésoporeux.

L'aire de la surface externe obtenue est très petite, presque dix fois, par rapport à la surface spécifique déterminée d'après BET. Ceci prouve à l'évidence que l'adsorption d'azote s'effectue en bonne partie sur la surface interne des mésopores.

➤ **Diamètre moyen des pores**

La taille des pores peut être exprimée par les données d'adsorption. Le volume de pore, V_m , est pris comme la quantité maximale de gaz adsorbée puis on fait la conversion du volume de gaz par le volume liquide ($V = NM/\rho$, N quantité de gaz adsorbé en mole /g, M masse molaire de gaz et la masse volumique de N_2 à l'état liquide égale $0,808 \text{ g/cm}^3$).

Le diamètre moyen de pore est calculé à partir de la géométrie cylindrique simple :

$$\bar{d} = \frac{4V_m}{S} \quad (\text{II.5})$$

Sachant que S surface spécifique déterminée par BET. En appliquant cette relation et à partir des résultats obtenus, on trouve que le diamètre moyen des pores de la vase est : **1,93 nm**. Cette valeur est incluse dans l'intervalle qui représente la taille des micropores ($0 < d < 2 \text{ nm}$), donc la vase est un matériau **microporeux**.

II.2.7.3 Point de zéro charge PZC

➤ **Procédure expérimentale**

Le point de charge nulle est le paramètre qui correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge électrique nulle. Nous avons utilisé la méthode décrite par Ferro- Garcia et al. [11] et Sontheimer et al. [12] pour déterminer le PZC de la vase naturelle.

Cette méthode consiste à ajouter une solution d'acide chlorhydrique (1N) ou de soude (1N), à une solution de KNO_3 (0,01 M) de volume 20 ml, à la température ambiante. Lorsque le pH de la solution de KNO_3 est fixe, on y additionne 0,1 g de la vase brute. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 24 heures, et le pH final est alors noté.

La figure II.11, montre l'évolution du pH final en fonction du pH initial ajusté. Le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice obtenue sans ajout de l'échantillon correspond au PZC de notre matériau.

➤ **Interprétation**

D'après le graphe ci-dessous, la valeur de PZC est égale à **7,83**, ainsi pour des pH supérieurs à cette valeur, la surface du solide est chargée négativement. Dans le cas contraire, la surface est chargée positivement.

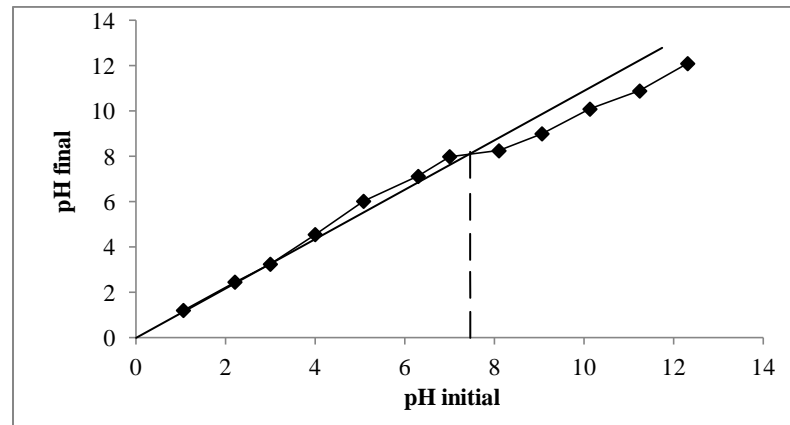


Figure II.11. Détermination du point de charge nulle de la vase brute.

II.2.7.4 Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)

On définit la Capacité d'Echange Cationique (CEC) comme étant le nombre de cations monovalents capables de substituer les cations de 100 g du solide (C.E.C. en meqg /100 g d'argile).

➤ Méthode de mesure

Une masse d'un gramme d'argile (1 g) est dispersée dans 100 ml d'eau distillée, la suspension obtenue est agitée pendant deux heures puis centrifugée. Un volume de 150 ml de solution une fois molaire de BaCl_2 est ajouté à la suspension en ajustant le pH à 8,2. Répéter cette opération deux fois afin de s'assurer que l'échange au baryum est complet. Laver la suspension jusqu'à test négatif au nitrate d'argent, ensuite sécher à 60°C et broyer finement l'argile obtenue.

En prend 0,5 g d'argile traitée dispersée dans 50 ml d'eau distillée, sous agitation pendant 4 heures. Procéder à un titrage conductimétrique classique au moyen d'une solution de sulfate de magnésium 0,02 M. Attendre un moment entre chaque addition (1 ml) de la solution titrante pour que la valeur de la conductance se stabilise.

On trace le graphe (fig. II.12) conductance en fonction du volume de la solution titrante. La correction de la valeur de la conductance permet de compenser les effets de la dilution. Le point équivalent est obtenu par l'intersection des deux droites tangentes de la courbe de titrage. La valeur de CEC est calculée comme suit :

$$CEC = 2C \times (V/m) \times 100$$

Avec:

C : concentration initiale exprimée en normalité = 0,02 M ;

V : volume de solution (ml);

m : masse d'échantillon en (g).

- Le calcul donne un volume au point équivalent égale à **12 ml** de sulfate, ce qui correspond à une CEC d'environ **96 meqg/100g** d'argile.

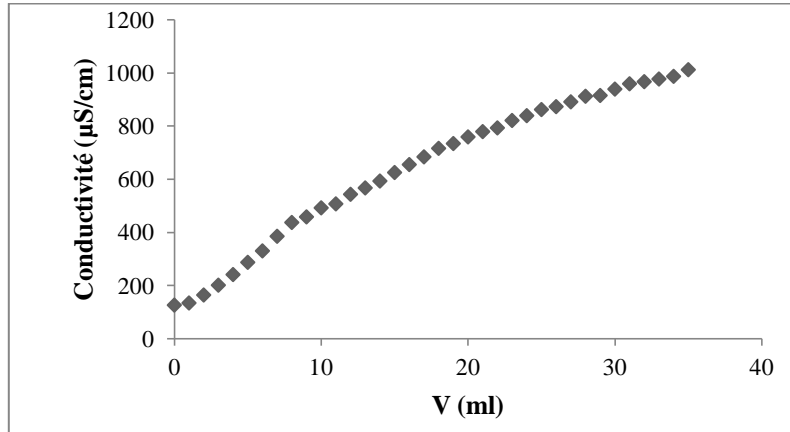


Figure II.12. L'évolution de la conductivité en fonction du volume de MgSO₄.

II.3 CARACTERISATION DE L'ARGILE DE ZAHANA

II.3.1 Composition chimique

Le second matériau utilisé dans notre travail c'est l'argile qui provient de gisement de Zahana (Mascara) sous forme de poudre finement broyée. C'est une matière de couleur rouge brique, elle est exploitée actuellement par la cimenterie de Zahana (SCIZ).

L'analyse chimique de l'argile brute a été réalisée par fluorescence X, les résultats trouvés sont notés dans le tableau suivant :

Tableau II.5. Composition chimique de l'argile brute exprimée en pourcentage massique.

Constituants	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	P.F
Pourcentage (%)	36,44	24,90	07,80	03,59	01,45	24,21

La silice et la chaux sont les oxydes constitutifs majoritaires de notre échantillon. En revanche on note une forte proportion de la perte au feu due probablement au dégagement d'eau et de dioxyde de carbone. La valeur du rapport SiO₂/Al₂O₃ d'argile à l'état naturel est égale à 4,67. Cela peut s'expliquer par la forte teneur en SiO₂. Certains auteurs présentent ce

rapport comme étant l'indice caractéristique de la montmorillonite lorsque sa valeur varie entre 2 et 5,5 [13].

II.3.2 Analyse par diffraction des rayons X

Les pics caractéristiques relatifs à l'argile brute sont reportés sur le tableau (II.6).

Tableau II.6. Pics caractéristiques de l'argile brute par DRX.

Angle $2\theta(^{\circ})$	Distance (Å)	Phases
14,0	7,205	Kaolinite-montmorillonite
23,0	4,465	Montmorillonite
24,0	4,254	Quartz
27,0	3,849	Quartz
31,0	3,340	Illite + Quartz
34,0	3,034	CaCO ₃ Calcite
36,5	2,852	Dolomite
41,0	2,571	Montmorillonite
42,5	2,490	Kaolinite
43,0	2,459	Illite
46,5	2,280	Calcite
47,2	2,236	Illite
51,0	2,090	Calcite
56,0	1,910	Calcite
57,5	1,872	Calcite

Représentées sur le tableau II.2, les données de l'argile brute révèlent la présence d'une fraction argileuse et d'autre constituée de quartz et de calcite comme impuretés. Les minéraux argileux sont illite, kaolinite et montmorillonite.

Le diffractogramme est également représenté sur la figure II.13.

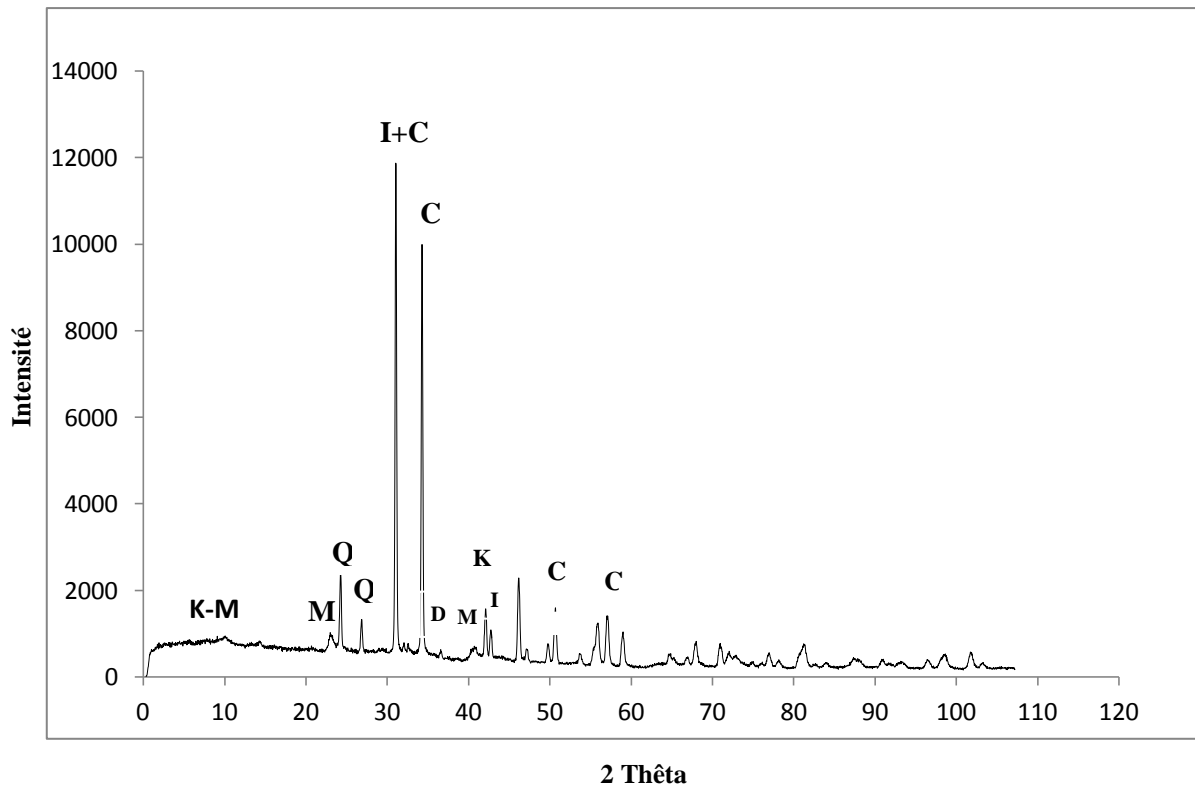


Figure II.13. Diffractogramme de l'argile d brute.

Le diffractomètre d'argile de Zahana montre la présence de pics de différentes intensités. Les pics les plus intenses, correspondent à des distances inter réticulaires de 3,34 et 3,034 Å sont relatifs à Illite + Quartz et Calcite. La calcite et le quartz sont considérés comme des impuretés donc l'argile de Zahana est constitué principalement d'illite et de faible quantité de kaolinite et de montmorillonite [14]. Cette argile contient également peu de dolomie.

II.3.3. Spectrométrie Infrarouge (IR)

Le spectre infrarouge de l'argile brute de Zahana est représenté dans la figure II.14. D'après cette figure, on peut identifier cette argile comme suit :

- ❖ **3653.1-3619.4 cm⁻¹**: Ces deux bandes d'absorption représentant les vibrations de valence OH, elles sont caractéristique d'une kaolinite comme il est indiqué par les deux modes d'élongation de l'OH à 3653.1 cm⁻¹ (OH externe) et 3620 cm⁻¹ (OH interne) appartenant aux groupes octaédriques d'OH-Al [15].

- ❖ **3619.4-3421 cm⁻¹** : Ces deux bandes peuvent être à l'existence de deux environnements tétraédriques adjacents à l'hydroxyle, les deux OH⁻ observés correspondant à deux types de tétraèdre [16].
 - OH lié à [Al-Al] et adjacent à 1SiO₄, 1AlO₄
 - OH lié à [Al-Al] et adjacent à 2 SiO₄
- ❖ **1652.8 cm⁻¹**: Bande d'absorption de l'eau interfoliaire, cette bande est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.
- ❖ **1436 cm⁻¹** : Bande caractéristique de carbonate
- ❖ **1032.5 cm⁻¹**: Vibration de valence de la liaison Si-O, elle est caractéristique de l'aluminosilicate [17]
- ❖ **873.4 cm⁻¹** : Mg ou Al lié à des OH [18]
- ❖ **798.1 cm⁻¹** : Mg ou Fe⁺³ lié à des OH
- ❖ **713.0 cm⁻¹** : Vibration Al-OH
- ❖ **526.9 cm⁻¹** : Vibration Mg-O [18]
- ❖ **472.2 cm⁻¹** : Attribuées à la vibration de déformation des liaisons Si-OM
M peut être Mg, Al ou Fe [18].

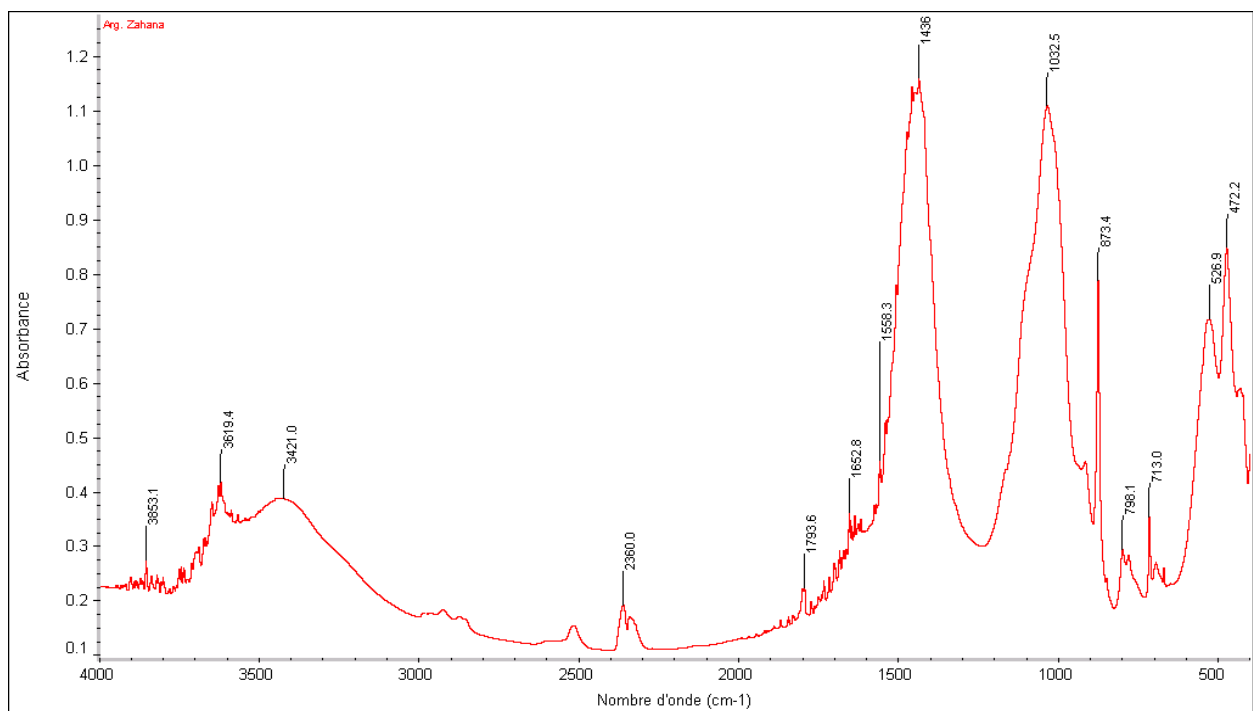


Figure II.14. Spectre Infrarouge de l'argile brute.

II.3.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage à différents agrandissements sont présentées sur la figure II.15.

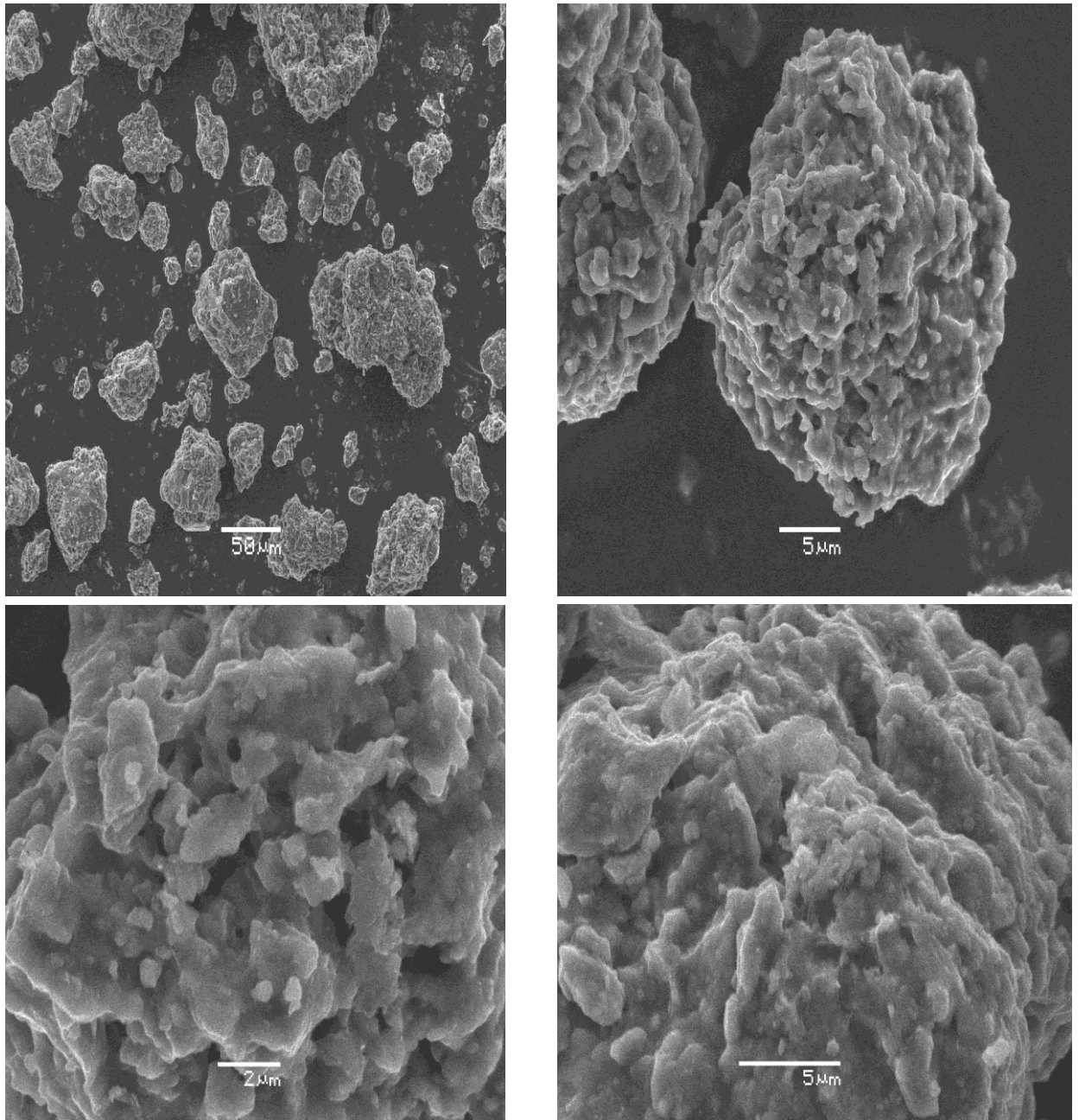


Figure II.15. Clichés MEB de l'argile brute de Zahana.

Les images du MEB montrent des morphologies des grains qui ne sont pas bien définies, ceci est dû à la structure des argiles en feuillet enrobée de molécules d'eau. En comparaison ces clichés avec ceux des autres argiles [19], ces images ressemblent beaucoup à ceux d'illite.

II.3.5 Propriétés physico-chimiques de l'argile

II.3.5.1 Aire spécifique

Pour déterminer la surface spécifique, il est nécessaire de définir la capacité de la monocouche (interface adsorbat-adsorbant). Cette capacité est mesurée selon le modèle de BET. Les caractéristiques surfaciques de l'argile brute sont représentées dans le tableau (II.7).

Tableau II.7. Caractéristiques surfaciques de l'argile brute selon BET.

Caractéristique	Argile brute
Surface spécifique (BET) (m ² /g)	48,80
Taille moyenne des pores (nm)	3,19
Energie d'adsorption E ₀ (kJ/mol)	8,14
Volume des micropores (cc/g)	1,883 E-02
Surface des micropores (m ² /g)	5,297 E+01

La surface spécifique de l'argile brute de Zahana, qui est de type illite, est égale à 48,80 m²/g. Ce matériau possède une surface spécifique moyennement élevée par rapport à celles existantes dans différentes régions du monde. A titre d'exemple on a relevé les valeurs de 8 m²/g pour une argile originaire de Koceljjeva (Serbie) [20] et 42,43 m²/g pour celle provenant de Safi (Maroc) [21]. La surface spécifique de l'illite de Fithian (USA) [19] est plus élevée que celle de Zahana, elle est estimée à 66,8 m²/g. Les valeurs ci-dessus sont relatives à la méthode BET.

II.3.5.2 Point de zéro charge PZC

On a utilisé le même mode opératoire cité auparavant dans le cas de la vase. L'évolution du pH final en fonction du pH initial est montrée dans la figure II.16.

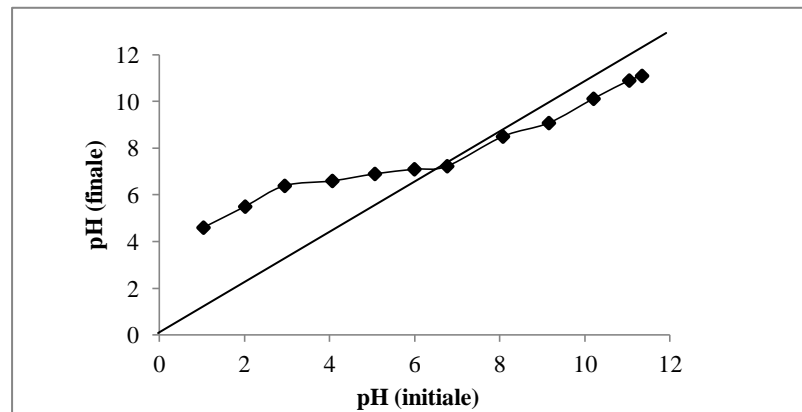


Figure II.16. L'évolution du pH final en fonction du pH initial.

L'intersection de tracé du pH final en fonction de pH initial avec la bissectrice donne le point représentant PZC. D'après la figure II.16, la valeur du PZC est égale à **6,4**.

- Dans l'intervalle de pH inférieur à la valeur de PZC, la charge de l'argile est positive.
- Dans l'intervalle de pH supérieur à la valeur de PZC, la charge de l'argile est négative.

Des résultats similaires ont été trouvés concernant le PZC pour l'illite de Serbie qui a été trouvé à 6,6 [20], et pour l'illite de Fithian (USA) est égale à 6 [19]. Une étude a été faite par Du et al. a révélé que le PZC de l'illite étaient environ 3,5 [22], ce qui a indiqué que la surface a une charge négative nette dans la majeure partie de la gamme étudiée de pH. Lackovic et al. a trouvé une valeur de PZC un peu plus élevé était 8,5 [23].

On peut déduire que la valeur de PZC varie fortement avec la composition, ce qu'il fait la comparaison avec d'autres résultats de la littérature sera difficile.

II.3.6.3 Capacité d'échange cationique (CEC)

Pour déterminer la capacité d'échange cationique, nous avons appliqué le même mode opératoire cité en haut de chapitre. La courbe de titrage, conductivité en fonction de volume de $MgSO_4$ versé (Figure. II.17), est formée de deux branches de droite qui se coupent à un point équivalent (on note le volume V).

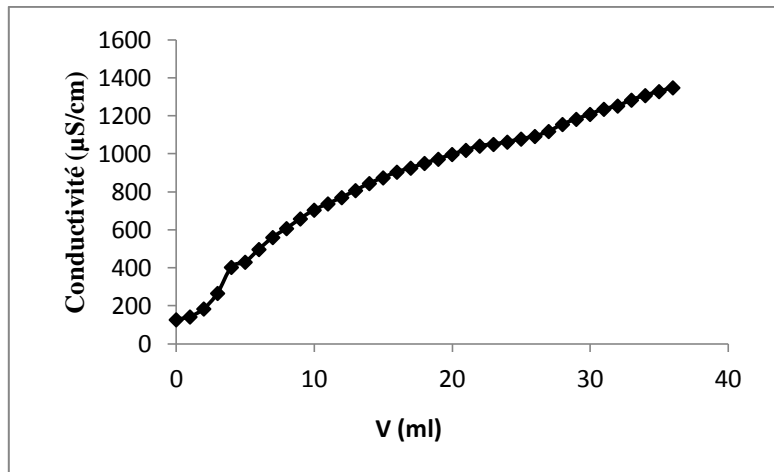


Figure II.17. L'évolution de la conductivité en fonction du volume de sulfate de magnésium.

On a trouvé la valeur de la capacité d'échange cationique à partir d'intersection des deux paliers, à un volume $V= 10,6$ mL, la $CEC= 94,22$ meq/100g d'argile. Cette valeur est quatre fois supérieure de celle de l'illite de Fithian (USA) qui est égale à 23,1 meqg/100g [19].

II.4. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons déterminé, par différentes techniques, dont notamment la composition, la granulométrie, les propriétés physico-chimiques et la surface spécifique, de la vase et l'argile Zahana utilisées dans ce travail. Ces solides ont été caractérisés par différentes techniques (DRX, IR, ATG, BET..). Les résultats obtenus montrent que :

- La silice et la chaux sont les oxydes constitutifs majoritaires de ces deux matériaux.
- Les deux adsorbants sont composés principalement d'illite plus le quartz et la calcite comme impuretés.
- Le traitement thermique de la vase à 600, 800 et 1000 °C a contribué au changement de la composition dont la disparition de quelque fraction argileuse telle que la montmorillonite et la kaolinite. Il y a également absence de carbonates à 900 °C.
- La surface spécifique de la vase est de l'ordre de 65,57 m²/g, cette valeur est supérieure à celle calculée pour l'argile, elle est égale à 48,80 m²/g.
- Le PZC de la vase est égale à 7,8, elle est légèrement supérieure à celle d'argile 6,4.

- La capacité d'échange cationique de ces deux matériaux est presque identique, elle est estimée à 96 meq/100g pour la vase et 94,22 meq/100g d'argile de Zahana.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] C. A.Jouenne, *Traité de céramiques et matériaux minéraux*, Ed. Septima, Paris, 1990.
- [2] J.Sei, J.C.Jumas, J.O.Fourcade, H.Quiquampoix *Clays and Clay minerals*, 50 (2002) 212.
- [3] N. S.Soro, P.Blanchart, L.Aldon, J.O.Fourcade, *J. Amer. Ceram. Soci.* 86 (2003) 129.
- [4] B. Remini, *Valorisation de la vase des barrages : quelques exemples algériens. Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n° 05, Juin (2006)75.
- [5] G.Alliprandi, *Matériaux Réfractaires et Céramiques Techniques*, Ed. Septima Paris, 1979.
- [6] Z. Dali-Youcef, H. Bouabdasselem, N. Bettahar, *C. R. Chimie* 9 (2006) 1295.
- [7] C.Mignot, *Tassement et rhéologie des vases, 1^{ère} partie*, *La Houille Blanche*, n°1(1989).
- [8] A. Mellah, S. Chegroune, L. Setti, *Prétraitement Int. J. Mine. Process.* 41 (1994) 295.
- [9] S. Achour, L. Youcef, *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n° 02, Juin (2003) 68.
- [10] D.E.Nembury, *Anal. Chem.*, 62 (1990) 1159A.
- [11] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, *Langmuir* 14 (1998) 1880.
- [12] H. Sontheimer, J.C. Crittenden, R.S. Summers, *Activated carbon for water treatment*, DVGW Forschungsstelle Enger-Bunte Institut, Karlsruhe, 1988.
- [13] R.P. Shwarzenbach, P.M.Gschwend, D.M.Imboden, *Environmental organic chemistry*, John Wiley & Sons, INC, (1981)
- [14] D. Samake, *Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile*, thèse doctorat, Université Joseph Fourier de Grenoble et l'Université de Bamako 2008.
- [15] J.L. Post, L.Borer, *Appl. Clay Sci.* 22 (2002) 77.
- [16] J.A.A. Sales, C. Aioldi, *J. Non-Cryst. Solids* 330 (2003) 142.
- [17] S.S. Amritphale, S. Bhasin, N. Chandra, *Ceramics International*, 31 (2005) 153.
- [18] J.Lin, J.A. Siddiqui, R.M. Ottenbrite, *Polym. Adv. Technol.* 12 (2001) 285.
- [19] X. Gu, L. J. Evans, *Journal of Colloid and Interface Sci.* 307 (2007) 317.
- [20] M. Šljivić, I. Smičiklas, S. Pejanović, I. Plečaš, *Applied Clay Science* 43 (2009) 33.
- [21] A. Bennani Karim, B. Mounira, M. Hachkara, *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 304.
- [22] Q. Du, Z. Sun, W. Forsling, H. Tang, *J. Colloid Interface Sci.* 187 (1997) 221.
- [23] K. Lackovic, M.J. Angove, J.D. Wells, *J. Colloid Interface Sci.* 257 (2003) 31.

CHAPITRE III

ADSORPTION DES METAUX LOURDS PAR LA VASE

III.1. INTRODUCTION	90
III.2. ADSORPTION DU CADMIUM	91
III.2.1. Préparation d'adsorbant et d'adsorbat	91
III.2.2. Procédure expérimentale	91
III.2.3. Effet de pH	91
III.2.4. Effet du temps de contact	92
III.2.5. Isothermes d'adsorption	93
III.2.6. Description des isothermes	95
III.2.6.1. Généralités	95
III.2.6.2. Modèle de Langmuir	95
III.2.6.3. Modèle de Freundlich	96
III.2.6.4. Modèle de Dubinin–Radushkevich	97
III.2.6.5. Modèles de Langmuir–Freundlich et Redlich-Petersen	97
III.2.7. Etude cinétique	98
III.2.7.1. Modèles de la réaction de surface	99
III.2.7.2. Modèles de la diffusion moléculaire	102
III.2.8. Etude thermodynamique	104
III.3. ADSORPTION DU CUIVRE ET CHROME	107
III.3.1. Préparation des solutions	107
III.3.2. Procédure expérimentale	107
III.3.3. Isothermes d'adsorption	108
III.3.4. Description des isothermes	109
III.3.4.1. Modèles de régression linéaire	109

III.3.4.2. Modèles de régression non linéaire	110
III.4. CONCLUSION	111
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	112

CHAPITRE III

ADSORPTION DES METAUX LOURDS PAR LA VASE

III.1. INTRODUCTION

La pollution par les métaux lourds est devenue un problème sérieux pour la santé humaine et pour l'environnement. Les métaux lourds ne sont pas biodégradables et tendent à s'accumuler dans l'organisme causant les diverses maladies [1]. L'existence des métaux lourds comme le cuivre (Cu), nickel (Ni), zinc (Zn), plomb (Pb), mercure (Hg), chrome (Cr) et cadmium (Cd) dans les eaux usées, est la conséquence de plusieurs activités comme, les colorants de peinture, les plastiques, la métallurgie et l'industrie nucléaire [2]. Parmi les diverses maladies associées à la présence de ces éléments toxiques dans le corps humain, il y a la neurotoxicité, l'irritation gastro-intestinale grave et le cancer de poumon [3-5].

Pour récupérer ces métaux des eaux usées, il y a plusieurs méthodes actuellement utilisés: précipitation chimique [6], filtration sur membrane [7], réduction électrolytique [8], extraction par solvant [9], échange ionique [10] et adsorption [11]. La plupart de ces méthodes peuvent être non appropriées à l'échelle industrielle, due à la basse efficacité, coût très élevé, génération des résidus et difficulté pour localiser les conditions de fonctionnement optimales quand les différents métaux lourds sont présents dans une solution [3, 4].

L'adsorption sur divers matériaux tels que le charbon actif [12], les biomatériaux [13] et les minerais d'argile [14] est maintenant identifiée comme méthode efficace et économique pour extraire des ions métalliques de la solution [15].

Ces dernières années, les minerais d'argile ont trouvé un intérêt croissant comme adsorbants dus à leur abondance dans la nature, le coût moins élevé, les propriétés adsorptives des cations et leur grande surface spécifique [16, 17]. Parmi les matériaux minéraux utilisés comme adsorbant des métaux lourds sont la kaollinite [18], zéolite [19], la montmorillonite [20] et la bentonite [21]. Il y a d'autres matières qui renferment des argiles mélangés à d'autres composés, et qui ont la capacité d'adsorption des métaux lourds. Parmi ces

matériaux, la vase, qui est un dépôt de barrage, se compose généralement, de quartz, de carbonates de calcium et de minéraux argileux.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier la possibilité d'appliquer la vase comme adsorbant pour récupérer le cadmium, le chrome et le cuivre en phase aqueuse. Dans ce chapitre, nous présentons tous les résultats issus de l'adsorption du cadmium en premier lieu ainsi que le chrome et cuivre en second lieu. Les données exposées sont ceux du temps de contact, l'influence de pH, les isothermes, les modèles d'adsorption tels que Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R), Langmuir-Freundlich et Redlich-Petersen, suivie d'une étude cinétique et thermodynamique.

III.2. ADSORPTION DU CADMIUM

III.2.1. Préparation d'adsorbant et d'adsorbat

L'adsorbant utilisé est la vase issue de barrage Chorfa (Mascara). Ce matériau a été rincé avec l'eau déminéralisée Milli-Q, séché à 95 °C et tamisé à une granulométrie de 75 µm.

La solution mère de cadmium est préparée à partir d'une solution mère de 1000 ppm en dissolvant 2,74 g de nitrate de cadmium hydraté $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ à 99% de pureté (Merck), dans 1 litre d'eau déminéralisée Milli-Q. Cette solution a été utilisée pour des dilutions à différentes concentrations afin d'établir la courbe d'étalonnage et faire des expériences d'adsorption.

III.2.2. Procédure expérimentale

Pour chaque expérience, 0,2 g de vase brute est mélangé avec 20 ml de solution mère $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Les concentrations initiales sont : 10, 20, 30, 40, 50 mg/l. L'ensemble est mis sous agitation pendant 4 h à la température ambiante (22 ± 2 °C). Le pH des échantillons a été ajusté entre 6 et 7 par l'addition des solutions de NaOH 0,1 N ou de HCl 0,1 N.

Quand le procédé d'adsorption est accompli, les solutions sont filtrées par un filtre à membrane 0,22 µm. La concentration de cadmium dans le filtrat à l'équilibre a été mesurée avec le spectrophotomètre d'absorption atomique avec flamme air-acétylène type FAAS, Perkin Elmer. La quantité d'ions métallique adsorbée a été déterminée par la différence entre les concentrations initiales C_0 et finales C_e par la relation (III.1).

L'efficacité d'adsorption, exprimée en pourcentage (%), peut être calculée par la relation suivante :

$$\text{Efficacité} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

III.2.3. Effet de pH

L'effet de pH a été étudié dans l'intervalle 3-10, avec une concentration initiale fixée à 20 mg/L et à une température 22 °C. La valeur de pH trouvé sera maintenu constante tout au long des expériences. La figure III.1 représente l'effet de pH sur la quantité adsorbée de Cd (II) par la vase.

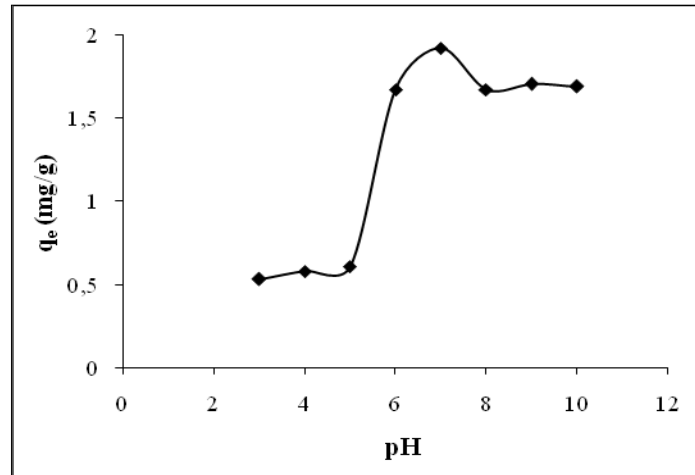


Figure III.1. Effet de pH sur la quantité adsorbée de Cd(II) par la vase.

D'après cette figure, on remarque que la quantité maximale adsorbée a été obtenue au pH 6-7. Dans le domaine où le pH est inférieur à 6, une faible adsorption a été observée. Ceci peut être expliqué par le fait que la densité de charge (protons) positive sur les sites de surface est importante ainsi qu'une répulsion électrostatique s'est produite entre les ions métalliques Cd (II) et les groupes de bord avec la charge positive (Si – OH²⁺) à la surface. Dans un milieu alcalin, la répulsion électrostatique devient faible ce qui résulte une augmentation de la capacité d'adsorption de métal. D'après Cousin [22], les groupements hydroxyles de l'eau pourraient également s'attacher aux atomes de silicium des tétraèdres incomplets. Ces groupements pourront d'autant plus s'ioniser que le pH augmente. Ceci aura pour conséquence d'accroître le nombre de charges négatives. Le même résultat a été trouvé par plusieurs travaux concernant l'adsorption d'un métal sur différents adsorbants [23-25].

III.2.4. Effet du temps de contact

L'étude de l'influence du temps d'agitation a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbat choisi Cd (II) depuis sa mise en contact jusqu'à l'atteinte de

l'équilibre. Nous avons fixé la concentration initiale de la solution à 20 mg/L et le pH à 6-7 sous une température 22 °C. L'effet du temps de contact sur l'adsorption du cadmium par la vase est présenté par figure III.2.

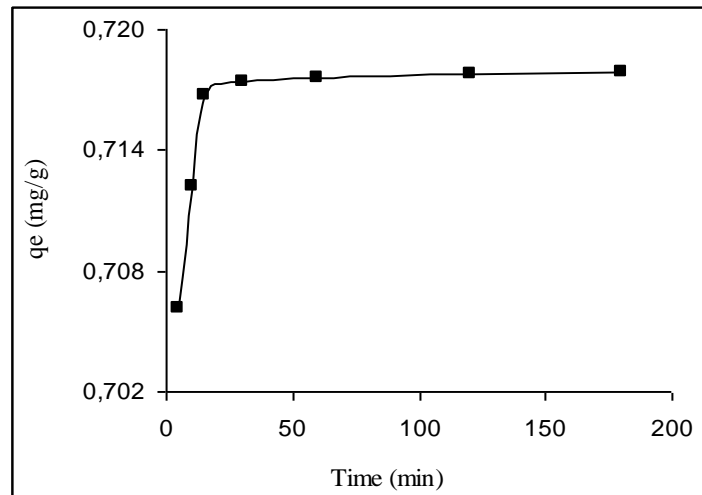


Figure III.2. Effet du temps de contact sur la quantité adsorbée du Cd(II) par la vase.

On remarque que la quantité adsorbée Cd(II) augmente avec le temps de contact jusqu'à 30 minutes. Le maximum d'adsorption est atteint au bout d'une demi-heure, avec un pourcentage d'adsorption de l'ordre de 55 %. Dans ce cas, l'équilibre d'adsorption a été établi rapidement indiquant que l'adsorption initiale était très rapide, ensuite, la quantité adsorbée est demeurée presque constante. Ceci est dû à la diminution des sites actifs d'adsorbant qui ont été graduellement remplis par les ions du métal [26,27].

Le même résultat a été obtenu pour l'adsorption du cadmium par l'argile type kaolinite [86]. Dans une étude d'adsorption de cadmium par la bentonite de Maghnia et de Mostaganem, l'équilibre a été établi au bout de 20 minutes [28]. Le temps d'équilibre de l'adsorption du cadmium par l'hydroxiapatite est de 40 minutes [29], comme il peut être très rapide dans le cas de l'adsorption par la kaolinite modifiée (Nigéria), il est abouti après 8 min [30].

Diverses études réalisées sur des métaux tels que le cuivre, le zinc ou le mercure confirment la rapidité des réactions de rétention de ces éléments par les argiles [30, 31]. En général, la fixation des métaux lourds est souvent décrite comme un processus dépendant du temps de contact. Les résultats de certains travaux concernent la cinétique de fixation, ils vont de temps courts (quelques minutes) [32-34], jusqu'à des durées dépassant 24 heures [35, 36].

III.2.5. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption de cadmium à la température ambiante et à différentes températures 30, 40 et 50 °C, par la vase brute, sont représentées sur les figures III.3 et III.4, respectivement. En coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, q_e (mg/g), en fonction de la quantité de métal restante dans la solution à l'équilibre, C_e (mg/l). Cette étude va nous servir à voir l'influence de la température sur la quantité adsorbée ainsi que pour le calcul des chaleurs d'adsorption.

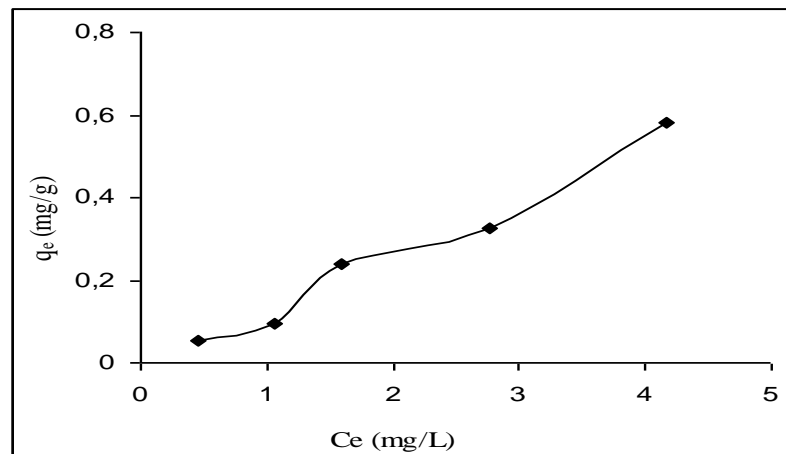


Figure III.3. Isothermes d'adsorption de Cd(II) par la vase brute à la T° ambiante.

On constate d'après cette figure que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration d'équilibre. La quantité maximale est égale à 0,6 mg/g.

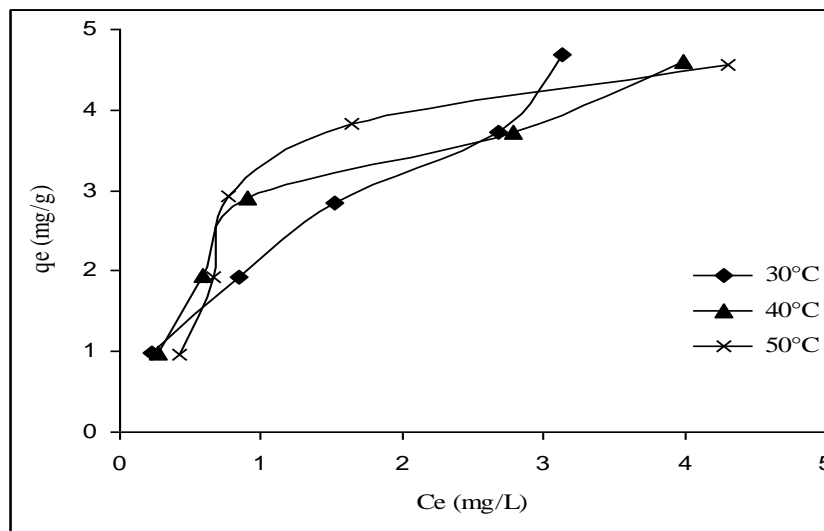


Figure III.4. Isothermes d'adsorption de Cd(II) par la vase brute à 30, 40 et 50°C.

On constate d'après cette figure que la quantité adsorbée à 30 °C est supérieure à ceux adsorbés à 40 °C et 50°C. Les isothermes mettent en évidence une diminution de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente. Le cadmium manifeste une préférence pour la phase aqueuse plutôt que pour le solide. Le même phénomène a été observé lors de la rétention du cadmium par une argile indigène [14] et un biosorbant [37].

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et al. en quatre principales classes [38]. En utilisant cette classification, les isothermes expérimentales obtenues sont de type S. La partie initiale de la courbe de type S indique une faible affinité de cadmium vis-à-vis l'adsorbant. Cependant, l'adsorption devient progressivement plus facile, à mesure que la quantité adsorbée croît. L'explication proposée est qu'il existe un effet de synergie coopératif; les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, grâce à l'attraction latérale adsorbat-adsorbat [39].

III.2.6. Description des isothermes

III.2.6.1. Généralités

L'ajustement des données expérimentales par les différentes équations d'isothermes d'adsorption représente un aspect important de l'analyse des données. Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir et de Freundlich, qui sont largement utilisés grâce essentiellement à la simplicité avec laquelle on peut les linéariser à travers la méthode des moindres carrés. Nous avons appliqué par la suite, le modèle de Dubinin–Radushkevich(D-R) sur nos données expérimentales. La représentativité d'un modèle théorique vis à vis les données expérimentales est basée principalement sur le critère du coefficient de détermination, R^2 , si sa valeur s'approche de l'unité, le modèle est applicable.

III.2.6.2. Modèle de Langmuir

Rappelons que la forme linéaire de l'équation de Langmuir est la suivante [40]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (\text{III.2})$$

Si l'équation (III.2) est vérifiée, on doit obtenir, en coordonnées $C_e/q_e = f(C_e)$, des droites. Les principaux résultats figurent dans le tableau (III.1).

Tableau III.1. Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.

Ion	T (°C)	$q_m(\text{mg/g})$	K_L (L/mg)	R_L	R^2

Cd ⁺²	T. ambiante	Ins	Ins	Ins	0,209
	30	6,66	0,564	0,034 - 0,151	0,899
	40	5,73	0,859	0,023 - 0,104	0,976
	50	6,37	0,662	0,029 - 0,131	0,889

Ins : résultat insignifiant

On remarque que le modèle de Langmuir ne décrit pas du tout nos isothermes expérimentales, car la valeur de R^2 est très faible. Quelques résultats ont été supprimés et notés en tant que ‘résultats insignifiants’, lorsque la valeur de K_L obtenue est négative. Bien que ce modèle a été appliqué avec succès pour décrire l’adsorption de cadmium par la kaolinite [25], l’argile [41], sépiolite [42] et le charbon actif [43].

La très faible représentativité de ce modèle pourrait s’expliquer par le fait que l’équation de Langmuir ne prend pas en considération les interactions adsorbat-adsorbat. Il a été montré auparavant que, pour les isothermes de type S, l’attraction latérale adsorbat-adsorbat devient prépondérante, au fur et à mesure que la quantité adsorbée augmente.

En plus toutes les valeurs du facteur R_L à différentes température sont entre 0 et 1, où l’adsorption est favorable. En outre, la valeur de R_L approche de zéro avec l’augmentation de la concentration initiale C_0 ce qui signifie que la sorption du cadmium sur la vase est moins favorable lorsque la concentration initiale en cadmium est élevée.

III.2.6.3. Modèle de Freundlich

La forme linéaire de l’équation de Freundlich est représentée par [44] :

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{III.3})$$

La linéarisation de ce modèle nécessite le tracé de la courbe: $\log q_e = f(\log C_e)$. Les paramètres sont représentés dans le tableau (III.2).

Tableau III.2. Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.

Ion	T (°C)	K_F (L/mg)	1/n	R^2
Cd(II)	T. ambiante	0,115	1,099	0,963
	30	0,042	1,705	0,991
	40	0,032	1,737	0,918
	50	7,301	0,596	0,766

Selon les valeurs du coefficient de détermination, R^2 , nous pouvons affirmer que l'équation de Freundlich décrit de façon convenable nos isothermes d'adsorption de cadmium par la vase. Sauf que la valeur du coefficient de corrélation diminue lors que la température d'adsorption augmente. En effet, le cadmium a une bonne affinité en vers notre matériau à T° ambiante, dès que cette dernière commence à s'accroître le cation subit la réaction inverse c.-à-d. une désorption vers la phase aqueuse. Un bon accord, entre les données expérimentales et le modèle de Freundlich, a été aussi trouvé dans le cas de différents systèmes adsorbat-adsorbant, tels que cadmium-argile comme bentonite [28], kaolinite [30], montmorillonite [45] et cadmium-hydroxiapatite [46].

III.2.6.4. Modèle de Dubinin–Radushkevich (D–R)

Rappelons que la forme linéaire de l'équation de Dubinin–Radushkevich est [47, 48]:

$$\ln q_e = \ln q_{\max} - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{III.4})$$

En traçant $\ln(q_e) = f(\varepsilon^2)$, on obtient une droite de pente égale à β et l'ordonnée à l'origine égale à $\ln(q_{\max})$. Les paramètres de linéarisation de l'équation de D-R sont représentés dans le tableau (III.3).

Tableau III.3. Paramètres de linéarisation du modèle de D-R.

Ion	T (°C)	q_{\max} (mg/g)	β (mol ² /kJ ²)	E (kJ/mol)	R^2
Cd (II)	T. ambiante	0,376	0,265	1,375	0,794
	30	5,003	$3 \cdot 10^{-7}$	1,291	0,921
	40	4,137	$9 \cdot 10^{-8}$	2,357	0,970
	50	5,063	10^{-7}	2,236	0,969

D'après ce tableau, on peut déduire que le modèle de D-R décrit bien nos résultats expérimentaux à 30, 40 et 50°C car le coefficient de corrélation $R^2 > 0,92$, sauf qu'à la température ambiante ce coefficient est faible.

La valeur calculée de E varie entre à 1,291 et 2,357 kJ mole⁻¹. D'après ces résultats, cette valeur de E est moins de 8 kJ mol⁻¹, ce qui indique que le processus d'adsorption de Cd(II) par la vase est de nature physique.

III.2.6.5. Modèle de Langmuir–Freundlich et Redlich–Petersen

Dans cette étude, les modèles à deux paramètres à ajuster, tels que ceux de Langmuir et de Freundlich, ne suffisent pas à expliquer les relations d'équilibre. Pour cette raison, nous

avons fait appel aux modèles à trois paramètres, ceux de Langmuir-Freundlich et de Redlich-Petersen.

Ces modèles ont été employés pour la description mathématique de l'équilibre d'adsorption des métaux lourds sur la vase. Il est à noter que ces modèles ne peuvent pas être résolu analytiquement, mais uniquement par les méthodes numériques, telle que la méthode des moindres carrés non-linéaire (NLLS). Les modèles mathématiques de Langmuir-Freundlich et de Redlich-Peterson (température ambiante) sont représentées par les équations (I.12) et (I.13).

Les paramètres K_{LF} , K_{RP} , q_m et n , ajustés par régression non linéaire, sont rapportés dans le tableau (III.4).

Tableau III.4. Paramètres ajustés estimés par régression non-linéaire.

Ion	Modèle de Langmuir-Freundlich				Modèle de Redditch-Petersen			
	K_{LF}	$1/n$	q_m	R^2	K_{RP}	$1/n$	q_m	R^2
Cd^{+2}	0,324	1,677	0,350	0,962	0,088	1,507	4,346	0,968

A partir des valeurs du coefficient de détermination, R^2 , nous pouvons affirmer que les équations de Langmuir-Freundlich et de Redlich-Petersen décrivent de façon convenable les isothermes d'adsorption de cadmium par la vase. Le coefficient R^2 est en effet supérieur à 0,96. Le facteur d'hétérogénéité, n , dépend des propriétés de surface, du degré de cristallinité et de la distribution des sites d'adsorption actifs. Ce paramètre est inférieur à 1, pour les deux modèles, ce qui est le signe d'une adsorption favorable. A faible quantité adsorbée, l'adsorption se produit principalement sur la surface externe des particules plutôt que dans les pores, de sorte que les équations de Langmuir-Freundlich et de Redlich-Petersen, utilisées notamment pour décrire une adsorption à l'intérieur des pores, ne soient pas adaptées aux données. Quand l'adsorption sur la surface extérieure atteint la saturation, le cadmium pénètre dans les pores disponibles à l'intérieur du réseau mésoporeux de la vase.

III.2.7. Etude cinétique

➤ **Mode opératoire**

- ✓ On prépare une série de solution de métal cadmium à concentration 100 ppm ;
- ✓ On y ajoute une quantité (0,2 g) de la vase;
- ✓ On varie le temps de contact de 5,10, 15, 30, 60, 120 et 180 min.

Les paramètres maintenus constants sont :

- pH = 6-7.
- Volume de solution = 20 ml.
- La température $T = 22 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2$.
- ✓ Après prélèvement du surnageant et centrifugation, nous avons procédé à la lecture des absorbances.

III.2.7.1. Modèles cinétique de la réaction de surface

a. Modèle pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

La loi de vitesse du pseudo premier ordre est donnée par l'équation (I.14). L'intégration de cette équation donne [49,50]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{III.5})$$

La courbe représentant la variation de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de temps t est montré dans la figure III.5.

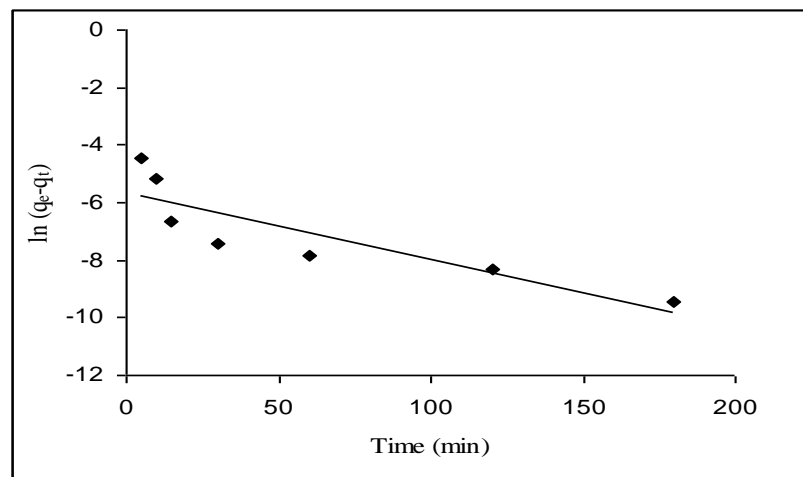


Figure III.5. Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre du cadmium

D'après cette figure, on voit que les données expérimentales dévient clairement des données théoriques du modèle. La constante de vitesse a aussi une valeur très faible. La valeur théorique de la capacité de rétention à l'équilibre donne une valeur très faible de $q_e = 0,0035 \text{ mg/g}$.

b. Modèle du pseudo seconde ordre

La réaction du deuxième ordre est exprimée par l'équation (I.16). L'intégration de cette équation donne [51,52]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{III.6})$$

Le tracé de la droite $\frac{t}{q_t} = f(t)$ nous permet de calculer la constante de vitesse K_2 . La courbe est représentée dans la figure III.6.

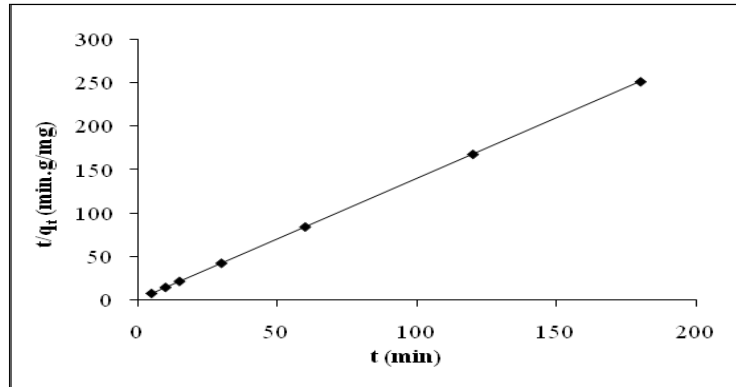


Figure III.6. Cinétique d'adsorption du pseudo seconde ordre du cadmium.

D'après la courbe précédente, il apparaît clairement que les données expérimentales se concordent avec les données théoriques. Le facteur de corrélation est proche de l'unité, est égale à 0,999. La valeur théorique de la capacité de rétention à l'équilibre (q_e) est égale à 0,718 mg/g, elle coïncide avec la valeur expérimentale. La constante cinétique de ce modèle montre une rétention assez lente ($k = 24,058 \text{ g/mg min}$).

c. Modèle d'Elovich

Rappelons que la forme simplifiée et linéaire de l'équation d'Elovich est la suivante [52,53]:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (\text{III.7})$$

On trace $q_t = f(\ln(t))$; si l'équation (III.7) est vérifiée on doit trouver une droite de pente $1/\beta$ et l'ordonnée à l'origine $(1/\beta).\ln(\alpha\beta)$. Le tracé de q_t en fonction de $\ln(t)$ est représenté dans la figure III.7.

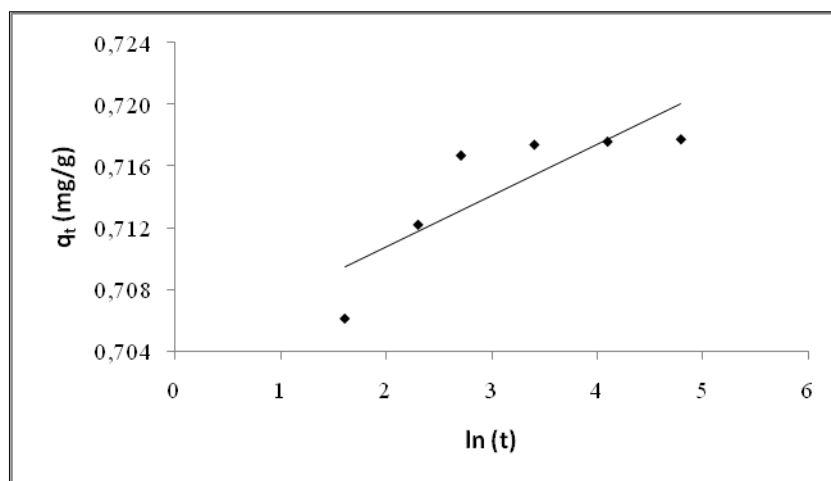


Figure III.7 Cinétique d'adsorption par le modèle d'Elovich.

D'après la figure ci-dessus, on remarque que les données théoriques du modèle Elovich s'éloignent des données empiriques. Le facteur de corrélation de l'équation linéaire est très bas. On peut conclure que ce modèle est inapproprié pour nos résultats.

Les résultats de calcul des constantes cinétique d'adsorption du cadmium par la vase en utilisant les différentes équations cinétiques sont rassemblés dans le tableau (III.5).

Tableau III.5. Constantes des modèles cinétiques d'adsorption du cadmium.

Modèle	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre				Elovich		
	k_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg min)	q_e (mg/g)	h (mg/g min)	R^2	α (mg/g.mn)	β (g/mg)	R^2
Valeurs	0,023	0,0035	0,75	24,06	0,72	12,40	0,99	Ins	500	0,66

A partir de la régression linéaire des tests précédents, on constate que, graphiquement, les données expérimentales se rapprochent des données empiriques du modèle cinétique du pseudo second ordre mieux que celles du pseudo premier ordre et d'Elkovich.

Pour la cinétique du pseudo premier ordre le facteur de corrélation ne donne pas une valeur raisonnable. On peut déduire que la cinétique ne répond pas au modèle Lagergren. Par contre, le coefficient R^2 de la représentation graphique de modèle pseudo seconde ordre est proche de l'unité, est égale à 0,999. La valeur théorique de la capacité de rétention à l'équilibre (q_e) est égale à 0,718 mg/g , elle coïncide avec la valeur expérimentale. La constante cinétique de ce modèle montre une rétention assez lente ($k = 24,058 \text{ g/mg}$

min). Donc ce modèle décrit bien nos résultats expérimentaux ce qui indique que l'adsorption du cadmium par la vase suit la cinétique de second ordre.

Des résultats identiques ont été trouvés pour l'adsorption du cadmium par la biomasse [37], le charbon actif [43] et l'hydroxyapatite [46].

Concernant le modèle d'Elovich, est inconvenable pour ce système d'adsorption, car il caractérise l'adsorption chimique, tandis qu'on a vue auparavant que l'adsorption du cadmium par la vase est de type physique.

III.2.7.2. Modèles de la diffusion moléculaire

a. Modèle de la diffusion intra-particulaire

Le modèle de la diffusion intra-particulaire est donné par l'équation (I.21). La représentation graphique de q_t en fonction de $t^{1/2}$ est donnée sur la figure III.8.

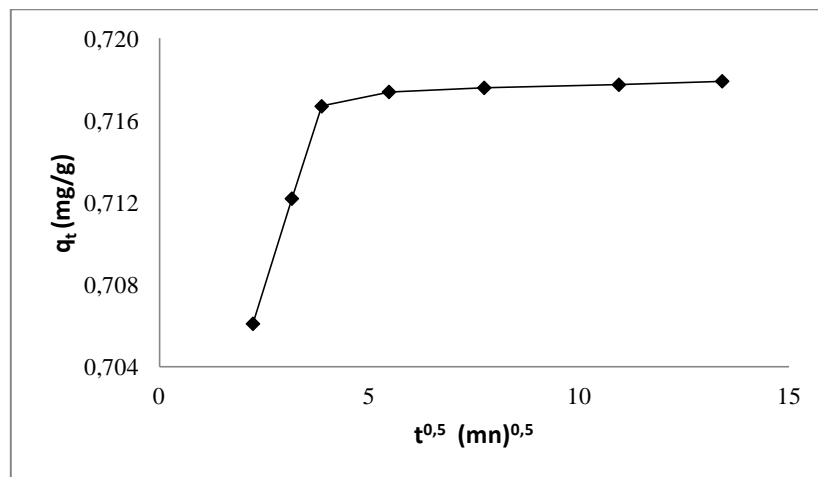


Figure III.8. Modèle cinétique de la diffusion intra-particule du cadmium.

On constate l'apparition de deux plateaux. La première partie linéaire est due à la diffusion de la couche limite d'interface (diffusion de macrospores) et la deuxième partie est attribuée à une diffusion intra-particulaire (diffusion de micropore) [54]. Extrapolation de la partie linéaire de la courbe q_t en fonction de $t^{0,5}$ nous permet de déterminer le coefficient de régression et de calculer les constantes de ce modèle.

b. Modèle de diffusion dans le film liquide

Le modèle cinétique de diffusion dans le film liquide (couche limite) est donné par l'équation (I.23).

Pour calculer le coefficient de diffusion D (cm^2/s) on prend le diamètre moyen des particules égal à $75 \mu\text{m}$.

En traçant $[-\log(1-(q_t/q_e)^2)]$ en fonction de t , on détermine le coefficient de diffusion D à partir de la pente. La courbe est représentée par la figure III.9.

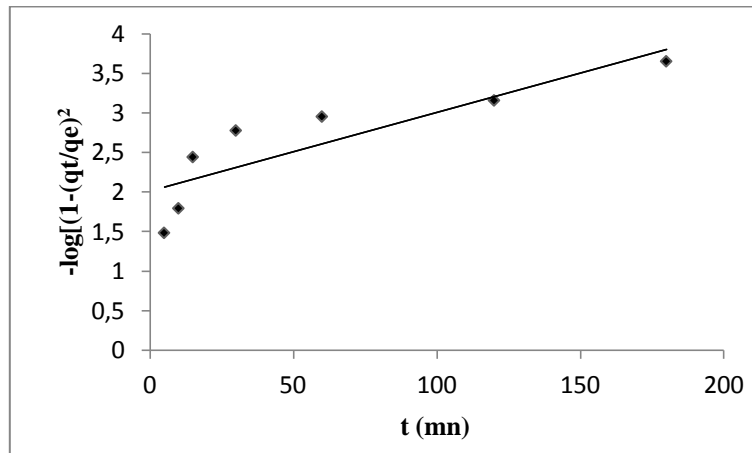


Figure III.9. Modèle cinétique de la diffusion dans le film liquide.

Il est clair que le modèle de diffusion dans le film est non valide dans le cas de la rétention de cadmium par la vase, car le coefficient de corrélation est faible 0,749 par rapport au modèle intra-particule. Ceci indique que le transfert de masse à travers la couche limite (film liquide) ne constitue pas un facteur limitant. Ce qui insinue la formation très rapide d'une couche à la surface des particules. Pour l'examen de la fiabilité des modèles proposés, nous avons calculé les facteurs de corrélation des quatre équations ainsi que les constantes cinétique de chaque modèle. Ces derniers sont regroupés dans le tableau suivant:

Tableau III.6. Constantes des modèles cinétiques de diffusion d'adsorption du Cd (II).

Modèles	Diffusion intra-particulaire					Diffusion de film liquide	
	Etape 1		Etape 2				
Constantes	k_{int} (mg/g $\text{min}^{1/2}$)	R^2	k_{int} (mg/g $\text{min}^{1/2}$)	$D \cdot 10^{-13}$ (cm^2s^{-1})	R^2	k_d	R^2

	0,006	0,999	6.10^{-5}	5,208	0,986	0,01	0,75
--	-------	-------	-------------	-------	-------	------	------

Les allures obtenues sont des droites (figure non montrée) ne passe pas par l'origine, les facteurs de corrélation des deux tranches sont élevés de l'ordre de 0,999 et 0,986. Donc la deuxième partie représente bien la diffusion intra-particulaire. Cette étape commence à prendre place après 30 min jusqu'à 180 min de contact. On peut dire que le cadmium est lentement transporté par le phénomène de diffusion intra-particulaire dans les pores du solide, mais il est comme même retenu à l'intérieur des micropores. De plus, une telle déviation de ligne droite de l'origine indique que la diffusion de pore n'est pas la seule étape limitante. La constante de vitesse k_{int} est obtenue de la pente de la droite, qui est représentative du phénomène de diffusion intra-particule.

La valeur obtenue est égale à $5,2.10^{-13} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, si la valeur de D_p varie entre $10^{-10} - 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$, donc le processus est contrôlé par la diffusion de pore [55]. Dans notre cas, on admet que la valeur de coefficient de diffusion de pore appartienne à cet intervalle. Ce qui indique que le processus est gouverné par la diffusion des pores [56], mais elle n'est pas la seule étape décisive du phénomène d'adsorption. Même constat a été signalé pour l'adsorption de cadmium par les déchets agricoles [43, 57].

A partir des tableaux (III.5, III.6) récapitulatifs, on peut conclure que la rétention du cadmium par notre matériau est beaucoup mieux représentée par une cinétique du second ordre, comme elle peut être représentée aussi par une diffusion intra-particule. Même cinétique d'adsorption a été trouvée pour l'adsorption de cadmium par la biomasse [37], l'hydroxiapatite [46] et adsorption de cuivre, de cobalt et de fer par l'épi de maïs [58].

La valeur de la vitesse initiale h montre que la première étape d'adsorption de cadmium est rapide.

III.2.8. Etude thermodynamique

Mode opératoire

- ✓ On prépare une série de solution de cadmium à concentration de 100 ppm.
- ✓ On y ajoute une quantité (0,2 g) du vase brute.
- ✓ On varie les températures du l'échantillon de 30, 40 et 50°C.

Les paramètres maintenus constants sont :

- pH = 6-7.
- Volume de solution = 20 ml.

- Le temps d'agitation est 3 heures.
- ✓ Après prélèvement du surnageant et centrifugation, nous avons procédé à la lecture des absorbances.

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sur la quantité adsorbée du cation métallique. Les chaleurs d'adsorption seront calculées de la manière suivante : la relation de Vant'Hoff [59] :

$$\Delta G = -RTLnK_d$$

(III.8)

L'équation (III.8) nous permet d'aboutir à l'équation d'Eyring [60] :

$$LnK_d = (\Delta S/R) - (\Delta H/RT) \quad (III.9)$$

K_d : constante de distribution de sorption ;

R : constante des gaz parfaits ;

T: température °K.

Le coefficient de distribution de sorption K_d est défini comme étant le rapport de la quantité du cadmium fixée Q_e (mg g⁻¹) sur la quantité du cadmium restante en solution (mg cm⁻³) [59], il est calculé par l'équation suivante :

$$K_d = Q_e / C_e \quad (III.10)$$

Le tracé des droites $Ln K_d = f(1/T)$ permet d'obtenir les valeurs de l'enthalpie ΔH (pente de la droite) et de l'entropie ΔS (ordonnée à l'origine). Les valeurs des paramètres de linéarisation de l'équation (III.9) sont représentées dans le tableau III.7 :

Tableau III.7. Paramètres de linéarisation de l'équation de distribution.

Ion	C ₀ ppm	Equation	Coefficient de corrélation R ²
Cd (II)	10	Y=-3009,7 x + 10,813	0,933
	20	Y= - 1832,0 x + 6,89	0,962
	30	Y= -3434,4 x + 12,025	0,919
	40	Y= -2715,4 x + 9,222	0,960

	50	$Y = -1673,6 x + 5,551$	0,910
--	----	-------------------------	-------

Les résultats présentés dans ce tableau sont acceptables, selon les valeurs des coefficients de corrélation qui sont supérieures à 0,91 pour toutes les concentrations initiales de la solution. Cependant l'adsorption du cadmium par la vase brute, obéit à la loi de la constante de distribution. Le tracé des résultats expérimentaux pour l'adsorption du cadmium par la vase est représenté sur la figure III.10.

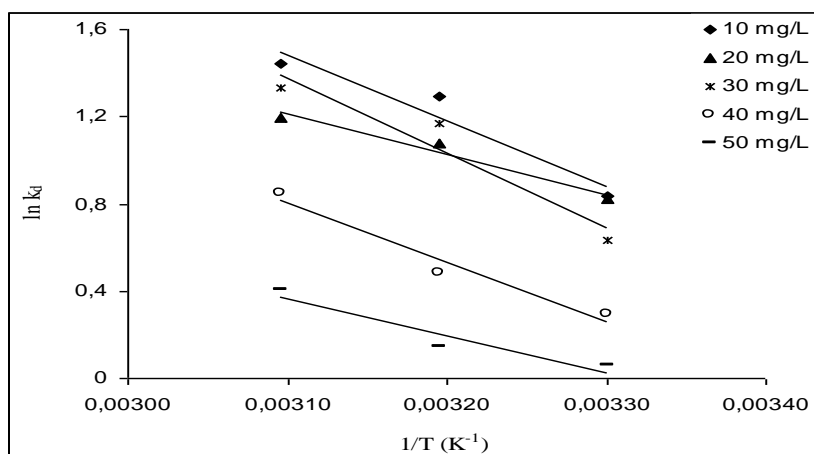


Figure III. 10. Courbes de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température.

On constate que l'allure des courbes est sous forme de droites descendantes pour toutes les concentrations initiales.

Les grandeurs thermodynamiques ΔH et ΔS sont déterminées à partir de la pente et l'intersection du tracé linéaire ($\ln K_d$) en fonction de $1/T$. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau III.8. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du cadmium par la vase.

C_0 (ppm)	ΔH° (kJ /mol)	ΔS° (J/mol.K)	ΔG° (kJ/mol)
-------------	----------------------------	----------------------------	---------------------------

			303K	313K	323K
10	25,01	89,85	-2,21	-3,11	-4,01
20	15,22	57,26	-2,12	-2,69	-3,27
30	28,54	99,92	-1,73	-2,73	-3,73
40	22,56	76,63	-0,65	-1,42	-2,18
50	13,90	46,12	-0,07	-0,53	-0,99

On note, d'après ce tableau, que les paramètres ΔH et ΔS sont positives dont les valeurs maximales enregistrées, sont celles de la solution à la concentration initiale 30 ppm. Elles sont de l'ordre de 28,54 kJ/mol et 99,92 J/mol.k pour l'enthalpie et l'entropie, respectivement. Les valeurs de ΔG sont négatives pour l'adsorption du cadmium sur la vase, elles augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale à une température donnée. On constate également l'enthalpie libre ΔG augmente lorsque la température s'accroît, ceci indique que le processus est favorisé et spontané par l'effet de la température.

Discussion

✚ L'analyse de ces paramètres thermodynamiques montre que le processus d'adsorption par la vase, se fait avec des réactions spontanées et favorables ($\Delta G < 0$). Les valeurs positives de ΔH variant entre 13,90 et 28,54 kJ/mol (< 40 kJ/mol), montrent que les réactions sont endothermiques et de nature physique. Le même résultat a été trouvé pour l'adsorption du cadmium par la bentonite [25].

✚ Le signe positif de l'entropie montre que le désordre augmente à l'interface solide-solution pendant l'adsorption du cadmium. Les faibles valeurs (en kJ/mol) de l'entropie du système adsorbant-adsorbat, montrent que les réactions sont réversibles. Les valeurs proches du zéro de l'entropie du système entraînant une mobilité accrue des espèces adsorbées au voisinage des surfaces argileuses. Par contre, l'entropie d'adsorption du cadmium par l'argile [14] et la biomasse [37, 61] a le signe négatif.

✚ Les valeurs de ΔH et ΔS sont positives alors que les valeurs de ΔG sont négatives, c'est les résultats obtenus pour l'adsorption du cadmium par les coquilles d'amandes calcinées [56] et le bois [62].

III.3. ADSORPTION DU CUIVRE ET DU CHROME

III.3.1. Préparation des solutions

Les solutions aqueuses de cuivre et de chrome sont préparées à partir d'une solution mère de 1000 ppm en dissolvant 3,8 g de nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Fluka) et 5,124 g de chlorure de chrome $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respectivement dans 1 litre d'eau déminéralisée Milli-Q. Cette solution a été utilisée pour des dilutions à différentes concentrations afin de réaliser les expériences d'adsorption.

III.3.2. Procédure expérimentale

Pour chaque expérience, 0,2 g de vase brute est mélangé avec 20 ml de solution mère du métal. Les concentrations initiales sont : 1, 2, 4, 6 10 mg/l. L'ensemble est mis sous agitation pendant 4 h à la température ambiante (22 ± 2 °C). Le pH des échantillons a été ajusté entre 5 et 6 par l'addition des solutions de NaOH 0,1 N ou de HCl 0,1 N. Quand le procédé d'adsorption est accompli, les solutions sont filtrées par un filtre à membrane 0,22 μm . La concentration des ions métalliques à l'équilibre a été mesurée avec le spectrophotomètre d'absorption atomique avec flamme air-acétylène. La quantité d'ions métallique adsorbée a été déterminée par la relation précédente (III.1).

III.3.3. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption de cuivre et du chrome à la température ambiante par la vase brute, sont représentées sur la figure III.11, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, q_e (mg/g), en fonction de la quantité de métal restante dans la solution à l'équilibre, C_e (mg/l).

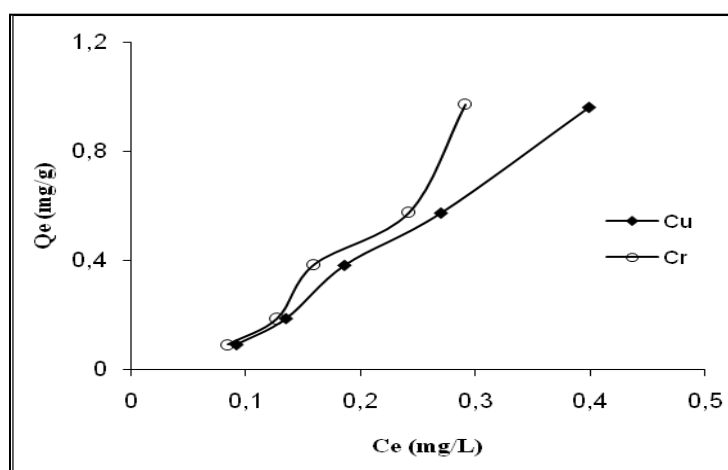


Figure III.11. Isothermes d'adsorption de cuivre et de chrome par la vase brute à la température ambiante.

On constate d'après cette figure que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration d'équilibre. Les quantités maximales adsorbées sont

égales à 0,97 et 0,96 mg/g pour le chrome et le cuivre, respectivement. Les isothermes expérimentales obtenues sont de type S. L'efficacité d'adsorption du chrome et du cuivre est très importante, elle est égale à 95% et 94%, respectivement. Par contre, la valeur estimée au cadmium est moyennement faible 55%. Même résultat a été trouvé pour l'adsorption du Cd par zéolite (51%), mais la capacité est très faible pour le Cr (41%) et le Cu (19%) [63]. Ceci peut être expliqué par le fait que l'adsorption est un phénomène complexe et il dépend de plusieurs paramètres (pH, temps de contact, type d'adsorbant, etc.) ainsi que les conditions opératoires.

Les isothermes montrent que l'affinité du solide vis à vis de ces éléments est dans l'ordre suivant, $Cr > Cu > Cd$. D'après cette séquence, le cadmium est le moins adsorbé. Ceci peut être expliqué par l'existence d'un facteur qui influence l'ordre de la sélectivité des cations dans la solution. Ce paramètre est le potentiel ionique qui est le rapport nombre de charge - rayon ionique (Z^2/r) [25]. Les valeurs des potentiels ioniques des trois métaux sont : $14,51 A^{-1}$, $5,48 A^{-1}$ et $4,21 A^{-1}$ pour le Cr (III), Cu (II) et Cd (II), respectivement, donc la séquence est $Cr > Cu > Cd$. Selon Saha et autres [64], si l'adsorption d'un métal sur les argiles était entièrement électrostatique, les ions des potentiels ioniques plus élevés s'adsorbent plus fortement. Le même constat a été trouvé dans cette étude, le chrome possède un potentiel ionique plus élevé donc il est plus adsorbé, par contre le cadmium a une faible capacité d'adsorption parce que leur potentiel ionique est faible. Si on veut interpréter ces résultats par le rayon ionique, donc le métal qui possède un rayon ionique plus faible c'est lui le mieux capté par l'adsorbant, dont Cr ($0,62 A^\circ$) - Cu ($0,73 A^\circ$) - Cd ($0,95 A^\circ$).

Le même ordre d'affinité a été trouvé dans le cas de récupération des cations métalliques adsorbés sur l'illite de Fithian [65] étaient $Pb > Cu > Zn \approx Ni > Cd$, ce qui est semblable à l'ordre trouvé par Sparks [66] rapportées pour l'alumine et kaolinite : $Cu > Zn > Cd$ et ceux de Schindler [67] pour la kaolinite : $Pb > Cu > Cd$.

La partie initiale de la courbe de type S indique une faible affinité des métaux vis-à-vis de l'adsorbant. Cependant, l'adsorption de cuivre et de chrome est une adsorption coopérative.

III.3.4. Description des isothermes

III.3.4.1. Modèles de régression linéaire

Dans cette étude, nous avons appliqué trois modèles mono-soluté à deux paramètres Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich. Des études récentes ont également prouvé que les isothermes de Langmuir, de Freundlich et de D-R ont bien décrit l'adsorption de

quelques ions de métaux lourds [54, 68]. En plus, nous avons examinés deux autres modèles à trois paramètres de Langmuir- Freundlich et Redlich-Petersen.

Les équations de tous ces modèles sont citées auparavant. Les paramètres de linéarisation des modèles sont regroupés dans le tableau III.9.

Tableau III.9. Paramètres de régression linéaire des modèles.

Ion	Langmuir			Freundlich			D-R			
	Q_m	K_L	R^2	$1/n$	K_F	R^2	q_{max}	β	E	R^2
Cu^{2+}	2,502	0,859	0,665	1,605	4,646	0,982	2,104	0,084	2,432	0,995
Cr^{3+}	3,321	0,873	0,788	1,843	9,117	0,977	2,771	0,087	2,403	0,975

On constate d'après le tableau ci-dessus que le modèle de Langmuir est insatisfaisant pour décrire nos résultats expérimentaux dans cette gamme de concentration, parce que pratiquement, le coefficient de détermination R^2 est très faible. La description de toutes les isothermes par le modèle de Langmuir est insignifiante pour décrire ces données, bien qu'il est appliqué avec succès pour la sorption du chrome, du cuivre et même le cadmium sur l'argile [14], zeolite [19], montmorillonite [20], le charbon actif [69], chitosane [70] et la tourbe [71].

D'après les résultats du modèle de Freundlich, la valeur du facteur d'hétérogénéité $1/n$ est au-dessus d'unité, indiquant l'adsorption coopérative. Une adsorption non-linéaire qui a lieu sur les surfaces hétérogènes. Ce comportement implique que l'énergie d'adsorption de la barrière augmente exponentiellement avec le nombre des sites remplis d'adsorbant [21].

La valeur élevée de R^2 pour Cu (II) et Cr (III) prouve que l'isotherme de Freundlich est convenable pour décrire les données expérimentales. Des résultats similaires ont été obtenus lors de l'adsorption de cuivre par le déchet de céréale calciné [56] et le chrome sur les cendres volantes du ciment [72]. L'isotherme de Freundlich est appliquée à l'adsorption sur les sites non spécifiques et hétérogènes à la surface du solide, ainsi cette isotherme est valable pour l'adsorption à faibles liaisons genre, Van der Waals aussi bien que pour des fortes sorptions chimiques [73].

L'isotherme de D-R décrit tout à fait bien les données expérimentales de l'adsorption de cuivre et de chrome (coefficient de corrélation $R^2 > 0,97$). Ceci indique que le modèle de DR est très adéquat pour décrire l'équilibre de sorption de ces deux métaux par la vase.

La valeur E calculée est presque de même ordre de grandeur dans les deux cas, elle est égale à 2,40 et 2,43 kJ/mol pour le Cr(III) et le Cu(II), respectivement. Il est évident, que la valeur de E est moins que 8 kJ/mol, ce qui indique que le processus d'adsorption de Cu(II) et de Cr(II) sur la vase est de nature physique [74].

III.3.4.2. Modèles de régression non linéaire

Les paramètres de linéarisation des modèles de Langmuir-Freundlich et Redlich-Petersen sont regroupés dans le tableau (III.10).

Tableau III.10. Paramètres ajustés estimés par régression non-linéaire

Ion	Modèle de Langmuir-Freundlich				Modèle de Redlich-Petersen			
	K_{LF}	$1/n$	q_m	R^2	K_{RP}	$1/n$	q_m	R^2
Cu (II)	10,124	3,172	11,759	0,966	1,049	2,069	4,794	0,915
Cr(III)	14.889	3,572	26,304	0,915	1,365	1,964	5,593	0,827

Les valeurs du coefficient de détermination, R^2 , affirment que les équations de Langmuir-Freundlich et de Redlich-Petersen décrivent convenablement nos isothermes d'adsorption de chrome et de cuivre par la vase.

La capacité d'adsorption maximale de la vase à la saturation de l'isotherme de Langmuir-Freundlich est supérieure à celle de Langmuir, elle est égale à 26,30 et 11,759 mg/g pour le chrome et le cuivre, respectivement. Ces deux valeurs sont élevées par rapport à la capacité d'adsorption du cadmium qui vaut 0,35 mg/g, ce qui confirme la séquence d'adsorption précédente: Cd < Cu < Cr. On peut déduire que la vase a une faible affinité vis-à-vis le cadmium. Le même constat a été obtenue dans le cas d'adsorption du cuivre et du cadmium sur le charbon actif, tel que Cd < Cu [43]; l'adsorption de chrome et du cuivre sur un composite silicate tricalcique avec la séquence Cu < Cr [75].

III.4. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons testé la vase brute comme adsorbant des cations métalliques en phase aqueuse: le cadmium, le chrome et le cuivre.

Les données expérimentales d'adsorption de ces métaux sont bien interprétées par le modèle de Freundlich. La régression non linéaire des équations de Langmuir-Freundlich et de

Redlich-Petersen décrit de façon convenable les isothermes d'adsorption des trois éléments inorganiques par la vase.

Le processus d'adsorption de Cd(II), Cu(II) et Cr(II) sur la vase est de nature physique.

L'adsorption du cadmium est réellement conforme à une cinétique du second ordre, qui peut être contrôlée par diffusion intra-particule. Cela est clairement confirmé par les valeurs des facteurs de corrélation.

L'étude thermodynamique pour le Cd(II) a montré que le processus de rétention est spontané et endothermique (l'énergie libre négative, l'enthalpie positive).

En comparant la capacité d'adsorption de ces trois cations métalliques, nous avons pu conclure que la séquence d'adsorption est la suivante: $Cd < Cu < Cr$. La vase a une faible affinité vis-à-vis le cadmium par rapport au chrome et le cuivre.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] V.J. Inglezakis, M.D. Loizidou, H.P. Grigoropoulou, J. Colloid Interf. Sci. 261 (2003) 49.
- [2] C. Quintelas, Z. Rocha, B. Silva, B. Fonseca, Chem. Eng. J. 149 (2009) 319.
- [3] Y. Jiang, H. Pang, B. Liao, J. Hazard. Mater. 164 (2009) 1.
- [4] L. Agouborde, R. Navia, J. Hazard. Mater. 167 (2009) 536.
- [5] S. Chakravarty, S. Pimple, H. T. Chaturvedi, S. Singh, J. Hazard. Mater. 159 (2008) 396.
- [6] M. M. Matlock, B.S. Howerton, D. A. Atwood, J. Hazard. Mater. 84 (2001) 73.
- [7] R. Molinari, S. Gallo, P. Argurio, Water Res. 38 (2004) 593.
- [8] I. Beauchesne, N. Meunier, P. Drogui, R. Hausler, J. Hazard. Mater. 120 (2005) 201.
- [9] J. E. Silva, A. P. Paiva, D. Soares, A. Labrincha, J. Hazard. Mater. 120 (2005) 113.
- [10] E. Pehlivan, T. Altun, J. Hazard. Mater. 140 (2007) 299.
- [11] M. Ajmal, H. Khan, S. Ahmad, A. Ahmad, Water Res. 32 (1998) 3085.

- [12] J. P. Chen, S. Wu, *Langmuir* 20 (2004) 2233.
- [13] R. Han, J. Zhang, W. Zou, H. Xiao, J. Shi, H. Liu, *J. Hazard. Mater.* B133 (2006) 262.
- [14] Y. C. Sharma, *Chem. Eng. J.* 145 (2008) 64.
- [15] G. Crini, *Prog. Polym. Sci.* 30 (2005) 38.
- [16] M. F. Brigatti, G. Campana, L. Medici, L. Poppi, *Clay Miner.* 31 (1996) 477.
- [17] K. G. Bhattacharyya, S. S. Gupta, *Chem. Eng. J.* 136 (2008) 1.
- [18] K. G. Bhattacharyya, S. S. Gupta, *Applied Clay Sci.* 41 (2008) 1.
- [19] M. Šljivić, I. Smičiklas, S. Pejanović, I. Plečaš, *Applied Clay Science* 43 (2009) 33-40
- [20] C. O. Ijagbemi, M. H. Baek, D. S. Kim, *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 538.
- [21] D. Xu, X. L. Tan, C. L. Chen, X. K. Wang, *Applied Clay Sci.* 41 (2008) 37- 46.
- [22] S. Coustin, Contribution à l'amélioration de la qualité des eaux destinées à l'alimentation humaine par utilisation d'argiles au cours des traitements de floculation – décantation, Thèse Doctorat 3ème Cycle, Université Paris V, France (1980).
- [23] V.C. Srivastava, I.D. Mall, I.M. Mishra, *J. Hazard. Mater.* 134 (2006) 257.
- [24] A. Sar, M. Tuzen, D. Citak, M. Soylak, *J. Hazard. Mater.* 148 (2007) 387.
- [25] E.I. Unuabonah, K.O. Adebawale, B.I. Olu-Owolabi, *Hydrometallurgy* 93 (2008) 1.
- [26] B. Yu, Y. Zhang, A. Shukla, S. Shyam, L. Kenneth, *J. Hazard. Mater.* B80 (2000) 33.
- [27] M.Q. Jiang, X.Y. Jin, X.Q. Lu, Z.L. Chen, *Desalination*, 252 (2010) 33.
- [28] S. Achour, L. Youcef, *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n° 02, Juin (2003) 68.
- [29] R. Zhu, R. Yu, J. Yao, D. Mao, C. Xing, D. Wang, *Catalysis Today* 139 (2008) 94.
- [30] K.O. Adebawale, I.E. Unuabonah, B.I. Olu-Owolabi, *J. Hazard. Mater.* B134 (2006) 130.
- [31] H.F. Steger, *Clays and Clays minerals*, 21 (1973) 429.
- [32] J. Garcia-Miragaya, A.L. Page, *Soil Sci. Soc. Am., J.*, 41(1977) 718.
- [33] S. Staunton, M. Roubaud, *Clay and Clay Minerals*, 45 (1997) 251.
- [34] M. Auboiroux, 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 doctorat Université d'Orléans. France (1998).
- [35] A. M. Elprince, A. P. Vanselow, G. Sposito, *Soil Sci. Soc. Am., J.*, 44(1980) 964.
- [36] D. P. Siantar, J. J. Fripiat, *Journal of Colloid and Interface Science*, 169 (1995) 400.
- [37] A. Sar, M. Tuzen, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1004.
- [38] C.H. Giles, D. Smith, *J. Colloid Interf. Sci.* 47 (1974) 755.
- [39] S.G. Donaldson, G.C. Miller; *J. Environ. Qual.* 26 (1997) 402.
- [40] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361.

- [41] S.I. Abu-Eishah, *Applied Clay Science* 42 (2008) 201.
- [42] Y. Aşç, M. Nurbas, Y. S. Açıkel, *J. of Environmental Management* 88 (2008) 383.
- [43] S. ARRIS, *Etude Expérimentale de l'Élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales*, Thèse Doctorat, Université de Constantine (2008).
- [44] H.M.F. Freundlich, *Z. Phys. Chem.* 57 (1906) 385.
- [45] N. Bouchenafa-Saïb, K. Khouli, O. Mohammedi, *Desalination* 217 (2007) 282.
- [46] Z. Ronghai, Y. Ranbo, Y. Jianxi, M. Dan, W. Dan, *Catalysis Today* 139 (2008) 94.
- [47] M. M. Dubinin, E.D. Zaverina, L.V. Radushkevich, *Zh. Fiz. Khim.* 21 (1947) 1351.
- [48] L. J. Kennedy, J.J. Vijaya, K. Kayalvizhi, G.Sekaran, *Chem. Eng. J.* 132 (2007) 279.
- [49] S. Lagergren, *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.* 24 (1898) 1.
- [50] D.Wen, Y.S. Ho, X. Tang, *J. Hazard. Mater. B* 133 (2006) 252.
- [51] Y.S. Ho, G. McKay, *Process Biochem.* 34 (1999) 451.
- [52] Y.S. Ho, G. McKay, *J. Environ. Sci. Health Part B*, 76 (B2) (1998) 183.
- [53] S.H. Chien, W.R. Clayton, *Soil Sci. Soc. Am., J.* 44 (1980), 265.
- [54] H. Zheng, Y. Wang, Y. Zheng, S. Liang, M. Long, *Chem. Eng. J.* 143 (2008) 117.
- [55] M.J. Charrier, E. Guibal, B. Delanghe, P.L. Cloirec, *Water Res.* 30 (1996) 465.
- [56] L. Lei, X. Li, X. Zhang, *Separation and Purification Technology* 58 (2008) 359.
- [57] N. Gherbi, *Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels*, Thèse Doctorat, Université de Constantine(2008).
- [58] J. C. Igwe, A. A.Abia, *International Journal of Physical Sciences*, 2 (2007) 119.
- [59] S.A. Khan, R. Rehman, M.A. Khan, *Waste Manage.* 15 (1995) 271.
- [60] K.J. Laidler, J.M. Meiser, *Physical Chemistry*, New York, (1999) 852.
- [61] V.S. Mundgapati, V.Yarramuthi,S.K. Nadavalo, *Chem. Eng. J.* 157 (2010) 357.
- [62] C. Astier, *Adsorption des éléments traces métalliques par les écorces forestières, un coproduit de la filière bois*, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France (2010).
- [63] M. Sprynskyy, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 1377.
- [64] U.K. Saha, S.Taniguchi, K. Sakurai, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65 (2001) 694.
- [65] X. Gu, L. J. Evans, *Journal of Colloid and Interface Science* 307 (2007) 317.
- [66] K.M. Sparks, J.D. Wells, B.B. Johnson, *Eur. J. Soil Sci.* 46 (1995) 633.
- [67] P.W. Schindler, P. Liechti, J.C.Westall, *Neth. J. Agric. Sci.* 35 (1987) 219.
- [68] P.N. Pathak, G.R.Choppin, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 270 (2006) 299.

- [69] E. Demirbas, N. Dizge, M.T. Sulak, M. Koby, Chem. Eng. J. 148 (2009) 480.
- [70] E. Assaad, Etude du processus de coagulation-floculation du système montmorillonite-chitosane dans l'élimination de métaux de transition, Mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en chimie, université du québec à montréal (2006).
- [71] A.P.S. Batista, L.P.C. Romeo, M.L.P.M. Arguelho, C.A.B. Garcia, J.P.H. Alves, E.A. Passosa, A.H. Rosa, J. Hazard. Mater. 163 (2009) 517.
- [72] M. Al-Meshragi, H.G. Ibrahim, M. M. Aboabboud, Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science WCECS, San Francisco, USA (2008).
- [73] T. Shahwan, H.N. Erten, J. Radioanal. Nucl. Chem. 253 (2002) 115.
- [74] S.M. Hasany, M.H. Chaudhary, Appl. Radiat. Isot. 47 (1996) 467.
- [75] Q. Chena, C. D. Hills, M. Yuan, H. Liu, M. Tyrer, J. Hazards. Mater. 153 (2008) 775.

CHAPITRE IV

ADSORPTION DES COLORANTS PAR LA VASE ET L'ARGILE

IV.1. INTRODUCTION	115
IV.2. GENERALITES SUR LES COLORANTS	116
IV.2.1. Vert de malachite	116
IV.2.2. Rouge de méthyle	118
IV.3. ADSORPTION DE VERT DE MALACHITE PAR LA VASE	120
IV.3.1 Procédure expérimentale	120
IV.3.2. Influence de pH	120
IV.3.3. Influence du temps de contact	121
IV.3.4. Isothermes d'adsorption	122
IV.3.5. Isothermes d'adsorption à différentes température	123
IV.3.6. Description des isothermes	125

IV.3.7. Etude cinétique	129
IV.3.8. Etude thermodynamique	133
IV.4. ADSORPTION DE ROUGE DE METHYLE PAR LA VASE ET L'ARGILE	140
IV.4.1. Procédure expérimentale	140
IV.4.2. Influence de pH	141
IV.4.3. Influence du temps de contact	141
IV.4.4. Isothermes d'adsorption	142
IV.4.5. Description des isothermes	144
IV.4.6. Etude cinétique	147
IV.4.7. Etude thermodynamique	153
IV.5. ETUDE COMPARATIVE	156
IV.5.1. Propriétés structurales	156
IV.5.2. Propriétés physiques	157
IV.5.3. Caractéristiques d'adsorption	157
IV.6. CONCLUSION	159
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	160

CHAPITRE IV

ADSORPTION DES COLORANTS PAR LA VASE ET L'ARGILE

IV.1 INTRODUCTION

Les colorants sont des composés organiques largement utilisés dans l'industrie de textile. La présence de ces composés dans les eaux résiduaires, même à faibles concentrations, peuvent provoquer d'énormes problèmes vis-à-vis l'environnement et l'être humain en raison de leurs toxicité élevée et propriétés cancérigènes.

De nombreuses études ont été consacrées à l'élimination des colorants en utilisant plusieurs techniques tels que les méthodes biologiques [1], les techniques membranaires [2, 3] et les procédés d'oxydation avancée [4].

L'adsorption demeure toutefois l'une des techniques la plus utilisée pour éliminer ces polluants, pour la simple raison qu'elle est facile à mettre en œuvre et peu onéreuse. Par

ailleurs, une étude récente a montré que l'adsorption est la technique la mieux indiquée, pour le traitement des effluents industriels, contenant des colorants synthétiques, stables vis-à-vis de la lumière et résistant à l'oxydation [5].

Parmi les colorants synthétiques, nous avons choisi deux colorants appartenant à deux familles différentes. Le premier est le vert de malachite, qui est un colorant cationique et le deuxième est le rouge de méthyle, qui appartient à la famille des colorants anioniques.

Le colorant vert de malachite a été adsorbé par les argiles telles que la bentonite [6] et kaolinite [7], ainsi que d'autres matériaux comme le charbon actif [8], le rejet de l'industrie de papier [9], la chitosane [10], le gel de silice [11], zéolite [12] etc.

Concernant le rouge de méthyle, peu de travaux ont été réalisés pour récupérer ce colorant par adsorption. On peut citer l'adsorption par les fibres de banane [13], par sciure de bois et coquilles de noix de coco [14]. Le rouge de méthyle a été aussi dégradé par voie photo-catalytique en présence d'oxyde de titane (anatase) [15] et nanoparticule de silice [16].

Cependant, le but de ce chapitre est d'examiner la possibilité d'utiliser deux matériaux minéraux ; la vase issue du barrage de Chorfa en vue de récupérer le vert de malachite et l'argile de Zahana pour capter le rouge de méthyle en solution aqueuse.

La vase a été utilisée à l'état brut et calcinée à 600 °C, 800 °C et 1000 °C, tandis que l'argile a été utilisée uniquement à l'état naturel. Ce chapitre sera consacré à étudier en détail le mécanisme d'adsorption en présentant les isothermes, l'influence de pH, le temps de contact, les modèles d'adsorption, l'étude cinétique et thermodynamique. On clôtura ce chapitre par une étude comparative d'adsorption de rouge de méthyle par la vase et l'argile de Zahana.

IV.2 GENERALITES SUR LES COLORANTS

IV.2.1. Vert de malachite

a. Nom, étymologie et historique

Le nom de Malachite provient du grec *malakhê* ou *molokhê* signifiant "mauve". Cette substance n'est pas mauve mais verte, ce qui peut surprendre. Cependant, le mauve n'est pas seulement une couleur, mais aussi une plante. Celle-ci a bien des fleurs de couleur mauve, mais ses feuilles sont d'un ton qui rappellerait la malachite [17].

Ce n'est pas seulement une pierre décorative à la mode. Dans l'antiquité, les Grecs et les Romains l'utilisaient déjà pour la fabrication d'amulettes qui étaient censées protéger les

enfants des accidents. Les anciens mineurs trouvaient la malachite dans les mines de minerai de cuivre et lui avaient donné le nom de "verdure des rochers".

b. Définition

Le nom de « Vert de Malachite » provient du nom d'un carbonate minéral : la Malachite. Le vert de malachite (ou vert d'aniline, ou vert de diamant B), qui est un sel de base organique, est un colorant basique. Les colorants basiques sont cationiques, ils ont une charge électrique positive et ils sont utilisés pour les tissus anioniques qui sont négatifs-porteur de charge, tels que la laine, la soie, le nylon et l'acrylique.

c. Structure chimique

Le vert de malachite est un sel formé avec l'acide oxalique et qui se présente sous la forme d'une poudre cristalline verte. Il est un colorant organique et la molécule peut exister sous deux formes, soit ionisée et non ionisée selon le pH du milieu [18]. La forme ionisée de la molécule, qui est responsable de la couleur verte caractéristique du produit, est présente en milieu acide alors que dans une eau alcaline le vert de malachite est converti sous sa forme non ionisée incolore (Figure IV.1).

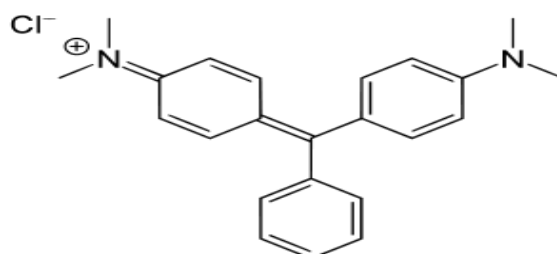


Figure IV.1. Structure chimique du vert de malachite.

d. Caractéristiques physico-chimiques

Les principales caractéristiques du vert de malachite sont résumées dans le tableau (IV.1).

Tableau IV.1. Caractéristiques du vert de malachite.

	Propriété
Famille	Cationique
Formule brut	C ₂₃ H ₂₅ N ₂ Cl
Formule chimique	4-[(4-diméthylaminophenyl)-phenyl-méthyl]-N,N-diméthyl-aniline
Appellation chimique	C.I. Basic Green 4

Masse molaire	$364,911 \pm 0,023 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Apparence	Cristaux verts foncés
λ_{max}	615 nm

e. Applications

Ce colorant chimique est principalement conçu pour être utilisé comme colorant pour la soie, le cuir et le papier. Le vert de malachite dans une solution diluée est largement utilisé en médecine comme un antiseptique local. Il a été employé pour traiter les parasites, les infections fongiques, et les infections bactériennes dans le poisson et les œufs de poisson.

Le vert de malachite a des propriétés d'indicateur coloré de pH, il possède deux zones de virages, un en milieu très acide et un en milieu très basique.

f. Toxicité

Aujourd'hui, le vert de malachite est devenu une substance très controversée sur le plan international à cause des risques que les résidus présentent pour les consommateurs de poissons traités [19]. Il aurait des effets sur le système immunitaire, le système reproducteur, en plus de présenter de propriétés tératogènes et cancérigènes. L'utilisation du vert de malachite est interdite dans l'Union Européenne [20].

La molécule a aussi une affinité pour le système génétique (ADN) de la cellule avec lequel elle interagit pour altérer ses fonctions et sa structure, lui conférant alors ses propriétés mutagènes et cancérigènes [19].

En dépit de cela, la Grande Bretagne, qui a banni son usage en juin 2002, se voyait récemment ébranlée à la suite de la présence de résidus de vert de malachite détecté dans le saumon d'élevage, menaçant ainsi toute cette industrie suite aux intentions de l'Union Européenne d'imposer un blocage commercial sur les importations de saumon anglais [21].

Au Canada, l'utilisation du vert de malachite est interdite pour l'élevage de produits aquicoles destinés à la consommation humaine parce qu'il est reconnu cancérigène. Le vert de malachite est un fongicide aquatique homologué pour les poissons d'aquarium uniquement [22].

Le vert de malachite, parce qu'il est suspecté d'être tératogène, figure actuellement aux États-Unis sur la liste N°1 de l'Agence américaine de la protection de l'environnement (EPA), c'est-à-dire des produits qui présentent des risques toxicologiques et il n'est pas

permis de l'utiliser en aquaculture [23]. Des chercheurs ont établi que le vert de malachite, colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères [24-26]. Son homologue, le cristal violet, est dégradé par digestion bactérienne en amines cancérigènes et mutagènes [27,28]. Par conséquent le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ.

IV.2. 2. Rouge de Méthyle

a. Définition

Rouge de méthyle appelé aussi méthyle red ou O-méthyle red. C'est l'acide diméthyl-amino-4 phénylazo-2 benzoïque. Ce colorant existe sous forme de poudre cristalline rouge ou violette. Il est pratiquement insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'éthanol, acétone, acide acétique, le benzène, le chloroforme et les bases alcalines diluées.

b. Structure chimique

La structure chimique du rouge de méthyle est représentée par la figure IV.2.

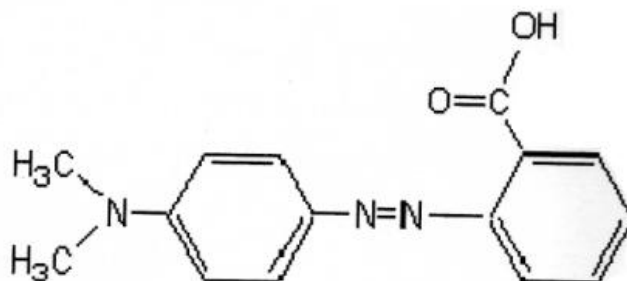


Figure IV.2. Structure chimique du rouge de méthyle.

c. Propriétés physico-chimiques [29]

Les propriétés physico-chimiques du rouge de méthyle sont regroupées dans le tableau (IV.2).

Tableau IV.2. Caractéristiques du rouge de méthyle.

	Propriétés
Famille	Anionique
Formule brute	$C_{15}H_{15}N_3O_2$
Formule chimique	acide diméthylamino-4 phénylazo-2 benzoïque
Appellation chimique	C.I. Acide Red 2

Masse molaire	269,29 g·mol ⁻¹
Apparence	Cristaux rouge ou violette
λ_{\max}	525 nm

d. Applications

Rouge de méthyle est un composé organique utilisé dans de nombreux domaines, notamment, l'identification des entérobactéries par la recherche de l'acidification d'un milieu glucose.

Le rouge de méthyle est un indicateur coloré de pH, la zone de virage entre 4,4 et 6,2. Il est rouge violet à pH <4,4 et jaune pâle à pH >6,2, orange entre les deux. Le rouge méthylique est un mono-azoïque généralement utilisé pour teindre les textiles et dans les analyses de laboratoire.

Le test du rouge de méthyle est une réaction utilisée pour mettre en évidence la voie fermentative des acides mixtes lors de l'identification biochimique des streptococcies. Les bactéries fermentent le glucose par la voie des acides mixtes ce qui libèrent une grande quantité d'acides organiques dans le milieu ce qui abaissent le pH suffisamment pour que le métabolisme protidique n'élève pas le pH en fin de période d'incubation. Le pH final est inférieur à 4,5 : le rouge de méthyle devient rouge [30].

e. Toxicité

Le rouge de méthyle est instable dans les conditions suivantes : lorsqu'il est chauffé jusqu'à sa décomposition, il émet des fumées toxiques de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone et d'oxyde d'azote. Ce colorant est nocif par inhalation et par ingestion, il est irritant pour les yeux et il peut entraîner une sensibilisation en contact avec la peau [31].

IV.3 ADSORPTION DE VERT DE MALACHITE PAR LA VASE

IV.3.1 Procédure expérimentale

Pour chaque expérience d'adsorption, 0,1 g de la vase brute est mélangée avec 20 ml de solution de vert de malachite, à la concentration désirée. Par la suite, le mélange est filtré, puis centrifugé. Quelques millilitres de surnageant est prélevé pour l'analyse par spectrophotométrie UV-Vis type NV 202. La quantité de vert de malachite adsorbée est déterminée par différence entre les concentrations initiale et finale, elle est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (\text{IV.1})$$

IV.3.2 Influence du pH

Le pH joue un rôle important sur l'adsorption des colorants. L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption du vert de malachite par la vase brute a été menée en utilisant des solutions de colorant (100 ppm) mise en contact avec l'adsorbant. Le pH initial des solutions a été ajusté dans le domaine de 3 à 12 par des solutions de NaOH (1N) et HCl (1N).

La variation de la quantité adsorbée en fonction du pH est montrée sur la figure IV.3.

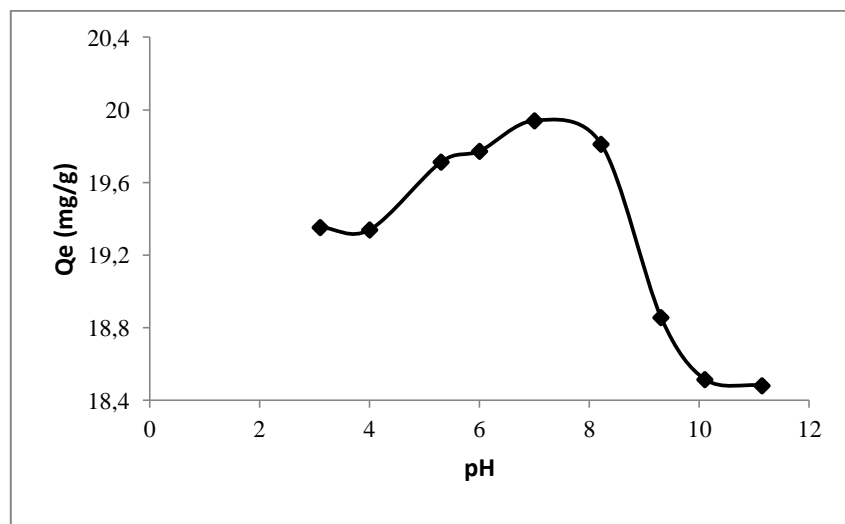


Figure IV.3. Influence de pH sur l'adsorption de vert de malachite par la vase brute.

($C_0=100 \text{ mg l}^{-1}$, $T=20^\circ\text{C}$, $m=0,1\text{g}$, $V=20 \text{ ml}$)

Nous constatons d'après cette figure que la capacité d'adsorption augmente avec le pH jusqu'à une valeur maximale égale à 7. Au-delà de cette valeur, la quantité adsorbée diminue légèrement au milieu basique. D'après l'étude de point zéro charge de notre adsorbant, la charge de surface est négative dans l'intervalle de pH supérieur à 7,83 et vu que le vert de malachite est cationique donc il ya une attraction ente les deux dans le milieu basique. Par conséquent, nous pouvons dire qu'à pH supérieur au point charge zéro il y a une bonne adsorption des colorants cationiques. Ceci peut être expliqué par l'association des cations de colorant avec la surface chargée négativement de la vase se fait facilement.

IV.3.3 Influence du temps de contact

L'influence du temps d'agitation sur l'adsorption du vert de malachite par la vase est une étape très importante, car elle permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre. Cette étude a été menée sur une série d'échantillons préparés selon le protocole expérimental décrit précédemment.

Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure IV.4, qui représente l'évolution de la quantité du vert de malachite adsorbée par la vase (Q_{ads}) en fonction du temps de contact.

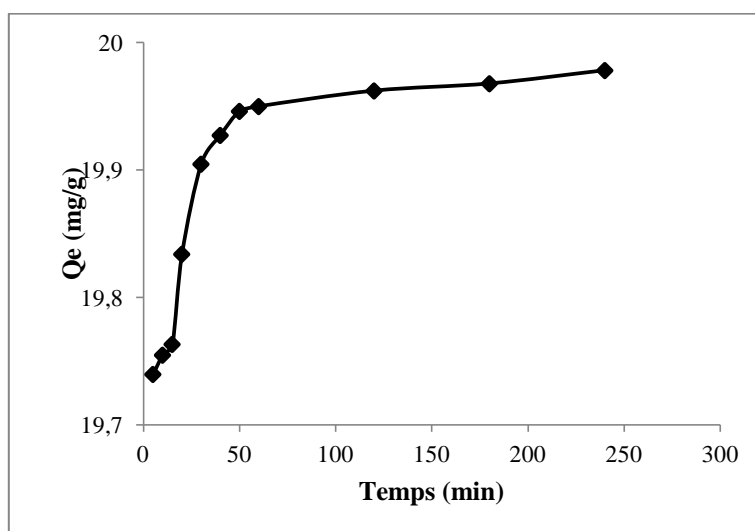


Figure. IV.4. Influence du temps de contact sur l'adsorption du vert de malachite par la vase; ($C_0=100 \text{ mg l}^{-1}$, $T=20^\circ\text{C}$, $m= 0.1\text{g}$, $\text{pH}= 7$, $V=20 \text{ ml}$)

Les résultats représentés graphiquement sur la figure IV.4, montrent que la cinétique d'adsorption de colorant est subdivisée en deux phases : la première est rapide qui s'étend de $t= 0 \text{ min}$ jusqu'à $t=50 \text{ min}$. La seconde phase est lente, elle exprime l'équilibre de la réaction, d'où ce dernier est atteint au bout de 90 min.

La vitesse d'adsorption est rapide dans l'étape initiale car elle est relative à la grande disponibilité des sites actifs libres du support, et qui devient faible au fur et à mesure qu'on avance dans le temps.

Des résultats similaires ont été trouvés lors de l'adsorption du vert de malachite par l'argile indienne [32], feuilles mortes d'arbre [33], la sciure du bois [34] et le déchet de gingembre [35].

IV.3.4 Isothermes d'adsorption

Nous avons établi les isothermes d'adsorption de vert de malachite à la température ambiante par la vase brute et celle traitée à différentes températures 600°C , 800°C et 1000°C . Ils sont représentées sur les figures IV.5 et IV.6, respectivement, en coordonnées quantité

adsorbée par gramme d'adsorbant (mg/g) en fonction de la quantité de vert malachite restante dans la solution à l'équilibre (mg/l).

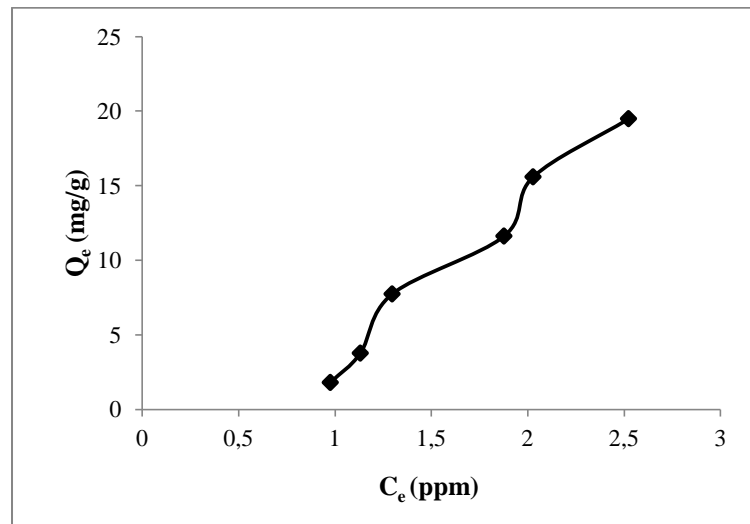


Figure IV.5. Isotherme d'adsorption du vert de malachite par la vase brute.

($C_0=100 \text{ mg l}^{-1}$, $T=20^\circ\text{C}$, $m= 0.1\text{g}$, $\text{pH}= 7$, $V=20 \text{ ml}$)

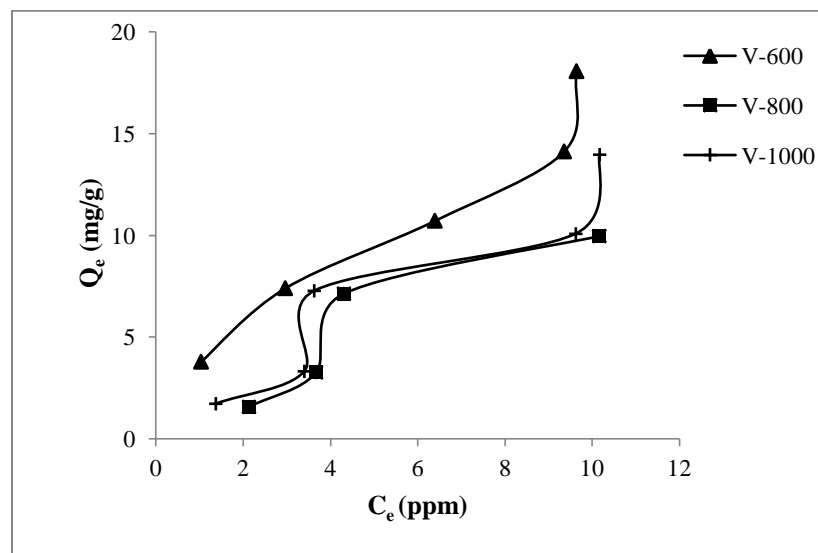


Figure IV.6. Isothermes d'adsorption du vert de malachite par la vase calcinée.

($C_0=100 \text{ mg l}^{-1}$, $T=20^\circ\text{C}$, $m= 0.1\text{g}$, $\text{pH}= 7$, $V=20 \text{ ml}$)

On remarque, d'après ces figures, que la quantité adsorbée du vert de malachite augmente au fur et à mesure que la concentration à l'équilibre augmente pour tous les adsorbants. La quantité adsorbée maximale du vert de malachite est enregistrée pour la vase calcinée à 600°C , elle est de l'ordre de 18 mg/g . Cette valeur reste inférieure à celle de la

vase brute qui est égale à 19,49 mg/g. On constate également que l'allure des courbes est de type S selon la classification de Giles et col. [36], ce qui indique une adsorption coopérative.

IV.3.5 Isothermes d'adsorption à différentes températures

Cette étude va nous servir à voir l'influence de la température sur la quantité adsorbée dans le but de calculer les chaleurs d'adsorption.

➤ Mode opératoire

L'influence de la température a été étudiée avec des solutions de colorant (20 ml), de concentration égale à 100 mg l⁻¹ à pH= 7. Les solutions sont immergées dans un bain marie pour garder la température constante. Nous ajoutons l'adsorbant (0,1 g) avec une agitation permanente. Les températures étudiées sont les suivantes: 30, 40, et 50 °C.

Les isothermes d'adsorption de vert de malachite par la vase brute et celle traitée thermiquement, sont représentées sur les figures (IV.7, IV.8, IV.9 et IV.10).

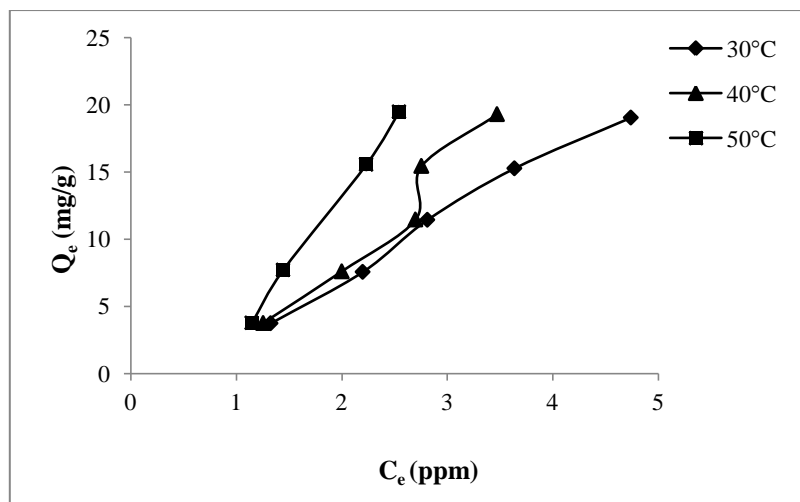


Figure IV.7. Isothermes d'adsorption du vert de malachite par la vase brute.

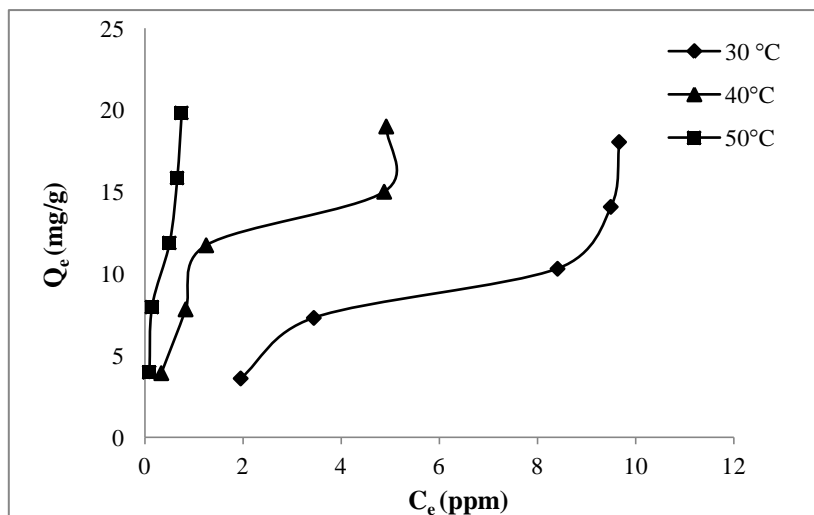


Figure IV.8. Isothermes d'adsorption du vert de malachite par la vase calcinée à 600°C.

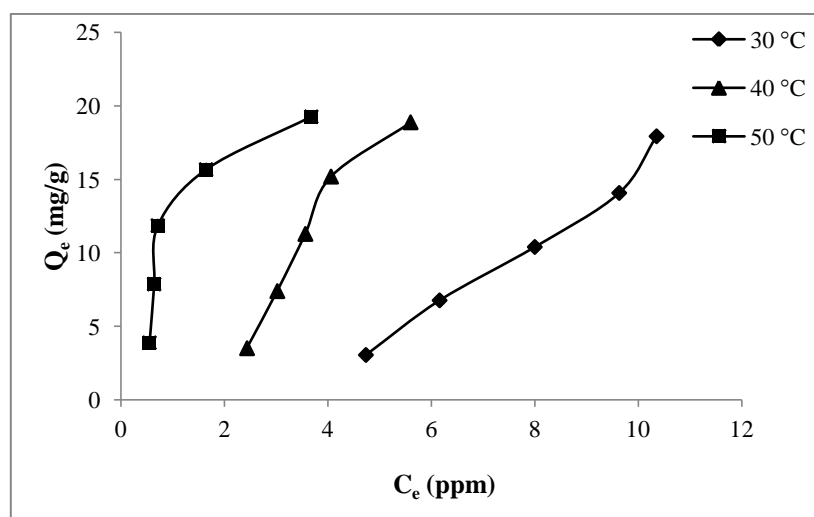


Figure IV.9. Isothermes d'adsorption du vert de malachite par la vase calcinée à 800°C.

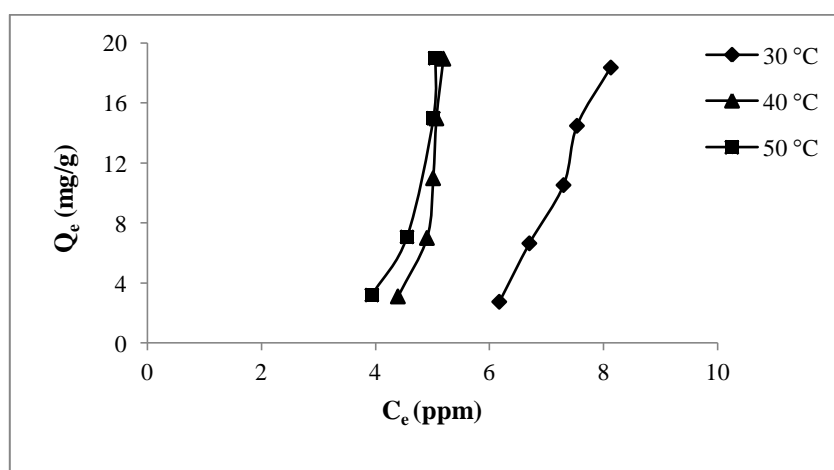


Figure IV.10. Isothermes d'adsorption du vert de malachite par la vase calcinée à 1000°C.

On constate, d'après les figures exposées auparavant, que l'allure des isothermes diffère d'un matériau à l'autre. En général, elle est de type S. On remarque que la variation de la température n'influe pas vraiment sur la quantité adsorbée. Lorsque la température augmente la quantité adsorbée du colorant augmente légèrement, pour tous les matériaux. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la température favoriserait la mobilité des ions de colorants et produirait un effet de gonflement de la structure interne de la vase. Elle permettra aussi aux molécules du colorant de pénétrer plus loin. Par conséquent, la vitesse de diffusion de l'adsorbat dans les pores va augmenter.

La quantité adsorbée par la vase traitée thermiquement V-600, est supérieure aux autres adsorbants avec une valeur maximale de 19,85 mg/g à la T° d'adsorption de 50°C.

IV.3.6. Description des isothermes

Dans cette étude nous avons appliqué les deux modèles classiques de Langmuir et Freundlich ainsi que le modèle de Dubinin–Radushkevich (D–R), en vue de décrire les résultats et les isothermes expérimentales.

La validité d'un modèle théorique vis-à-vis des résultats expérimentaux est basée principalement sur le coefficient de corrélation R².

a. Modèle de Langmuir

L'équation générale de Langmuir est la suivante [37]:

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{IV.2})$$

avec:

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre ;

C_e : concentration à l'équilibre ;

Q_m : quantité adsorbée à saturation ;

K_L : constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température.

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir, le tracé de la fonction C_e/Q_e = f(C_e), sous forme d'une droite. Malheureusement, nous avons obtenue des résultats qui ne sont pas mathématiquement, compatibles avec l'équation de Langmuir. Les droites obtenues ont des pentes négatives, ces résultats sont insignifiants en terme d'adsorption. Par conséquent ils n'ont pas été présentés dans ce manuscrit.

b. Modèle de Freundlich

L'équation qui représente le modèle de Freundlich est la suivante [38]:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{IV.3})$$

avec:

K_F : constante tenant compte de la capacité d'adsorption ;

$1/n$: constante tenant compte de l'intensité d'adsorption.

Les valeurs du paramètre d'intensité $1/n$, indiquent la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité [39].

- Lorsque $n=1$, l'adsorption est linéaire, c'est-à-dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interactions entre les espèces adsorbées ;
- Lorsque $1/n < 1$, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent ;
- Lorsque $1/n > 1$, l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue.

La linéarisation de ce modèle nécessite le tracé de la courbe: $\ln Q_e = f(\ln C_e)$. Les paramètres sont représentés dans le tableau (IV.3).

Tableau IV.3. Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.

Echantillon	T(°C)	Equation Isotherme	K_F	$1/n$	R^2
V- brute	30	$Y = 1,310x + 0,993$	2,699	1,310	0,988
	40	$Y = 1,634x + 0,934$	2,545	1,634	0,978
	50	$Y = 1,976x + 1,165$	3,206	1,976	0,978
V- 600	30	$Y = 0,834x + 0,802$	2,230	0,834	0,917
	40	$Y = 0,509x + 2,090$	8,085	0,509	0,911
	50	$Y = 0,645x + 3,069$	21,520	0,645	0,923
V- 800	30	$Y = 2,130x - 2,104$	0,122	2,130	0,982
	40	$Y = 2,016x - 0,309$	0,734	2,016	0,898
	50	$Y = 0,652x + 2,266$	9,641	0,652	0,682
	30	$Y = 6,877x - 11,345$	$1,183 \cdot 10^{-5}$	6,877	0,959

V- 1000	40	$Y= 10,674x - 14,755$	$3,908 \cdot 10^{-7}$	10,674	0,943
	50	$Y= 6,833x - 8,261$	$2,584 \cdot 10^{-4}$	6,833	0,976

L'équation de Freundlich permet d'avoir une représentation satisfaisante des isothermes d'adsorption de la vase naturelle et celle traitée thermiquement avec le vert de malachite. Le coefficient de corrélation maximal est égale à 0,98 pour les isothermes de la vase brute. On constate que le modèle de Freundlich décrit mieux nos résultats seulement pour la vase brute et V-600. Puisque la valeur d'intensité $1/n$ est inférieure à 1 pour l'adsorbant V-600 à différentes températures, donc on peut dire que l'adsorption est beaucoup plus favorable pour ce matériau qu'à la vase brute.

La représentativité de ce modèle pour ces deux matériaux pourrait s'expliquer par le fait que la surface de solide soit hétérogène, donc il y a une adsorption multicouche avec interactions entre les molécules adsorbées. Dans des travaux antérieurs, le modèle de Freundlich a décrit mieux les données expérimentales d'adsorption de vert de malachite par le sol [40], lignite [41], l'épi de maïs [42] et les fibres [43].

Concernant les deux matériaux V-800 et V-1000, nous avons obtenus des coefficients de corrélation faibles, ceci peut être attribué au changement de l'état de surface des adsorbants à haute température 800 et 1000°C. En effet, il y aura une détérioration des molécules de matériaux ce qui implique un réarrangement de la structure dont l'adsorption est défavorable.

c. Modèle de Dubinin–Radushkevich (D–R)

Ce modèle peut être appliqué pour décrire l'adsorption sur les deux surfaces homogènes et hétérogènes. L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est donnée par l'équation [44] :

$$Q_e = Q_{\max} \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (\text{IV.4})$$

La forme linéaire de l'équation (IV.4) est:

$$\ln Q_e = \ln Q_{\max} - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{IV.5})$$

avec:

Q_{\max} : capacité d'adsorption à la saturation ;

β : constante relie l'énergie libre d'adsorption E ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et le potentiel Polanyi ε , qui est égale à :

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (\text{IV.6})$$

R : la constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$),

T : la température (K) de la solution.

La valeur de l'énergie moyenne de sorption, E (kJ/mol), peut être calculée à partir du paramètre de D-R comme suit :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (\text{IV.7})$$

La valeur de E (kJ/mol) fournit des informations sur le type de mécanisme d'adsorption. Une valeur de E entre 8-16 kJ/mol correspond aux processus d'échange ionique chimiques. Dans le cas de $E < 8 \text{ kJ}/\text{mol}$, le mécanisme d'adsorption est régi par sorption physique et il peut être dominé par diffusion de particules si $E > 16 \text{ kJ}/\text{mol}$.

En traçant $\ln(Q_e) = f(\varepsilon^2)$, on doit obtenir des droites de pente β et l'ordonnée à l'origine $\ln(Q_{\text{max}})$.

Les paramètres de linéarisation de l'équation de D-R sont représentés dans le tableau (IV.4).

Tableau IV.4. Paramètres de linéarisation du modèle de D-R.

Adsorbant	T (°C)	$q_{\text{max}}(\text{mg}/\text{g})$	$\beta (\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$	$E (\text{kJ}/\text{mol})$	R^2
V-brute	30	20,450	$9 \cdot 10^{-7}$	0,745	0,957
	40	23,336	$8 \cdot 10^{-7}$	0,790	0,930
	50	35,304	$8 \cdot 10^{-7}$	0,790	0,997
V-600	30	14,687	10^{-6}	0,707	0,892
	40	15,863	10^{-7}	2,236	0,935
	50	20,126	$4 \cdot 10^{-8}$	3,535	0,931
V-800	30	26,128	$9 \cdot 10^{-6}$	0,236	0,985
	40	34,883	$3 \cdot 10^{-6}$	0,408	0,987
	50	22,466	$2 \cdot 10^{-7}$	1,581	0,824
V-1000	30	Ins	$3 \cdot 10^{-5}$	0,129	0,981
	40	Ins	$2 \cdot 10^{-5}$	0,158	0,928
	50	Ins	10^{-5}	0,223	0,960

Ins : résultat insignifiant

D'après les résultats représentés dans le tableau ci-dessus, on remarque que le coefficient de corrélation R^2 est généralement supérieur à 0,90 pour la plupart des adsorbants, ce qui signifie que le modèle de D-R peut décrire nos données expérimentales. La constante d'énergie d'adsorption β diminue avec l'augmentation de la température pour tous les échantillons.

La capacité d'adsorption à la saturation augmente avec l'augmentation de la température, elle peut atteindre une valeur maximale égale à 35,30 mg/g à 50 °C, elle est supérieure à celle trouvée pour l'adsorption de VM par le charbon actif qui vaut 16,33 mg/g [45]. Les valeurs de l'énergie E sont faibles et inférieures à 8 KJ/mol, donc on peut déduire que l'adsorption du vert de malachite par la vase brute et traitée thermiquement est de type physique.

IV.3.7 Etude cinétique

Dans le but d'examiner le mécanisme d'adsorption du vert de malachite par la vase brute et traitée, il est recommandé de définir l'ordre de la réaction. Les modèles appliqués à fin d'analyser nos résultats expérimentaux, sont ceux du pseudo premier ordre, pseudo second ordre et le modèle de diffusion intra-particule.

➤ Procédure expérimentale

- ✓ On prépare une série de solution de colorant vert malachite à concentration 100 ppm ;
- ✓ On y ajoute les mêmes quantités (0,1g) du vase brute, V-600, V-800 et V-1000 ;
- ✓ On varie le temps de contact de 10 à 60 min.

Les paramètres maintenus constants sont :

- pH = 7.
- Volume de solution = 20 ml.
- La température $T = 22 \text{ °C} \pm 2$.
- ✓ Après prélèvement du surnageant et centrifugation, nous avons procédé à la lecture des absorbances par le colorimètre à la longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 618 \text{ nm}$.

a. Modèle du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

L'équation de la vitesse du pseudo-premier ordre est donnée par l'expression de Lagergren et Svenska [46] :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (\text{IV.8})$$

Le tracé de la droite $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$, nous permet de calculer la constante de vitesse, qui est tout simplement la pente de la droite.

L'examen de la fiabilité du modèle proposé se fait par le calcul de facteur de corrélation de l'équation (IV.8). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (IV.5).

Tableau IV.5. Constantes de linéarisation de la cinétique d'adsorption du VM
1^{er} ordre.

Constantes	V-brute	V-600
K_1 (min^{-1})	0,033	0,043
Q_e (mg/g)	0,305	0,05
R^2	0,952	0,946

Les résultats présentés dans le tableau (IV.5) nous permettent de dire que les coefficients de corrélation de la cinétique du 1^{er} ordre sont supérieurs à 0,94 pour la vase brute et celle calcinée à 600 °C. Concernant les deux autres adsorbants V-800 et V-1000, nous avons obtenus des résultats insignifiants ci pourquoi, ils ne figurent pas dans le tableau.

b. Modèle du pseudo second ordre

Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. La réaction du pseudo second ordre est exprimée par l'équation suivante [47] :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (\text{IV.9})$$

K_2 : la constante de vitesse du pseudo deuxième ordre $(\text{mg/g})^{-1} \text{min}^{-1}$.

Le tracé de la droite $\frac{t}{Q_t} = f(t)$ nous permet de calculer la constante de vitesse K_2 . Les courbes sont représentées dans la figure IV.11.

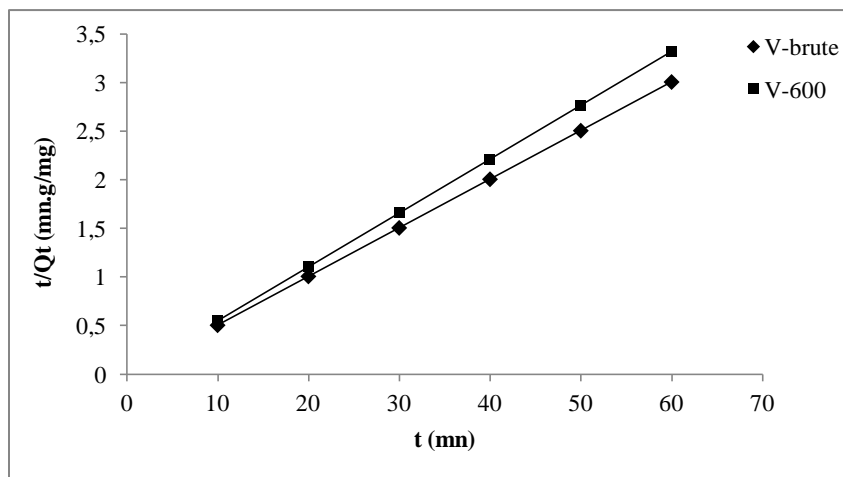


Figure IV.11. Cinétique d'adsorption du pseudo seconde ordre du VM par la vase brute et V-600.

On observe d'après cette figure que l'allure est une droite. Les résultats expérimentaux obtenus coïncident parfaitement avec les données théoriques. Les résultats de calcul des constantes cinétique pour les deux adsorbants sont rassemblés dans le tableau (IV.6).

Tableau IV.6. Constantes de modèles cinétique d'adsorption du VM 2^{ème} ordre

Constantes	V-brute	V-600
K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	0,357	3,026
Q_e (mg/g)	20,00	18,18
R^2	0,999	0,999

Les résultats présentés dans le tableau IV.6, nous permettent de dire que les coefficients de corrélation de la cinétique du 2^{ème} ordre R^2 sont presque égales à l'unité. La quantité adsorbée de VM calculée par le modèle cinétique s'approche de la valeur trouvée expérimentalement. Cependant, la cinétique d'adsorption du vert de malachite par la vase obéit à la loi de vitesse de réaction du deuxième ordre.

Les mêmes résultats ont été obtenus pour l'adsorption du vert de malachite sur les grains de café [48], la bentonite [49] et les roseaux type Arundo Donax [50].

c. Modèle de la diffusion intra-particulaire

Ce modèle a été appliqué dans cette étude afin de déterminer si diffusion d'intra-particulaire est l'étape limitante. L'expression de la vitesse de ce modèle est comme suit [51,52] :

$$Q_t = K_{int}t^{1/2} + C \quad (IV.10)$$

Le tracé de Q_t en fonction de $t^{1/2}$ est donné par la figure (IV.12).

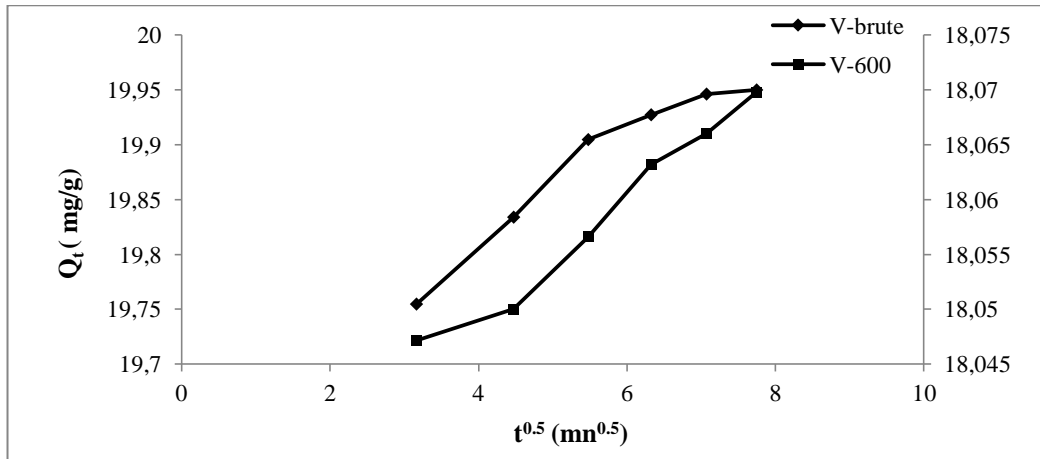


Figure IV.12. Modèle cinétique de la diffusion intra-particulaire de VM par la vase brute et V-600 (Echelle à droite :V-600).

Cette figure montre la variation de la quantité de vert de malachite adsorbée en fonction de racine carrée de temps. On constate que les deux tracés sont multilinéaires et il y avait trois parties différentes, indiquant l'existence de trois étapes d'adsorption différentes. La partie initiale est attribuée à la diffusion dans le film liquide à la surface externe du solide, la deuxième représente la diffusion intra-particulaire et l'étape finale indique l'adsorption c'est-à-dire la fixation de soluté dans les sites actifs du grain d'adsorbant. Les valeurs des constantes k_{int} et C ont été obtenus à partir de la deuxième partie linéaire. Le plateau qui suit la deuxième partie est l'équilibre d'adsorption final. En cette partie, la diffusion intra-particulaire commence à se ralentir en raison de la diminution de la concentration en colorant dans la solution.

Les constantes de modèle cinétique intra-particulaire pour la vase brute et V-600 sont représentées dans le tableau (IV.7).

Tableau IV.7. Constantes du modèle cinétique intra-particule.

Adsorbant	k_{int} (mg/g min ^{1/2})	C	D_p (cm ² /s)	R^2
Vase brute	0,026	19,76	$4,68 \cdot 10^{-10}$	0,999
V-600	0,007	18,01	$7,03 \cdot 10^{-10}$	0,997

Le tableau IV.7 montre les paramètres de diffusion intra-particule pour le processus d'adsorption. Les valeurs de coefficient de corrélation R^2 pour ce modèle sont proches de l'unité, indiquant que l'adsorption de VM suit la diffusion d'intra-particulaire. Cette étape de diffusion a été débutée après un temps de contact égal à 30 minutes pour VM avec la vase

brute et 20 minutes pour VM avec V-600. Lors d'adsorption de VM par le charbon actif, la diffusion intra-particulaire a été entamée à 25 mn [48]. Cependant, les lignes n'ont pas traversé l'origine. La déviation des lignes de l'origine indique que la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape limitante et le control par le film liquide peut être impliquée dans le processus. Des résultats similaires ont été trouvés pour l'adsorption de VM par déchet de gingembre traité [35], lignite [41] et l'épi de maïs [42].

Les valeurs des coefficients de diffusion dépendent largement par les propriétés de la surface des adsorbants. Les valeurs trouvées sont proches de celles trouvées pour l'adsorption de méthyle violet et bleu de méthylène sur sépiolite [54].

En comparant le phénol et benzène sur le charbon, les valeurs de D_p obtenus dans cette étude sont très faibles par rapport aux dérivés de benzène. Les valeurs de D_p pour le phénol et le benzène sur le charbon sont $901 \cdot 10^{-10}$ et $80 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectivement. Ceci est attribué à la taille des molécules qui sont grandes, le facteur qui ralentit la vitesse de diffusion. En plus, la structure de colorant VM est plus compliquée que celle des dérivés de benzène, et donc sa forte interaction avec l'adsorbant réduit sa mobilité. En outre, les valeurs de coefficients de diffusion D_p pour l'adsorption de VM par la vase brute et V-600 sont plus élevées que celles obtenus pour l'adsorption de bleu d'Astrazone et bleu de Telon sur le bois. Les coefficients de diffusion varient de $6 \cdot 10^{-13}$ à $1,8 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour bleu d'Astrazone et de $3 \cdot 10^{-13}$ à $8 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour bleu de Telon [55].

IV.3.8. Etude thermodynamique

➤ *Mode opératoire*

- ✓ On prépare une série de solution de colorant vert malachite à concentration de 100 ppm.
- ✓ On y ajoute les mêmes quantités (0,1g) du vase brute, V-600, V-800 et V-1000.
- ✓ On varie les températures du l'échantillon à 30, 40 et 50°C.

Les paramètres maintenus constants sont :

- pH = 7.
- Volume de solution = 20 ml.
- Le temps d'agitation est 3 heures.
- ✓ Après prélèvement du surnageant et centrifugation, nous avons procédé à la lecture des absorbances par le colorimètre à la longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 618 \text{ nm}$.

Les paramètres thermodynamiques sont déterminés à partir de la relation de Vant'Hoff [56] :

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (\text{IV.11})$$

L'équation d'Eyring est donnée par [57] :

$$\ln K_d = (\Delta S/R) - (\Delta H/RT) \quad (\text{IV.12})$$

K_d : constante de distribution de sorption ;

R : constante des gaz parfaits ;

T: température (K).

Le tracé des droites $\ln K_d = f(1/T)$ permet d'obtenir les valeurs de l'enthalpie ΔH (pente de la droite) et de l'entropie ΔS (ordonnée à l'origine). Les résultats expérimentaux, obtenus à partir de l'équation (IV.11), pour l'adsorption de colorant vert de malachite par la vase brute, V600, V800 et V1000, sont représentés ci-dessous.

a. Paramètres thermodynamiques de la vase brute

Les valeurs des paramètres de linéarisation de l'équation (IV.12) pour l'adsorption du vert de malachite par la vase brute sont représentés dans le tableau (IV.8) suivant :

Tableau IV.8. Paramètres de linéarisation de l'équation de distribution pour l'adsorption du VM par la V-brute

Adsorbant	C_0 ppm	Equation	Coefficient de corrélation R^2
Vase brute	20	$Y = -755,5 x + 3,522$	0,975
	40	$Y = -2141x + 8,262$	0,898
	60	$Y = -402,3 x + 2,731$	0,999
	80	$Y = -2483x + 9,638$	0,996
	100	$Y = -3159 x + 11,81$	0,999

Les résultats présentés dans ce tableau nous permettent de dire que, les coefficients de corrélation sont élevés et s'approchent de l'unité, sauf celui de la concentration initiale égale à 40 ppm. Cependant l'adsorption du VM par la vase brute, obéit à la loi de la constante de distribution.

Le tracé des résultats expérimentaux pour l'adsorption du VM par la vase brute est représenté sur la figure IV.13.

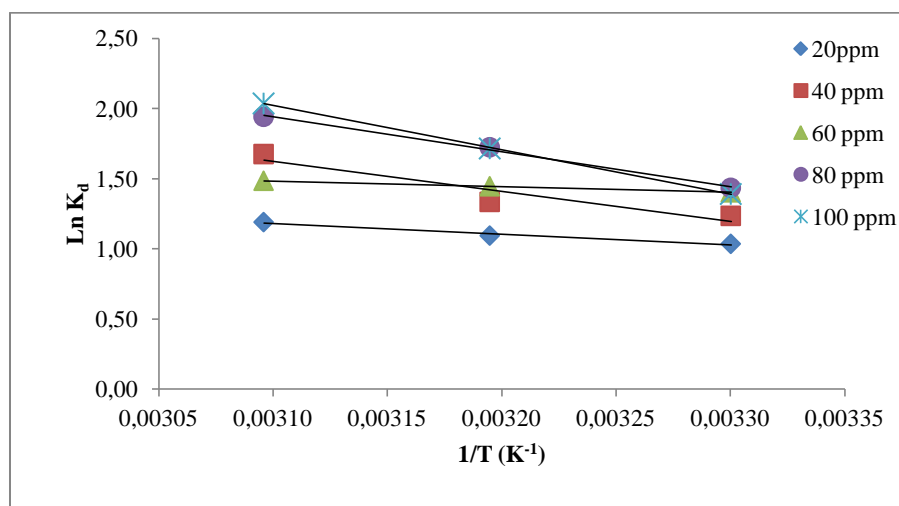


Figure IV. 13. Les courbes de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température pour la vase brute.

On constate que l'allure des courbes est sous forme des droites descendantes pour toutes les concentrations initiales.

Les grandeurs thermodynamiques ΔH et ΔS sont déterminées à partir de la pente et l'intersection du tracé linéaire ($\text{Ln } K_d$) en fonction de $1/T$. Les résultats sont regroupés dans le tableau (IV.9) suivant :

Tableau IV.9. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du VM sur la V-brute.

C ₀ (ppm)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	ΔG° (kJ/mol)		
			303K	313K	323K
20	06,28	29,27	-2,59	-2,88	-3,17
40	17,79	68,66	-3,01	-3,70	-4,38
60	03,34	22,69	-3,53	-3,76	-3,99
80	20,63	80,09	-3,64	-4,44	-5,24
100	26,25	98,14	-3,48	-4,47	-5,45

On remarque, d'après ce tableau, que les paramètres ΔH et ΔS sont positives dont les valeurs maximales sont enregistrées dans la solution de concentration initiale 100 ppm. Elles

sont de l'ordre de 26,25 kJ/mol et 98,14 J/mol.k pour l'enthalpie et l'entropie, respectivement. Les valeurs de ΔG sont négatives pour l'adsorption du VM par la vase brute, elles augmentent proportionnellement avec la concentration à une température donnée.

b. Paramètres thermodynamiques de la vase calcinée à 600 °C

Les valeurs des paramètres d'adsorption du VM par la vase traitée thermiquement à 600 °C sont représentées dans le tableau (IV.10).

Tableau IV.10. Paramètres de linéarisation de l'équation de distribution pour l'adsorption du VM par la V-600.

Adsorbant	C ₀ ppm	Equation	Coefficient de corrélation R ²
V-600	20	Y= -15344 x + 51,32	0,993
	40	Y= - 15869x + 53,06	0,995
	60	Y= -14520 x + 48,28	0,962
	80	Y= -13551x + 44,89	0,920
	100	Y= -12905 x + 43,00	0,926

On remarque d'après les résultats présentés dans le tableau ci-dessus que le coefficient de corrélation est proche de l'unité, surtout pour les faibles concentrations initiales.

Le tracé des résultats expérimentaux pour l'adsorption du vert de malachite par la vase calcinée à 600 °C est représenté sur la figure IV.14.

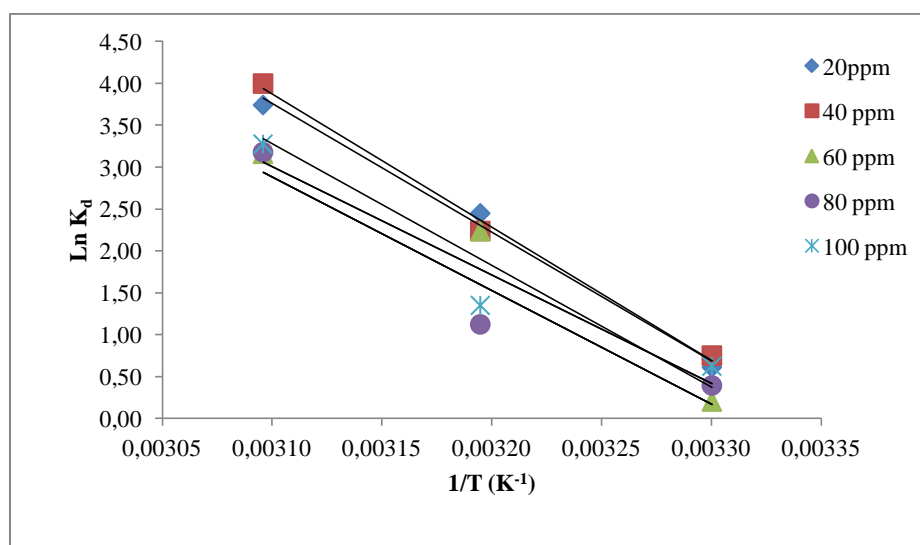


Figure IV.14. Les courbes de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température pour la V-600.

On constate que l'allure des courbes est sous forme des droites descendantes pour toutes les concentrations initiales.

Les grandeurs thermodynamiques ΔH et ΔS sont représentées dans le tableau (IV.11).

Tableau IV.11. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du VM par la V-600.

C ₀ (ppm)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	ΔG° (kJ/mol)		
			303K	313K	323K
20	127,51	426,47	-1,71	-5,97	-10,24
40	131,87	440,93	-1,73	-6,14	-10,55
60	120,66	401,21	-0,90	-4,92	-08,93
80	112,61	373,03	-0,42	-4,15	-07,88
100	107,24	357,33	-1,03	-4,60	-08,18

Les résultats montrent que les valeurs de ΔH et ΔS sont positives alors que les valeurs de ΔG sont négatives. Les valeurs maximales sont ceux de la solution de concentration initiale 40 ppm. Elles sont de l'ordre de 131,87 kJ/mol, 440,93 J/mol.k et - 10,55 kJ/mol pour l'enthalpie, l'entropie et l'énergie libre, respectivement. On remarque que les valeurs de ΔG croîtront avec l'élévation de la température.

c. Paramètres thermodynamiques de la vase calcinée à 800 °C

Les paramètres d'adsorption du VM par la vase traitée thermiquement à 800 °C sont représentés dans le tableau (IV.12).

Tableau IV.12. Paramètres de linéarisation de l'équation de distribution pour l'adsorption du VM par la V-800.

Adsorbant	C ₀ ppm	Equation	Coefficient de corrélation R ²
V-800	20	Y=-11659 x + 37,90	0,958
	40	Y= - 11762x + 38,77	0,956
	60	Y= -12433 x + 41,16	0,963
	80	Y= -9168x + 30,62	0,999
	100	Y= -5424 x + 18,48	0,990

Ces résultats montrent que le coefficient de corrélation est supérieur à 0,95. Il est de l'ordre de l'unité pour les concentrations initiales élevées tel qu'à 80 et 100 ppm.

La représentation graphique de Ln K_d en fonction de 1/T est schématisée par la figure IV.15.

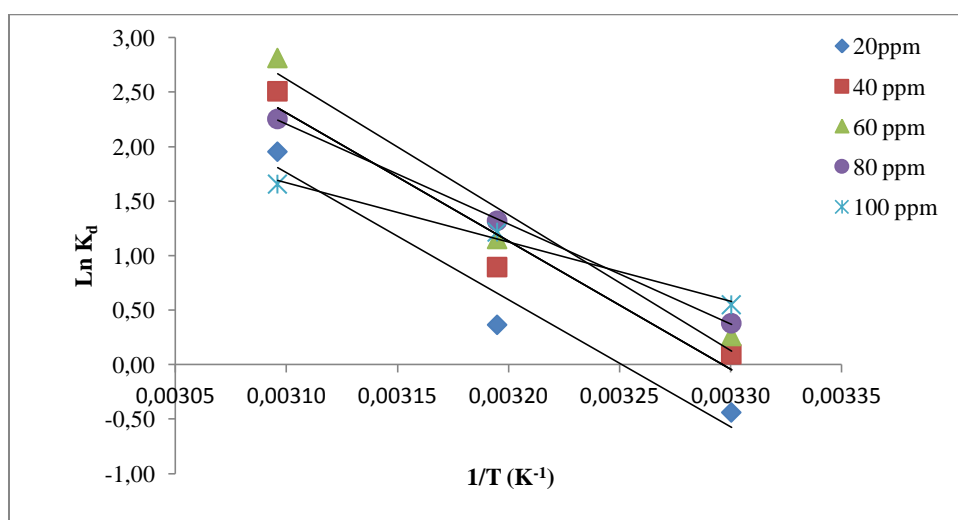


Figure IV.15. Les courbes de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température pour la V-800.

On constate que l'allure des courbes est sous forme des droites descendantes pour toutes les concentrations initiales. Les grandeurs thermodynamiques ΔH et ΔS sont représentées dans le tableau (IV.13).

Tableau IV.13. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du VM par la V-800.

C_0 (ppm)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	ΔG° (kJ/mol)		
			303K	313K	323K
20	96,89	306,99	3,87	0,80	-2,27
40	97,74	322,18	1,19	-3,10	-6,32
60	103,32	342,04	-0,32	-3,73	-7,16
80	76,19	254,45	-0,91	-3,45	-5,99
100	45,07	153,57	-1,46	-2,99	-4,53

D'après les résultats exposés dans ce tableau, on peut dire que les valeurs de ΔH et ΔS sont positives pour toutes les concentrations initiales. Les valeurs de ΔG sont négatives pour quelques concentrations à 303K et 313K tandis qu'à 323K ont un signe négatif pour toutes les concentrations.

d. Paramètres thermodynamiques de la vase calcinée à 1000 °C

Les paramètres d'adsorption du VM par la vase traitée à 1000 °C sont représentés dans le tableau (IV.14).

Tableau IV.14. Paramètres de linéarisation de l'équation de distribution pour l'adsorption du VM par la V-1000.

Adsorbant	C ₀ ppm	Equation	Coefficient de corrélation R ²
V-1000	20	Y=-2949 x + 8,98	0,922
	40	Y= - 2208x + 7,32	0,895
	60	Y= -2549 x + 8,83	0,899
	80	Y= -2178x + 7,09	0,784
	100	Y= -2513 x + 9,18	0,807

Les résultats présentés dans ce tableau nous permettent de dire que, les coefficients de corrélation sont faibles pour la vase calcinée à 1000°C que celui des autres matériaux.

Le tracé des résultats expérimentaux pour l'adsorption du vert de malachite par la vase calcinée à 1000 °C est représenté sur la figure IV.16.

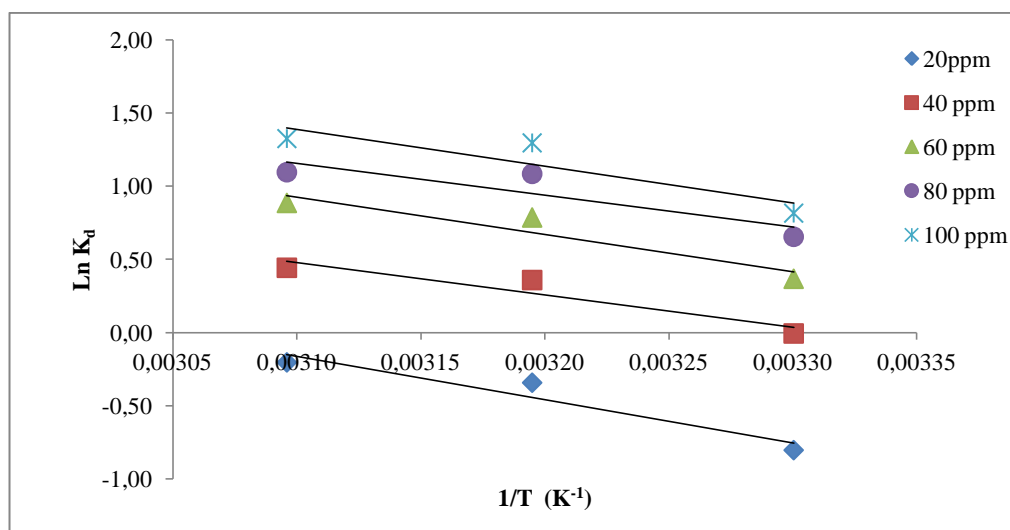


Figure IV.16. Les courbes de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température pour la V-1000.

On constate d'après cette figure que l'allure des courbes est linéaire pour toutes les concentrations initiales. Les résultats sont regroupés dans le tableau (IV.15).

Tableau IV.15. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du VM par la V-1000.

Ce tableau montre que les paramètres ΔH et ΔS sont positives dont les valeurs maximales sont égales à 24,51 kJ / mol et 74,62 J / mol.K, respectivement. Les valeurs de ΔG sont négatives pour l'adsorption du vert de malachite par la vase traitée à 1000°C pour toutes les concentrations initiales, à l'exception de C_0 égale à 20 ppm. L'augmentation de la température entraîne un accroissement de l'enthalpie libre ΔG .

e. Discussion

✚ L'analyse de ces paramètres thermodynamiques montre que le processus d'adsorption par les quatre adsorbants V-brute, V600, V800 et V1000, est spontané et favorable ($\Delta G < 0$). Les valeurs positives de ΔH , montrent que les réactions sont endothermiques.

C_0 (ppm)	ΔH^0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^0 (J/mol.k)	ΔG^0 (kJ.mol ⁻¹)		
			303K	313K	323K
20	24,51	74,62	1,90	1,15	0,41
40	18,35	60,83	-0,08	-0,68	-1,29
60	21,18	73,38	-1,05	-1,78	-2,52
80	18,01	58,92	0,16	-0,43	-1,02
100	20,88	76,28	-2,23	-2,99	-3,76

✚ Le signe positif de l'entropie montre que le désordre augmente à l'interface solide-solution pendant l'adsorption du colorant. Les faibles valeurs de l'entropie du système adsorbant-adsorbat, montrent que les réactions sont réversibles. Les valeurs proches du zéro du système entraînant une mobilité accrue des espèces adsorbées au voisinage des surfaces argileuses.

✚ Nous avons trouvés que les valeurs de ΔH et ΔS sont positives alors que les valeurs de ΔG sont négatives pour l'adsorption du vert de malachite par les quatre adsorbants. Les mêmes résultats ont été obtenus pour l'adsorption du VM par la bentonite [49], le charbon

actif préparé à partir d'huile de soja [58] et lignite [41], indiquant que l'adsorption se fait par un processus endothermique et avec une réaction spontanée et favorable.

✚ En se référant à la grandeur de la valeur d'enthalpie, on peut conclure que l'adsorption du VM par V-brute et V1000 est une adsorption physique car les valeurs de ΔH dans ces deux cas n'atteignent pas les 40 kJ /mol.

IV.4 ADSORPTION DE ROUGE DE METHYLE PAR LA VASE ET L'ARGILE ZAHANA

Cette partie concerne l'adsorption d'un second colorant, qui appartient à la famille des colorants acides, c'est le Rouge de méthyle (RM). Ce colorant est récupéré par la vase brute (V-b) et l'argile de Zahana (AZ).

IV.4.1. Procédure expérimentale

Pour chaque expérience d'adsorption 0,2 g de la vase brute est mélangée avec 20 ml de solution de rouge de méthyle (solubilisé dans l'éthanol) à des concentrations initiales allant de 20 jusqu'à 110 ppm. Une quantité de 0,1 g d'argile brute est mélangée avec 20 ml de solution de rouge de méthyle à des concentrations initiales varie entre 50 et 150 ppm. Lorsqu'on atteint l'équilibre, quelques millilitres de la solution surnageant sont prélevés pour l'analyse par spectrophotométrie UV-Vis type NV 202. La quantité de rouge de méthyle adsorbée est déterminée par la relation (IV.1).

IV.4.2. Influence du pH

L'effet du pH a été étudié dans la gamme de 1 à 8 sur des suspensions de 0,2 g du solide dans 20 ml de rouge de méthyle à concentration 40 ppm. Le pH initial des solutions des colorants a été ajusté par les solutions de NaOH (1N) et HCl (1N) à la température ambiante. Les résultats obtenus sont montrés sur la figure IV.17.

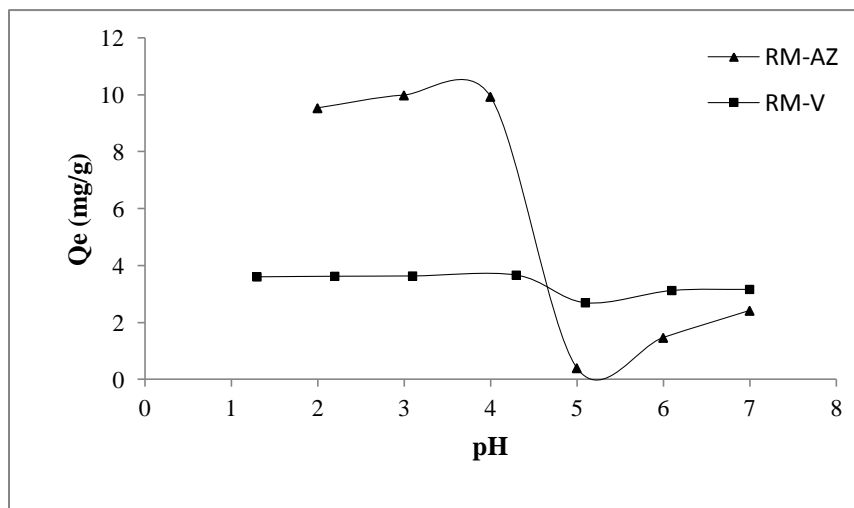


Figure IV.17. Evolution de la quantité adsorbée du RM en fonction du pH.

L'examen de la figure ci-dessus révèle que la capacité d'adsorption du RM augmente avec le pH jusqu'à une valeur égale à 4 pour V-b et 3 pour AZ, au-delà de ces valeurs la capacité d'adsorption diminue. Ce constat est l'une des caractéristiques des matériaux adsorbants, car ils développent une charge électrique positive dans le domaine de pH inférieurs à 7. A cet intervalle de pH, la surface du matériau est chargée positivement alors que les molécules de colorant portent des charges négatives, donc il y a une attraction entre la surface de solide et les molécules d'adsorbat. Des résultats similaires ont été trouvés pour l'adsorption de RM par les fibres de banane [13] et le charbon [59]. C'est pourquoi le pH des solutions sera fixé dans le domaine 3-4 pour toutes les expériences qui suivent.

IV.4.3. Influence du temps de contact

L'influence du temps d'agitation sur l'adsorption du rouge de méthyle par la vase est une étape très importante, car elle permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre. Cette étude a été menée sur une série de solution de colorant à 40 ppm de concentration avec 0,2 g de la vase à des temps de contact allant de 5 à 180 min pour la vase, et à une concentration initiale 50 ppm avec une quantité de 0,1g d'argile dans un temps variant entre 10 et 180 min.

Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure IV.18 qui représente l'évolution de la quantité de rouge de méthyle adsorbée par l'adsorbant (Q_{ads}) exprimée en mg/g en fonction du temps de contact (min).

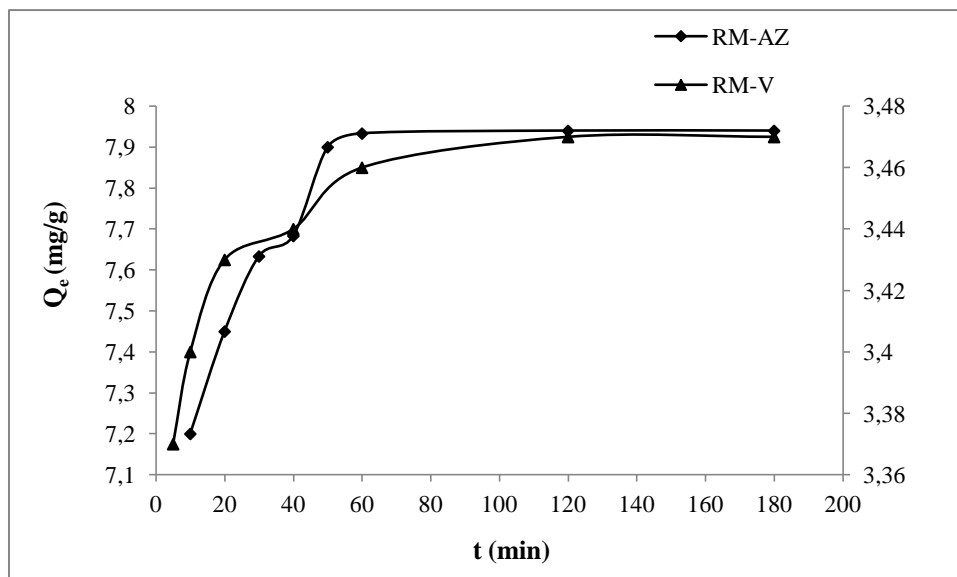


Figure IV.18. Effet de temps de contact sur l'adsorption de rouge de Méthyle par la vase (gauche) et argile Zahana (droite).

Les deux allures présentées dans cette figure montrent que le processus d'adsorption se produit assez rapidement, l'équilibre est atteint au bout de 60 minutes de temps de contact pour les deux adsorbants. Ces résultats confirment l'existence de fortes interactions entre le colorant et la surface du matériau dans les premiers temps. Le mécanisme d'adsorption est vraisemblablement gouverné par des interactions ioniques entre les molécules de colorant chargé négativement et le groupement chargé positivement du matériau.

IV.4.4. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont obtenues par la représentation graphique de $Q_e = f(C_e)$ tel que Q_e et C_e sont respectivement la quantité de colorant adsorbée en (mg/g) d'adsorbant et la concentration à l'équilibre de ce colorant. Nous avons établi les isothermes d'adsorption de rouge de méthyle par la vase brute et l'argile Zahana à la température ambiante puis à différentes températures 30, 40 et 50°C, représentées par les figures IV.19, IV.20 et IV.21.

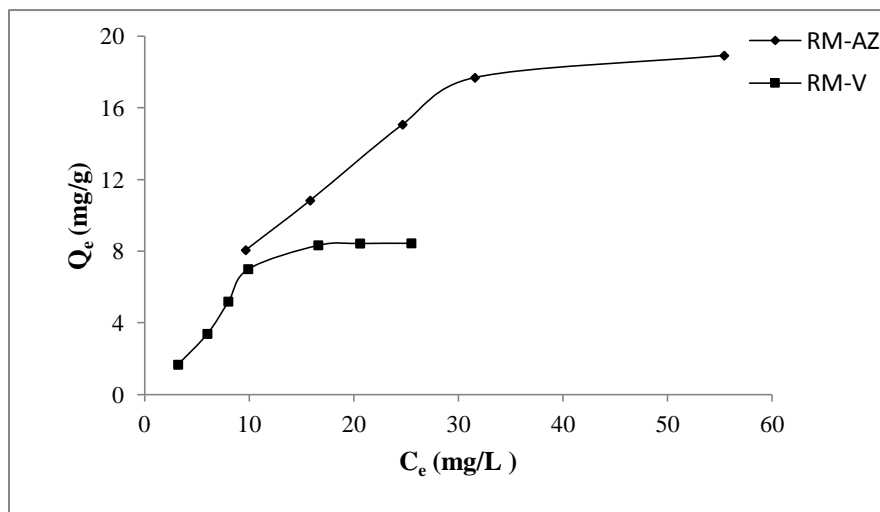


Figure IV.19. Isotherme d'adsorption du RM par la vase et argile Zahana à la température ambiante.

L'analyse de la figure ci-dessus montre que la capacité d'adsorption de RM à l'équilibre croît au fur et à mesure que la concentration en colorant augmente. En comparant cette allure avec celle des isothermes théoriques d'après la classification de Giles et col., on trouve que cette isotherme d'adsorption est de type L. Ce type d'isotherme présente une courbe concave qui traduit une diminution des sites libres en fonction de la progression de l'adsorption.

Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale.

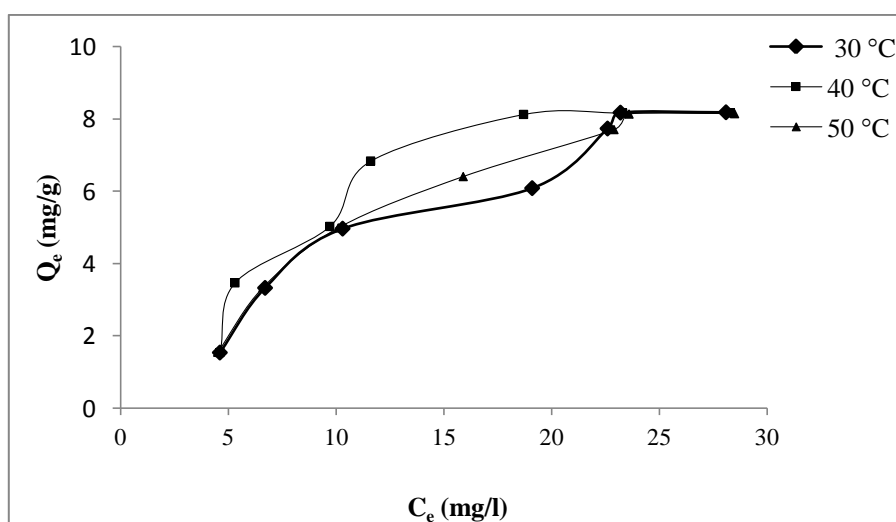


Figure IV.20. Isotherme d'adsorption du RM par la vase aux températures 30, 40 et 50°C.

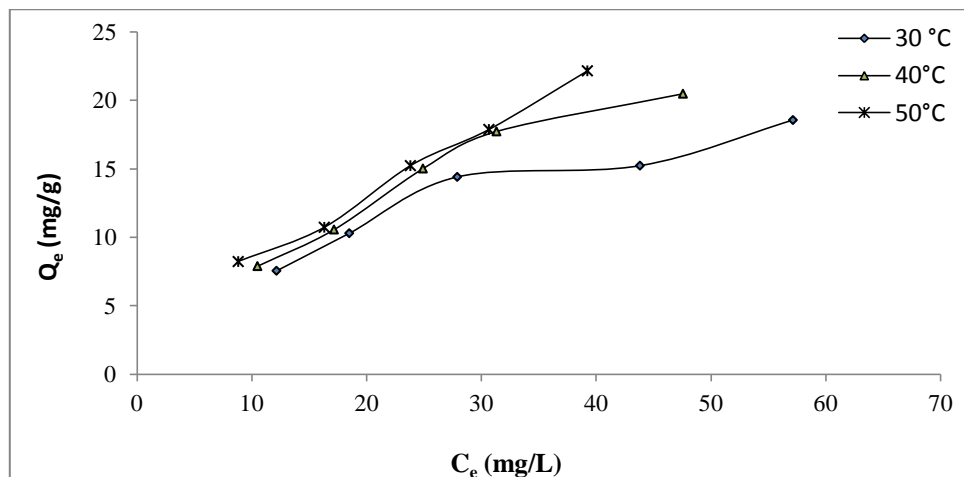


Figure IV.21. Isotherme d'adsorption du RM par l'argile Zahana aux températures 30, 40 et 50°C.

D'après les figures ci-dessus, on constate que l'allure de la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre obtenu à différentes température diffère de celui à température ambiante pour les deux cas.

Les courbes obtenues ont les mêmes allures, elles sont de type S. Elles présentent un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée, qui par la suite facilite l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec l'adsorbant.

IV.4.5. Description des isothermes

Pour décrire nos isothermes d'adsorption de RM, nous allons utiliser les deux modèles classiques proposés qui sont Langmuir et Freundlich ainsi que le modèle de Dubinin–Radushkevich (D–R). La validité d'un modèle théorique vis-à-vis des résultats expérimentaux est basée principalement sur le coefficient de corrélation R^2 . Si ce coefficient s'approche de l'unité, le modèle est applicable pour les données proposées.

a. Modèle de Langmuir

Les paramètres de linéarisation de l'équation de Langmuir calculés par l'équation (IV.2) pour l'adsorption de rouge de méthyle par la vase brute et l'argile à différentes températures sont rapportés dans le tableau (IV.16).

Nous avons également calculé le facteur R_L donné par la relation (I.4) dont les valeurs sont regroupées dans le tableau (IV.16).

Tableau IV.16. Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.

Adsorbant	T (°C)	Equation d'isotherme	Q_{max}	K_L	R_L	R^2
Vase brute	T.ambiante	$Y = 0,056x + 1,291$	17,875	0,043	$0,174 < R_L < 0,537$	0,688
	30 °C	$Y = 0,064x + 1,481$	15,620	0,043	$0,174 < R_L < 0,537$	0,962
	40°C	$Y = 0,085x + 0,871$	11,760	0,097	$0,086 < R_L < 0,340$	0,950
	50°C	$Y = 0,071x + 1,392$	14,084	0,051	$0,151 < R_L < 0,495$	0,981
Argile Zahana	T.ambiante	$Y = 0,037x + 0,786$	27,03	0,047	$0,124 < R_L < 0,298$	0,970
	30 °C	$Y = 0,035x + 1,127$	28,57	0,031	$0,177 < R_L < 0,392$	0,955
	40°C	$Y = 0,024x + 1,087$	41,67	0,022	$0,232 < R_L < 0,476$	0,950
	50°C	$Y = 0,021x + 1,028$	47,62	0,020	$0,250 < R_L < 0,500$	0,826

K_L (l/ mg), Q_{max} (mg/g)

Le tracé linéaire de Langmuir donne une valeur de R^2 moyennement élevée comme le montre le tableau IV.16. Ce coefficient est supérieur à 0,95 dans la majorité des cas et pour les deux adsorbants, sauf pour la vase à la température ambiante. On constate que la quantité adsorbée maximale augmente avec l'augmentation de la température dans le cas d'AZ.

Il est intéressant de remarquer que ce modèle décrit nos isothermes expérimentales de façon approximative, ceci pourrait s'expliquer par le fait que l'équation de Langmuir suppose que les surfaces des solides soient homogènes et que les sites d'adsorption sont énergiquement semblables.

En plus toutes les valeurs du facteur R_L à différentes température sont comprises entre 0 et 1, où l'adsorption est favorable. En outre, la valeur de R_L approche de zéro avec l'augmentation de la concentration initiale C_0 ce qui signifie que la sorption du rouge de méthyle sur la vase et l'argile est moins favorable lorsque la concentration initiale en colorant est élevée.

b. Modèle de Freundlich

Le deuxième modèle qui peut représenter nos isothermes, est l'équation de Freundlich. Les paramètres de linéarisation de l'équation de Freundlich donnée auparavant (IV.3) sont représentés dans le tableau (IV.17).

Tableau IV.17. Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.

Adsorbant	T (°C)	Equation d'isotherme	n	K _F (l/ mg)	R ²
Vase brute	T.Ambiante	Y = 1,025x - 0,587	0,97	0,556	0,950
	30 °C	Y = 0,638x + 0,045	1,57	1,046	0,975
	40°C	Y = 1,066x - 1,329	0,94	0,264	0,980
	50°C	Y = 1,045x - 1,380	0,96	0,251	0,960
Argile Zahana	T.Ambiante	Y= 0,519 x + 0,968	1,93	2,529	0,930
	30 °C	Y= 0,552 x + 0,703	1,81	2,019	0,951
	40°C	Y= 0,667 x + 0,508	1,50	1,662	0,976
	50°C	Y= 0,672 x + 0,589	1,49	1,802	0,978

L'analyse du tableau ci-dessus, dans le cas d'adsorption de RM par la vase, révèle des valeurs de R² supérieur à 0,95 à différentes températures. Le facteur d'hétérogénéité n est égal à 1 à la température ambiante, 40°C et 50°C, ce qui veut dire que l'adsorption est linéaire, les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées. Par contre à 30°C, ce facteur est supérieur à 1, ce qui indique que l'adsorption de rouge de méthyle par la vase est favorable à ces conditions.

Concernant l'adsorption de RM par l'argile Zahana, la modélisation des résultats expérimentaux montre une bonne concordance avec le modèle de Freundlich. En effet cette équation permet d'avoir une représentation satisfaisante des isothermes d'adsorption de l'argile avec le rouge de méthyle. Le coefficient de corrélation est supérieur à 0,93 pour l'ensemble des isothermes et le facteur d'hétérogénéité est supérieur à 1.

On peut déduire que ce modèle décrit mieux nos résultats expérimentaux, ceci signifie que la surface des adsorbants est hétérogène et le type d'adsorption qui prend place est principalement physisorption. Des résultats similaires ont été reporté dans l'étude d'adsorption de RM par les fibres de banane [13], orange G (colorant anionique) par les cendres de bagasse [60], acide bleu foncé 2G par bentonite-polymère [61], acide noir 1 et acide bleu 193 par les cendres volantes [62].

c. Modèle de Dubinin–Radushkevich (D-R)

On a calculé les paramètres de linéarisation de ce modèle en appliquant l'équation (IV.5). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (IV.18).

Tableau IV.18. Paramètres de linéarisation du modèle D-R.

Adsorbant	T (°C)	$q_{max}(mg/g)$	$\beta (mol^2/kJ^2)$	$E (kJ/mol)$	R^2
Vase brute	T.amb.	9,449	7.10^{-6}	0,267	0,982
	30	8,697	1.10^{-5}	0,223	0,983
	40	7,652	8.10^{-6}	0,250	0,900
	50	7,441	1.10^{-5}	0,223	0,978
Argile Zahana	T.amb.	17,993	1.10^{-5}	0,223	0,910
	30	17,167	2.10^{-5}	0,158	0,930
	40	18,859	2.10^{-5}	0,158	0,878
	50	18,578	1.10^{-5}	0,223	0,780

Les résultats représentés dans le tableau ci-dessus révèlent que le coefficient de corrélation est supérieur à 0,97 pour la plupart des échantillons de la vase brute, ce qui signifie que le modèle de D-R décrit bien nos données expérimentales. La capacité d'adsorption à la saturation diminue avec l'augmentation de la température, elle peut atteindre une valeur maximale égale à 9,45 mg/g à la température ambiante, elle est supérieure à celle trouvée pour l'adsorption de colorant anionique orange G par les cendres de bagasse qui vaut 7,94 mg/g [60]. La représentation graphique des données expérimentales d'adsorption de rouge de méthyle par l'argile Zahana donne un coefficient de corrélation supérieur à 0,91 à la température ambiante et à 30 °C, mais de faibles valeurs de R^2 à 40 et 50 °C. La capacité d'adsorption à la saturation est maximale à la T° 40 °C, elle est égale à 18,86 mg/g.

Les valeurs de l'énergie E sont faibles et inférieures à 8 kJ/mol pour tous les échantillons, donc on peut déduire que l'adsorption du rouge de méthyle par la vase brute et l'argile Zahana est de type physique.

IV.4.6. Etude cinétique

Afin de compléter l'étude de l'adsorption du rouge de méthyle par la vase et l'argile, il est recommandé de réaliser une étude cinétique d'adsorption.

➤ **Mode opératoire**

- ✓ On prépare une série de solution de colorant à concentration de 40 ppm.
- ✓ On y ajoute les mêmes quantités : 0,2 g de solide.
- On varie le temps de contact de 10 à 180 min à pH = 3- 4
- Volume de solution = 20 ml.
- La température ambiante T = 23 °C ±2.
- ✓ Après prélèvement du surnageant et centrifugation, nous avons procédé à la lecture des absorbances par le spectrophotomètre à la longueur d'onde (λ max = 524 nm).

a. Modèle du pseudo premier ordre

L'équation de la vitesse du pseudo premier ordre est donnée par l'équation (IV.8).
Le tracé de la droite $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$ représenté dans la figure IV.22, nous permet de calculer la constante de vitesse qui est tout simplement la pente de la droite.

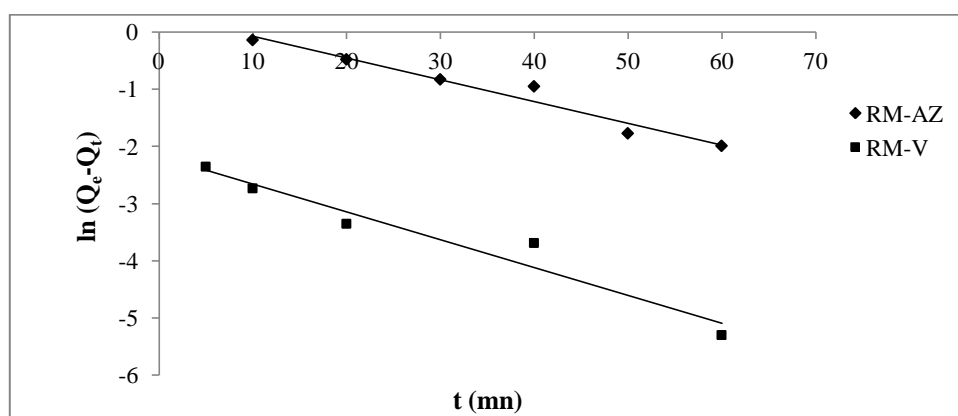


Figure IV.22. Cinétique d'adsorption du pseudo 1^{er} ordre du RM par la vase et l'argile.

On constate d'après la figure ci-dessus que l'allure est sous forme d'une droite descendante. On peut dire que les données expérimentales ne coïncident pas parfaitement avec les données théoriques.

Les paramètres de linéarisation de ce modèle cinétique sont reportés dans le tableau (IV.19).

Tableau IV.19. Constantes de linéarisation de la cinétique d'adsorption du rouge de méthyle 1^{er} ordre.

Adsorbant	Equation	Q _e (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²
Vase brute	Y = -0,048 x - 2,173	0,114	0,048	0,946

Argile Zahana	$Y = -0,037x + 0,299$	1,348	0,037	0,959
---------------	-----------------------	-------	-------	-------

Le coefficient de corrélation dans ce cas est supérieur à 0,94 pour la vase et l'argile. La quantité adsorbée à l'équilibre calculée diffère de celle théorique qui est égale à 3,465 mg/g pour le premier adsorbant et 8,07 mg/g pour le deuxième. Ceci indique qu'on ne peut pas trancher sur l'ordre de la cinétique de l'adsorption de rouge de méthyle sans tester le second ordre.

b. Modèle de pseudo deuxième ordre

Ce modèle est exprimé par l'équation (IV.9). Le tracé de la droite $t/Q_t = f(t)$ donné par la figure IV.23, nous permet de calculer la constante de vitesse K_2 à partir de la pente et Q_e à partir de l'ordonnée à l'origine.

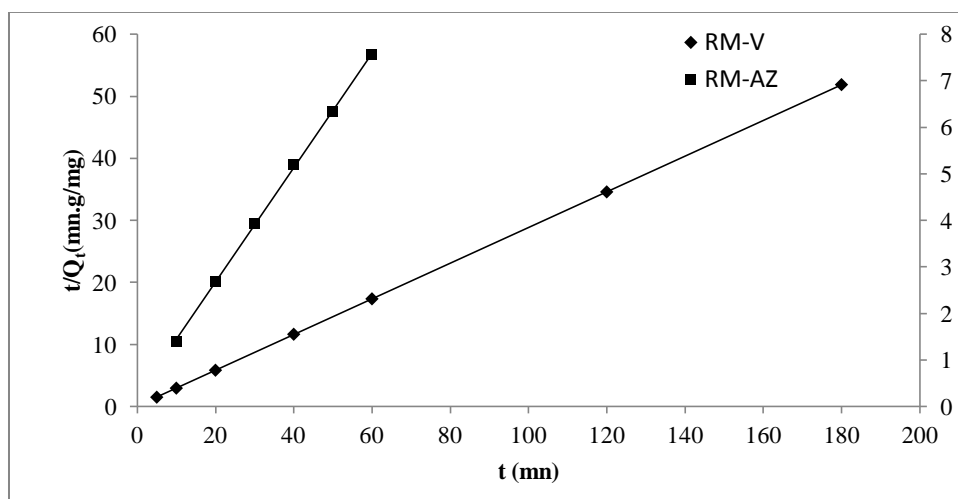


Figure IV.23. Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre du RM par la vase brute et l'argile Zahana.

L'allure obtenue dans les figures ci-dessus est une droite passe par l'origine. On constate que les données expérimentales se concordent parfaitement avec les données théoriques. Les constantes de ce modèle sont regroupées dans le tableau (IV.20). La constante de vitesse initiale h est calculée par l'équation (I.18).

Tableau IV.20. Constantes de linéarisation de la cinétique d'adsorption du rouge de méthyle 2^{er} ordre.

Adsorbant	Equation	Q_e (mg/g)	K_2 (g.mg ⁻¹ .m ⁻¹)	h (mg.g ⁻¹ .mn ⁻¹)	R^2
Vase	$Y = 0,289x + 0,071$	3,460	1,176	14,084	0,999

Argile	$Y = 0,123 x + 0,208$	8,130	0,073	4,808	0,999
--------	-----------------------	-------	-------	-------	-------

D'après le tableau ci-dessus, on remarque que le coefficient de corrélation de la cinétique du 2^{ème} ordre est presque égal à l'unité. La quantité adsorbée à l'équilibre expérimentale est égale à la valeur théorique : 3,465 mg/g et 8,07 mg/g pour la vase et l'argile, respectivement.

Cependant, l'adsorption du rouge de méthyle par la vase brute et l'argile Zahana, obéit à la loi de vitesse de réaction du pseudo second ordre. On peut conclure que cette adsorption est intense et rapide surtout dans les premiers temps de la réaction de fixation des molécules de colorant sur la surface du matériau, ceci montre aussi qu'on a une bonne affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat.

c. Modèles basé sur la diffusion moléculaire

➤ Modèle de la diffusion intra-particulaire

L'expression de la vitesse de la diffusion d'intra-particulaire est exprimée par la relation (IV.10). La courbe Q_t en fonction de $t^{0.5}$ est schématisé par la figure IV.24.

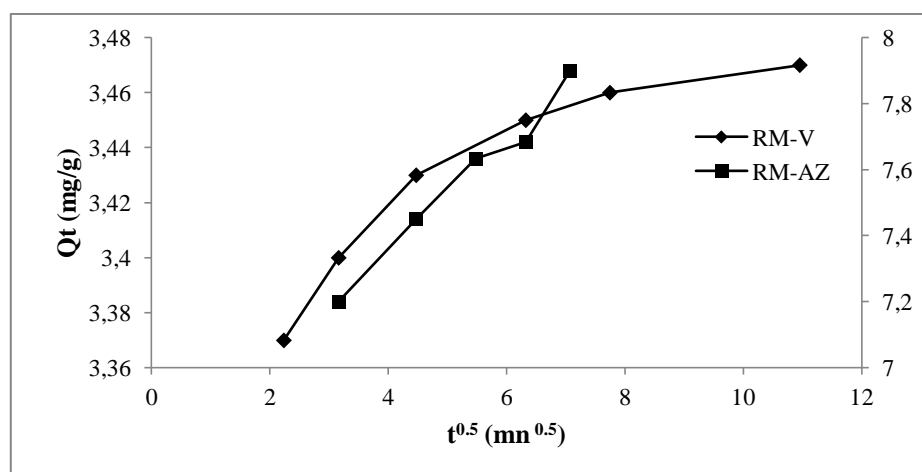


Figure IV.24. Modèle cinétique de la diffusion intra-particulaire de RM par la vase brute et argile Zahana.

Figure IV.24 montre la variation de la quantité de rouge de méthyle adsorbée en fonction de racine carrée de temps. On constate que l'allure représente une multi-linéarité en trois parties différentes, indiquant l'existence de trois étapes d'adsorption. La partie initiale est attribuée à la diffusion à la surface externe du solide et le deuxième plateau représente la diffusion intra-particulaire. Le plateau qui suit, est l'équilibre d'adsorption final d'où la diffusion d'intra-particule a commencé à ralentir en raison de la diminution de la

concentration en colorant dans la solution. La partie linéaire de l'allure qui représente la cinétique de la diffusion intra-particulaire de RM par la vase est montrée dans la figure IV.25.

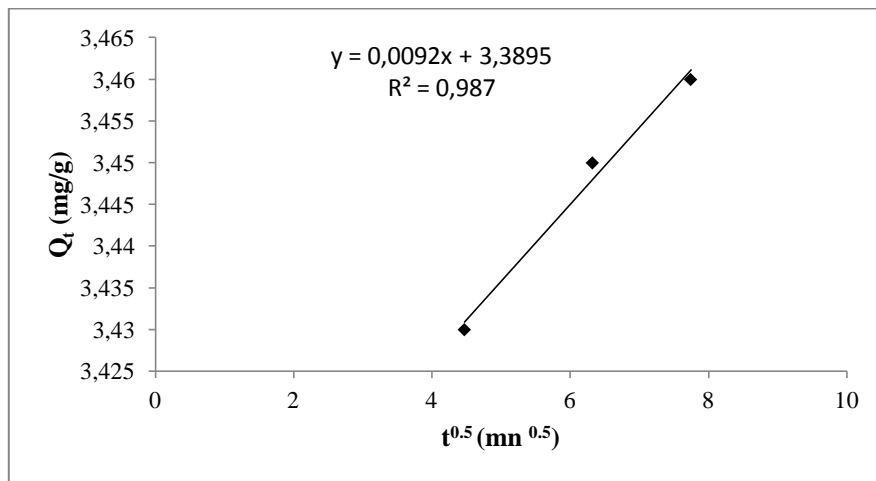


Figure IV.25. Modèle cinétique de la diffusion intra-particulaire (deuxième partie linéaire) de RM par la vase brute.

On constate d'après cette figure que l'allure obtenue est une droite ne passe pas par l'origine, ce qui veut dire que la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape limitante. Le facteur de corrélation est élevé, donc la deuxième partie représente bien la diffusion intra-particulaire. Cette étape commence à prendre place après 20 min jusqu'à 60 min. On peut dire que le colorant se diffuse lentement dans les pores du solide et enfin, il est retenu à l'intérieur des micropores.

Le deuxième plateau de la courbe de la figure IV.24 qui représente l'étape intra-particulaire de la cinétique d'adsorption de RM par l'argile est très court, il commence à 30 mn et il se termine à 40 mn, c'est-à-dire la diffusion dans les micropores dure 10 min seulement. Donc, le colorant se diffuse assez rapidement dans le matériau argileux.

➤ **Modèle de diffusion dans le film liquide**

Le modèle cinétique de diffusion dans le film liquide (couche limite) est donné par l'équation suivante [63]:

$$-\log\left(1 - \left(\frac{Q_t}{Q_e}\right)^2\right) = K_d t \quad (\text{IV.13})$$

k_d : constante de vitesse (s^{-1}).

La variation de $[-\log(1 - (Q_t/Q_e)^2)]$ en fonction de t nous donne la courbe représentée par la figure IV.26.

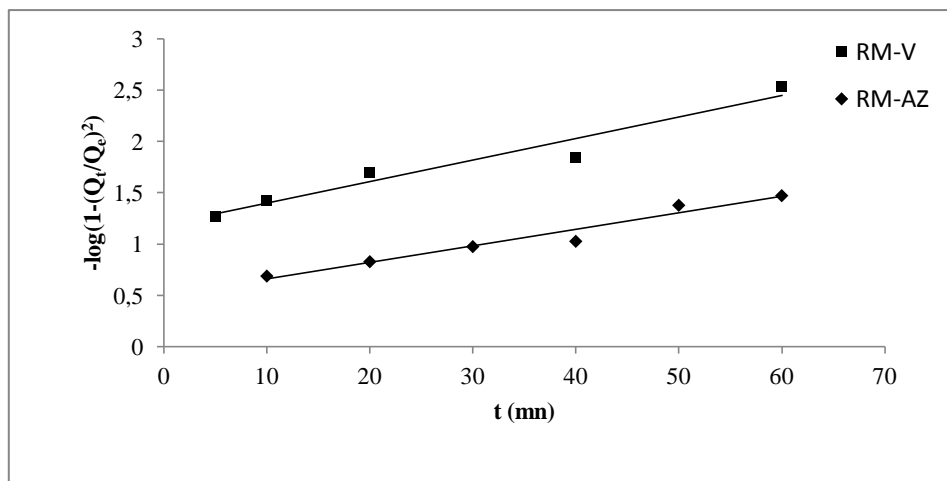


Figure IV.26. Modèle cinétique de la diffusion dans le film liquide.

Il est clair que le modèle de diffusion dans le film liquide peut décrire nos résultats expérimentaux. Le coefficient de corrélation supérieur à 0,94 mais il reste inférieur à celui trouvé dans le cas de modèle intra-particulaire. Ceci indique que la cinétique d'adsorption peut être gouvernée également par la diffusion dans le film liquide. Nous avons calculé les constantes cinétiques de ces modèles de diffusion. Ces dernières sont regroupées dans le tableau suivant.

Tableau IV.21. Constantes des modèles cinétiques de diffusion d'adsorption de RM.

Modèles	Diffusion intra-particulaire					Diffusion de film liquide	
	Etape 1		Etape 2			k _d	R ²
Constantes	k _{int} (mg/g.min ^{1/2})	R ²	k _{int} (mg/g min ^{1/2})	D _p (cm ² s ⁻¹)	R ²		
Vase	0,026	0,990	0,009	7,03.10 ⁻¹⁰	0,987	0,021	0,945
Argile	0,187	0,999	0,630	5,33.10 ⁻¹⁰	0,999	0,016	0,957

La constante de vitesse k_{int} est obtenue de la pente de la droite qui est représentative du phénomène de diffusion intra-particulaire et C est l'ordonnée à l'origine.

Le coefficient de diffusion D_p est calculé par la relation (I.22), les valeurs obtenues sont égales à 7,03.10⁻¹⁰ et 5,33 10⁻¹⁰ cm²s⁻¹. Ces valeurs sont comprises dans l'intervalle 10⁻¹⁰ – 10⁻¹³ cm² s⁻¹, ce qui confirme que le processus est contrôlé par la diffusion de pores.

Si on récapitule les résultats cinétiques obtenus, on peut conclure que la rétention du rouge de méthyle par nos matériaux est beaucoup mieux représentée par une cinétique du

deuxième ordre. Mais elle peut être aussi décrite par une diffusion intra-particule et diffusion dans le film liquide. Même cinétique d'adsorption a été trouvée pour l'adsorption de l'orange G sur les cendres volantes de bagasse [60] et acide noir sur le charbon [64].

IV.4.7. Etude thermodynamique

Dans le but de calculer les chaleurs d'adsorption du rouge de méthyle par la vase et l'argile, nous avons fait appel à des équations thermodynamiques.

➤ *Procédure expérimentale*

- ✓ On prépare une série de solution à différentes concentration de colorant : 20-150 ppm.
- ✓ On y ajoute les mêmes quantités de la vase brute (0,2 g) et d'argile Zahana (0,1g).
- ✓ Les températures d'adsorption sont 30, 40 et 50°C.
- ✓ Les paramètres maintenus constants sont :
 - pH = 3- 4
 - Volume de solution = 20 ml.
- Après prélèvement du surnageant et centrifugation, nous avons procédé à la lecture des absorbances à la longueur d'onde, λ max donnée.

Les paramètres thermodynamiques sont calculés par les équations (IV.11) et (IV.12).

Le tracé de la droite $\ln K_d = f(1/T)$ représenté dans les figures IV.27 et IV.28, nous permet de calculer l'enthalpie qui est tout simplement la pente de la droite et ΔS à partir de l'ordonnée à l'origine.

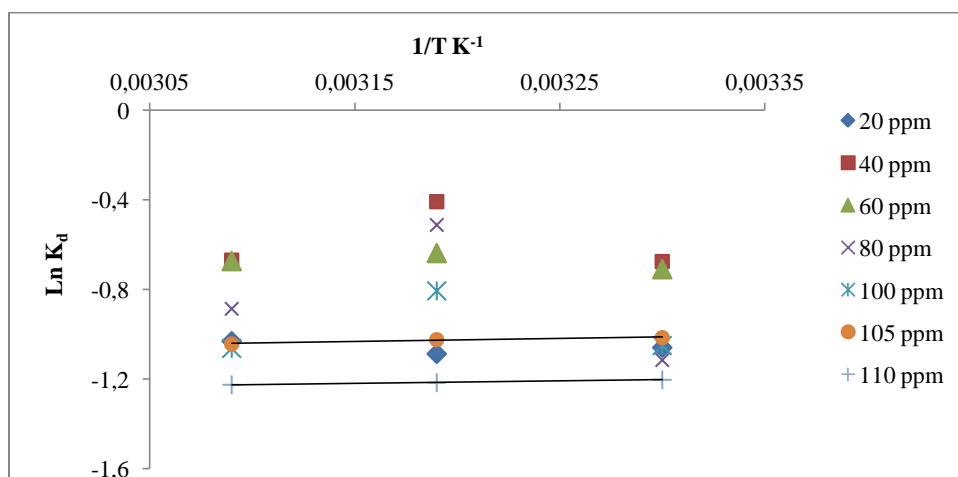


Figure IV.27. Les courbes de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température pour RM-V.

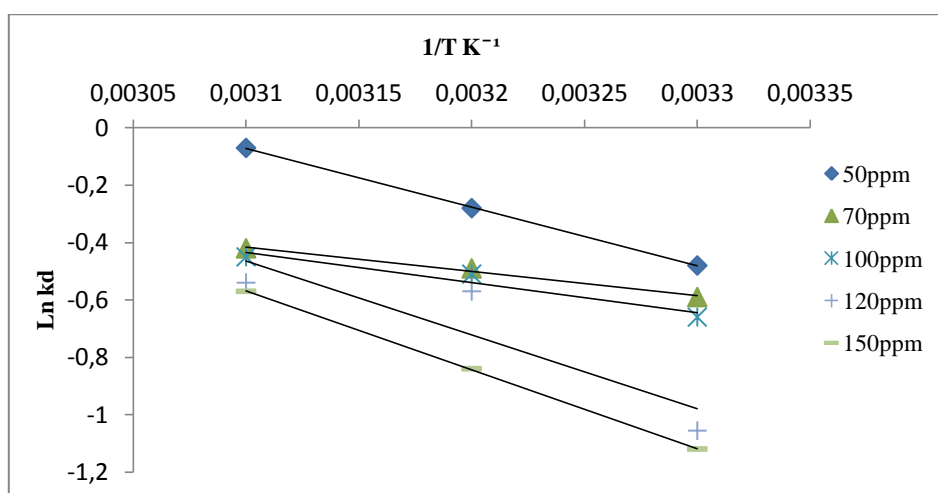


Figure IV.28. Les courbes de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température pour RM-AZ.

A partir de la figure IV.27, on a obtenu de bonnes droites seulement à des concentrations initiales 105 et 110 ppm. Par contre, on constate que l'allure des courbes représentant l'adsorption de RM par l'argile est sous forme des droites descendantes pour toutes les concentrations initiales. Les équations obtenues figurent sur les tableaux (IV.22) et (IV.23).

Tableau IV.22. Paramètres de linéarisation de l'équation de distribution pour l'adsorption de RM sur la vase et l'argile.

Adsorbant	C ₀ ppm	Equation	R ²
Vase brute	105	Y = 132,48 x -1,45	0,947
	110	Y = 104,89 x -1,55	0,994
Argile brute	50	Y = -1513 x + 5,608	0,987
	70	Y = -490,1x + 2,176	0,992
	100	Y = -599,3 x + 2,502	0,958
	120	Y = -1158x + 4,199	0,857
	150	Y = -1167 x + 4,172	0,992

Les résultats présentés dans ce tableau concernant l'adsorption de RM par la vase nous permettent de dire que, les coefficients de corrélation sont élevés, sauf que l'équation IV.12 est valable uniquement pour les concentrations initiales de 105 et 110 ppm. Cependant,

l'adsorption du rouge de méthyle par la vase brute, obéit à la loi de la constante de distribution à condition de travailler avec des concentrations initiales élevées.

D'autre part, les résultats obtenus pour l'adsorption de RM par l'argile donnent des coefficients de détermination très élevés et s'approchent de l'unité. Ce qui nous permet de déduire que l'adsorption du rouge de méthyle par l'argile brute obéit à la loi de la constante de distribution.

Les grandeurs thermodynamiques ΔH et ΔS sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV.23. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de RM par la vase.

C ₀ ppm	ΔH° (kJ. mol ⁻¹)	ΔS° (J/ mol.K)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)		
			303 K	313 K	323K
105	- 1,10	- 12,05	2,55	2,67	2,79
110	- 0,87	- 12,88	3,03	3,16	3,28

D'après le tableau IV.23, les valeurs négatives de ΔH confirment que l'adsorption de RM sur la vase est un processus exothermique. Les valeurs faibles de cette chaleur (<de 40 K j/mole) montrent qu'il s'agit d'une adsorption physique. Des résultats similaires ont été trouvés lors d'adsorption des colorants acides tels que jaune Bezanyle, rouge Bezanyle et vert Nylomine sur la bentonite et le kaolin [65].

On constate que $|\Delta H^\circ| < |T \Delta S^\circ|$ pour les deux concentrations, ceci indique que le processus d'adsorption est dominé par les changements entropiques plutôt qu'enthalpiques [66]. Les valeurs positives de ΔG indiquent que le processus global d'adsorption est non-spontané.

Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de RM sur l'argile sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV.24. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de RM sur l'argile.

C ₀ ppm	ΔH° (kJ. mol ⁻¹)	ΔS° (J/mol.K)	ΔG° (kJ. mol ⁻¹)		
			303 K	313 K	323K
50	12,58	46,66	-1,56	-3,07	-3,57
70	4,08	18,10	-1,41	-1,55	-1,73
100	4,99	20,82	-1,32	-1,58	-1,79
120	9,63	34,94	-0,96	-1,31	-1,66

150	9,71	34,71	-0,81	-1,15	-1,50
-----	------	-------	-------	-------	-------

Selon les grandeurs mentionnées dans ce tableau, on constate que les valeurs de la variation de l'enthalpie ΔH° du système est positive, ce qui indique que le processus d'adsorption est endothermique. Ces grandeurs sont faibles, donc on peut déduire que l'adsorption du rouge de méthyle par l'argile est de nature physique. L'effet que, l'adsorption devient plus importante en fonction de la température, peut être attribué à l'augmentation des sites actifs à la surface des solides.

Les valeurs positives de l'entropie montrent que l'adsorption de RM sur l'argile est accompagnée par un désordre du milieu qui accru à l'interface solide-solution pendant l'adsorption de colorant. Ce résultat montre que les molécules de colorant adsorbées sur la surface de l'argile sont organisées de façon beaucoup plus aléatoire que dans la phase aqueuse.

Les grandeurs de l'énergie libre de Gibbs sont négatives, ceci montre que le processus d'adsorption du rouge de méthyle par l'argile est spontané et le degré de spontanéité augmente avec l'accroissement de la température.

IV.5. ETUDE COMPARATIVE

Le but de cette partie est de comparer les résultats obtenus lors de l'étude d'adsorption du rouge de méthyle par la vase avec ceux obtenus par l'argile Zahana. L'étude concernera les propriétés physico-chimiques des deux adsorbants ainsi que la capacité adsorptive de chaque matériau.

IV.5.1. Propriétés structurales

a. Composition chimique

Le tableau suivant représente les pourcentages des principaux oxydes qui forment les deux matières premières.

Tableau IV.25. Composition chimique des adsorbants.

%	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	P.F
Vase	29,37	18,22	09,12	03,84	01,33	36,46
Argile	36,44	24,90	07,80	03,59	01,45	24,21

On constate à la première vue que les deux matériaux possèdent presque les mêmes pourcentages des oxydes d'Al₂O₃, Fe₂O₃ et MgO. La différence se concrétise en SiO₂ et CaO où l'argile de Zahana contient les taux les plus élevés, c.-à-d. que cette dernière renferme plus de silice libre et de carbonates. Sauf que le taux de perte au feu est élevé dans la vase par rapport à l'argile, ceci peut être expliqué que la vase contient de quantités importantes d'eau libre que l'argile.

b. Diffraction des rayons X

Après identification des deux diffractogrammes (figures II.2 et II.16) représentés dans le deuxième chapitre, les pics de diffractions révèlent la présence de la calcite, d'illite, et du quartz comme composants majoritaires. Les autres composés minoritaires sont la montmorillonite, la kaolinite et la dolomie. Sauf que les impuretés sont moins présents dans l'argile d'une part, d'autre part l'intensité des pics dans le cas d'argile est plus importante que celle de la vase ce qui explique les pourcentages élevés des oxydes majoritaires pour l'argile de Zahana.

IV.5.2. Propriétés physiques

Le tableau ci-dessous regroupe les principales propriétés physiques des deux matériaux :

Tableau IV.26. Propriétés physiques des deux adsorbants.

Propriétés	Argile	Vase
Surface spécifique BET m ² /g	48,80	65,57
La capacité d'échange cationique (meq/100g)	94,22	96
Point de zéro charge PZC	6,4	7,83

D'après les données mentionnées dans le tableau (IV.26), la vase possède une surface spécifique et une CEC importantes que celles de l'argile, ce qui rend théoriquement la vase comme un bon adsorbant. Au point de vue PZC, il n'y a pas une grande différence entre les deux matériaux, c.-à-d que leur charge électrique à la surface des solide réagie de la même façon par rapport à l'adsorbat.

IV.5.3. Caractéristiques d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est géré par plusieurs facteurs qui influent considérablement et directement sur le rendement de rétention de l'adsorbat par l'adsorbant. Les principaux résultats trouvés dans l'adsorption du rouge de méthyle par la vase et l'argile sont résumés dans le tableau récapitulatif suivant :

Tableau IV.27. Récapitulation des résultats d'adsorption de RM par la vase et l'argile.

Caractéristique		Vase	Argile
pH		3-4	3-4
Temps de contact à l'équilibre (mn)		60	60
Type d'isotherme	T.amb	L	L
	T > T.amb	S	S
Description des isothermes		Freundlich / D-R	Freundlich
Quantité adsorbée max (mg/g) à T.amb		8,45	18,92
Quantité adsorbée saturation (mg/g) à T.amb		9,45	17,99
Energie E (kJ/mol)		< 8	< 8
Cinétique d'adsorption	Pseudo 2 ^{ème} ordre Q _e = 3,46 mg/g R ² =0,99	Pseudo 2 ^{ème} ordre Q _e = 8,13mg/g R ² =0,99	
	Dif. intra-particule R ² =0,99	Dif. intra-particule R ² =0,99	
	Dif. film liquide R ² =0,94	Dif. film liquide R ² =0,96	
L'enthalpie d'adsorption (kJ/mol)		-1,10	12,58
L'énergie libre d'adsorption (kJ/mol)		3,28	-3,57

On peut conclure d'après ce tableau récapitulatif que généralement les deux matériaux se comportent de la même manière vis-à-vis du rouge de méthyle.

Les données expérimentales sont décrites par le modèle de Freundlich et D-R. L'exception réside dans la quantité adsorbée maximale et à la saturation du colorant, où elle est plus grande dans le cas d'argile. Ceci explique que le rouge de méthyle a plus d'affinité vis-à-vis l'argile de Zahana que la vase, malgré que la surface spécifique de la vase est supérieure à celle d'argile. Ceci confirme que l'aire spécifique n'est pas le seul facteur intervenant dans la capacité d'adsorption d'un matériau. Il existe ainsi d'autres paramètres qui agissent sur la capacité de fixation d'un adsorbant. A ce titre,

nous citerons les forces d'interaction adsorbat-adsorbat, la nature et la charge à la surface du solide, la distribution des sites d'adsorption, ...

Cependant, la cinétique d'adsorption du rouge de méthyle est similaire pour les deux matériaux. Selon les valeurs obtenues de l'énergie E et l'enthalpie, le processus d'adsorption est de type physique pour les deux cas sauf qu'il est endothermique pour l'argile et exothermique pour la vase. En effet, on a mentionné auparavant que le calcul des enthalpies et les entropies étaient valables uniquement pour les concentrations initiales élevées dans le cas de la vase, tandis que pour l'argile, les chaleurs isostériques étaient calculées à n'importe quelle concentration initiale.

IV.6. CONCLUSION

Cette partie de ce travail a comme objectif d'étudier l'adsorption de vert malachite par la vase brute et calcinée à 600 °C, 800 °C et 1000 °C et rouge de méthyle par la vase brute et argile Zahana. D'après les résultats obtenus on peut tirer les conclusions suivantes :

- Les isothermes d'adsorption de vert malachite par la vase brute et celle traitée thermiquement à la température ambiante, 30 °C, 40°C et 50°C sont de type S.
- Le modèle de Freundlich donne une représentation satisfaisante des isothermes d'adsorption de vert malachite par la vase naturelle et celle traitée thermiquement.
- La cinétique d'adsorption du VM par la vase, obéit à la loi de vitesse de réaction du deuxième ordre contrôlée par une diffusion intra-particule.
- L'étude thermodynamique a révélé que l'adsorption de VM par la vase brute et traitée thermiquement se fait par un processus endothermique et avec une réaction spontanée et favorable.
- L'étude comparative d'adsorption de rouge de méthyle par la vase brute et l'argile a montré que ces derniers se comportent de la même façon vis-à-vis le RM (pH, temps d'équilibre, type d'isotherme sont identiques).
- La quantité adsorbée de RM par l'argile est supérieure à celle adsorbée par la vase.

➤ La cinétique d'adsorption de RM par les deux matériaux suit la réaction de second ordre limitée par une diffusion intra-particule.

➤ Le processus d'adsorption de RM par l'argile est spontané et endothermique à n'importe quelle concentration initiale, par contre l'adsorption de RM par la vase est un processus exothermique et les paramètres thermodynamiques ont été calculés seulement à des concentrations initiales élevées.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] C. O'Neill, F.R. Hawkes, D.L. Hawkes, N.D.Lourenco, H.M.Pin-heiro, W. Dele, J. Chem. Technol. Biotechnol., 74 (1999) 1009.
- [2] V.D. Bruggen, B. L. Lejon, C.Vandecasteele, Environ. Sci. Techn. 37 (2003) 3733.
- [3] Z. Ajji, A.M. Ali, NIM B Beam Interactions with Materials & Atoms, 265 (2007) 362.
- [4] S. Hammami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse doctorat de l'université de Paris-Est et Tunis El Manar, 2008.
- [5] T. G. Danis, T. A. Albanis, D. E. Petrakis, P.J. Pomonis, Water Res. 32(1998) 295.
- [6] E.Bulut, M.Ozacar, I.A.Sengil, Microporous and Mésoporous materials, 115 (2008) 234.
- [7] E. Castellini, R. Andreoli, G. Malavasi, A. Pedone, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 329 (2008) 31.
- [8] S. Nethaji, A. Sivasamy, G. Thennarasua, J. Hazard. Mater. 181(2010) 271.
- [9] V.K. Garg, R. Kumar, R. Gupta, Dyes and Pigments 62 (2004) 1.
- [10] Z. Bekçi, C. Ozveri, Y. Seki, K. Yurdakoc, J. Hazard. Mater. 154 (2008) 254.

- [11] B. Samiey, A. R. Toosi, J. Hazard. Mater. 184 (2010) 739.
- [12] S. Wang, E. Ariyanto, Journal of Colloid and Interface Science 314 (2007) 25.
- [13] M. Rosemal, H. M. Haris, K. Sathasivam, American J. of Appl. Sci. 6 (2009) 1690.
- [14] R. Tumlos, J. Ting, E. Osorio, Surface & Coatings Technology 205 (2011) S425.
- [15] H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, Applied Catalysis B: Environmental 39 (2002) 75.
- [16] Y. Badr, M.G.A. El-Wahed, M.A. Mahmoud, J. Hazard. Mater., 154 (2008) 245.
- [17] S. Srivastava, R. Sinha, D. Roy, Aquatic Toxicology 66 (2004) 319.
- [18] C. Gouranchat, Le vert de malachite en aquaculture. Étude bibliographique, École nationale vétérinaire ENVT, Nantes, France, (2000) 152.
- [19] E.P. Meyer, T.A. Jorgenson, Transaction of the Ameri. Fisheries Society 112 (1983) 818.
- [20] État de Genève, Action nationale concertée 2001 : Recherche de résidus de médicaments vétérinaires dans les poissons d'élevage. Site officiel de l'État de Genève, Service de protection de la consommation.
- [21] Y. Turgeon, Information vert de malachite. Gouvernement du Québec, Ministère du Loisir, de la Chasse et de la Pêche, Fiche numéro 3-88-9041/83-08, 1983.
- [22] Santé Canada, Communiqué aux intervenants : Vert de malachite. Direction des médicaments vétérinaires 5(3) : juillet 2005.
- [23] C. Harper, Aquaculture Magazine 31(2005) 31.
- [24] C. Fernandes, V.S. Lalitha, K.V.K. Rao, Carcinogenesis 12 (1991) 839.
- [25] K.V.K. Rao, Toxicol. Lett. 81 (1995) 107.
- [26] S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich, Mutation research (506/507) (2002) 55.
- [27] W. Azmi, R.K. Sani, U.C. Banerjee, Enz. Microbioal Techn. 22 (1998) 185.
- [28] W. Au, S. Parhak, C.J. Collie, T.C. Hsu, Mutation Research 58 (1978) 269.
- [29] F. Rouessac, A. Rouessac, Analyse chimique: Méthodes et techniques instrumentales Modernes, Ed. Dunod, 1998.
- [30] R. Ouacher, Elements de radiocristallographie, Alger (1984) 69.
- [31] B.B. Hayes, S. Azadi, R.R. Sullivan, J. Allergy Clin. Immunol. 113 (2004) S57.
- [32] P. Saha, S. Chowdhury, S. Gupta, I. Kumar, Chem. Eng. J. 165 (2010) 874.
- [33] O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, E. Naffrechoux, Chem. Eng. J. 143 (2008) 73.
- [34] V.K. Garg, R. Gupta, A.B. Yadav, R. Kumar, Bioresour. Technol. 89 (2003) 121.
- [35] R. Ahmad, R. Kumar, J. Environ. Manage. 91(2010) 1032.
- [36] C.H. Giles, T.H. Macewan, S.N. Makhwa, J. colloid Interface Sci. 3 (1960) 3973.
- [37] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) 1361.

- [38] H.M.F. Freundlich, *Z. Phys. Chem.* 57 (1906) 385.
- [39] M. Hasnain Isa, A.H. Asaari, A.A. Hamidi, *Dyes and pigments* 74 (2007) 446.
- [40] M.A. Rauf, S.B. Bukallah, F.A. Hamour, A.S. Nasir, *Chem. Eng. J.* 137 (2008) 238.
- [41] Y. Onal, C. A.Basar, D. Eren, Ç. S. Özdemir, *J. Hazard. Mater.* 128 (2006) 150.
- [42] G.H. Sonawane, V.S. Shrivastava, *Desalination*, 247 (2009) 430.
- [43] B.H. Hameed, M.I. El-Khaiary, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 237.
- [44] M. M. Dubinin, E.D. Zaverina, L.V. Radushkevich, *Zh. Fiz. Khim.* 21 (1947) 1351.
- [45] T. Santhia, S. Manonmani, T. Smitha, *J. Hazard. Mater.* 179 (2010) 178.
- [46] S. Lagergren, B.K. Svenska, *Veternskapsakad Handlingar* 24 (1998) 1–39.
- [47] Y.S. Ho, G. McKay, *Process Biochem.* 34 (1999) 451.
- [48] M.H. Baek, C.O. Ijagbemi, O. Sejin, D.S. Kim, *J. Hazard. Mater.* 176 (2010) 820.
- [49] S.S. Tahir, N. Rauf, *Chemosphere* 63 (2006) 1842.
- [50] J. Zhang, Y. Li, C. Zhang, Y. Jing, *J. Hazard. Mater.* 150 (2008) 774.
- [51] E.Errias, Réactivité de surface d'argiles naturelle. Etude de l'adsorption de colorants anioniques, thèse Doctorat, Université de Strasbourg, 2011.
- [52] W.J. Weber Jr., J.C. Morris, Pergamon Press, New York (1962) 231.
- [53] K.G. Sreejalekshmi, K. A. Krishnan, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 1506.
- [54] M. Dogan, Y. Ozdemir, M. Alkan, *Dyes and Pigments* 75 (2007) 701.
- [55] G. McKay, V.J.Poots, *J Chem Technol Biotechnol* 30 (1980) 279.
- [56] S.A.Khan, R. Rehman, M.A.Khan, *Waste Manage*, 15 (1995) 271.
- [57] K.J.Laidler, J.M. Meiser, *Physical Chemistry*, Houghton Mifflin, New York, (1999) 852.
- [58] A. Mittal, L. Krishnan, V.K. Gupta, *Separ. Purif. Technol.* 43 (2005) 125.
- [59] S.V.Mohan, N.C. Rao, J. Karthikeyan, *J. Hazard. Mater.*, B90 (2002) 189.
- [60] I. D. Mall, V. C. Srivastava, N. K. Agarwal, *Dyes and Pigments* 69 (2006) 210.
- [61] Q. Li, Q.Y. Yue, Y. Su, B.Y. Gao, H.J. Sun, *Chem. Eng. J.* 158 (2010) 489.
- [62] D. Sun, X. Zhang, Y. Wub, X. Liua, *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 335.
- [63] K. Urano, H. Tachikawa, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 1897.
- [64] S.Wang, H. Li, *J. Hazard. Mater.* 126 (2005) 71.
- [65] B. Benguella, A. Yacouta-Nour, *C. R. Chimie* 12 (2009) 762.
- [66] A.M. Donia, A.A. Atia, H.A. El-Boraey, *Sep. Purif. Technol.* 48 (2006) 281.

CHAPITRE V
MODELISATION D'ADSORPTION DU DIOXYDE DE CARBONE PAR
LA VASE

V.1. INTRODUCTION	163
V.2. PROBLEME DE RECHAUFFEMENT CLIMATIQUE	164
V.2.1. Gaz à effet de serre	165
V.2.2. Sources d'émission des GES	165
V.3. GENERALITES SUR LE CO₂	166
V.3.1. Propriétés physico-chimique	166
V.3.2. Utilisations industrielles	167
V.3.3. Principales sources d'émission	167
V.3.4. Techniques de réduction des émissions de CO ₂	168
V.3.5. Séquestration de CO ₂	169
V.4. CAPTURE DE CO₂ PAR ADSORPTION	171
V.4.1. Equilibre gaz-solide	171

V.4.2. Isothermes d'adsorption	171
V.4.3. Influence des caractéristiques d'adsorbat et d'adsorbant	173
V.5. ADSORPTION DU DIOXYDE DE CARBONE PAR LA VASE	173
V.5.1. Procédure expérimentale	173
V.5.2. Isotherme d'adsorption	174
V.5.3. Description des isothermes	177
V.5.4. Aire spécifique	183
V.5.5. Volume microporeux	185
V.5.6. Cinétique de transfert de matière	189
V.5.7. Energie de Gibbs	193
V.6. CONCLUSION	194
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	195

CHAPITRE V

MODELISATION D'ADSORPTION DU DIOXYDE DE CARBONE PAR LA VASE

V.1 INTRODUCTION

Les changements climatiques sont attribués à un certain nombre de molécules gazeuses, appelées gaz à effet de serre (GES), qui par leurs propriétés physiques contribuent au réchauffement de la terre. Parmi eux le dioxyde de carbone (CO₂) est celui qui présente une augmentation importante des concentrations dans l'atmosphère, en grande partie due aux activités humaines. En effet, de nos jours, le dioxyde de carbone représente environ 70% des émissions des GES.

Il existe plusieurs procédés de séparation et capture de CO₂, et ceux-ci incluent l'absorption, la séparation membranaire, séparation cryogénique et l'adsorption.

Le processus d'absorption, en utilisant des solutions d'amine comme MEA (monoéthanol-amine), est la technologie la plus utilisée dans l'industrie de gaz naturel pour séparer le CO₂ [1-4]. Le procédé à grande échelle de séparation par membrane utilisant des polymères ou des matériaux inorganiques qu'ils ont une sélectivité très élevée vis à vis le CO₂ [4-7]. La séparation cryogénique sert à séparer le dioxyde de carbone du reste des fumées par simple changement de phase dû à la diminution de la température et une augmentation de la pression.

L'amélioration des procédés de réduction des émissions par la recherche d'adsorbants qui présentent de grandes capacités d'adsorption, une forte sélectivité du CO₂, une bonne stabilité dans les procédés d'adsorption/désorption et un faible coût de production. Les adsorbants utilisés pour le captage de CO₂ sont des solides poreux tels que les tamis moléculaires [8] et le charbon actif [9-13].

A l'heure actuelle, les solides à structure poreuse comme les zéolithes font partis des adsorbants les plus utilisés. Ces dernières sont reconnues pour être des puissants adsorbants du CO₂. Les zéolithes les plus connues qui ont de bonnes capacités d'adsorption du CO₂ à haute pression et basse température sont : HZSM-5, M-ZSM-5, 13X, NaX, MCM-41, MCM-48 [14-20].

Dans les chapitres précédant, nous avons utilisé la vase comme adsorbant en phase aqueuse pour récupérer des polluants minéraux tel que le cadmium, cuivre et chrome ainsi que des polluants organiques tel que les colorants vert de malachite et rouge de méthyle. Ce chapitre sera consacré à étudier la possibilité d'appliquer la vase comme adsorbant en phase gazeuse afin de récupérer le dioxyde de carbone.

Nous présentons, en premier lieu, des généralités sur le dioxyde de carbone, ses propriétés physico-chimiques, ses principales sources d'émission, ses utilisations industrielles ainsi que les différentes méthodes d'élimination de ce polluant. Dans la seconde partie, nous exposant les différents résultats obtenus d'adsorption de CO₂ par la vase brute à savoir, les isothermes, la modélisation en appliquant plusieurs modèles tel que Langmuir, Freundlich, D-R, Sips et Hill De Boer, suivi d'une étude cinétique pour mieux comprendre le mécanisme de diffusion de CO₂ dans la vase.

V.2. PROBLEME DU RECHAUFFEMENT CLIMATIQUE

Le réchauffement climatique est un phénomène d'augmentation de la température moyenne des océans et de l'atmosphère, mesuré à l'échelle mondiale sur plusieurs

décennies, et qui traduit une augmentation de la quantité de chaleur de la surface terrestre. Dans son acception commune, ce terme est appliqué à une tendance au réchauffement global observé depuis le début du XX^e siècle.

Ce réchauffement se serait déroulé en deux phases, la première de 1910 à 1945, la seconde de 1976 à aujourd'hui. Ces deux phases sont séparées par une période de léger refroidissement. Ce réchauffement planétaire semble de plus corrélé avec une forte augmentation dans l'atmosphère de la concentration de plusieurs gaz à effet de serre, dont le dioxyde de carbone, le méthane et le protoxyde d'azote.

Plusieurs études indiquent que la surface des glaces de mer a connu une décroissance très rapide, passant de 8,5 millions de km² pendant la période 1950-1975 à 5,5 millions de km² en 2010 [21]. Les océans ont absorbé à ce jour 80 à 90 % de la chaleur ajoutée au système climatique. Ce réchauffement contribue pour 30 % à une montée du niveau de la mer par dilatation thermique des océans, 60 % de cette montée étant due à la fonte des glaces continentales et 10 % à un flux des eaux continentales vers les océans [22,23].

Dans son dernier et quatrième rapport le GIEC (Groupe intergouvernemental sur l'évolution du climat) affirme que le réchauffement climatique depuis 1950 est très probablement dû à l'augmentation des gaz à effet de serre d'origine anthropique. Les projections des modèles climatiques présentées dans ce rapport du GIEC indiquent que la température de la surface du globe est susceptible d'augmenter de 1,1 à 6,4 °C supplémentaires au cours du XXI^e siècle [24].

Dans une étude publiée fin 2012, une équipe de climatologues et de 16 autres organisations a conclu que les changements de température de la troposphère et de la stratosphère sont bien réels et qu'ils sont clairement liés aux activités humaines [25].

Cependant, le réchauffement devrait se poursuivre au-delà de cette date, même si les émissions s'arrêtent, en raison de la grande capacité calorifique des océans et de la durée de vie du dioxyde de carbone et des autres gaz à effet de serre dans l'atmosphère.

V.2.1. Gaz à effet de serre

L'effet de serre est un phénomène naturel issu du rayonnement solaire qui traverse l'atmosphère pour réchauffer la surface du globe puis réfléchi sous forme de rayonnement infrarouge de grande longueur d'onde pour être renvoyé dans l'espace.

Le principal gaz à effet de serre est la vapeur d'eau responsable d'environ 55% de l'effet de serre. La quantité de vapeur d'eau dans l'atmosphère est régulée par la température de l'air à la surface du sol.

Les autres gaz à effet de serre GES naturel sont : le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4), l'oxyde de diazote (N_2O) et l'ozone (O_3). Cependant, il existe d'autres gaz, issus de l'activité humaine (émissions anthropiques), ou l'on retrouve ceux cités précédemment mais également les gaz fluorés, notamment les chlorofluorocarbures (CFC), les hydrofluorocarbures (HFC), le perfluorométhane (CF_4) et les hexafluorures de soufre (SF_6). Par ailleurs, les GES issus des activités humaines sont produits dans plusieurs secteurs d'activités avec des pourcentages d'émissions différents [24].

V.2.2. Sources d'émissions des GES

Les émissions des GES sont à la fois d'origine naturelle (essentielle pour la vie sur terre) et anthropique. D'après le Groupe d'experts GIEC, les domaines d'activité dont la production est la plus importante sont : la production d'énergie (25,9%), suivi du secteur industriel (19,4%) et des déforestations (17,4%). Le secteur des transports, quant à lui, contribue à l'accroissement de 13,1%. Au contraire, le domaine des déchets et des eaux usées (2,8%) ainsi que celui des bâtiments résidentiels et commerciaux (7,9%) sont les secteurs d'activité à faibles émissions au niveau mondial [24].

Le CO_2 est toutefois le composé, parmi les GES, dont les émissions mondiales restent les plus importantes.

V.3. GENERALITES SUR LE CO_2

V.3.1. Propriétés physiques et chimiques

La formule développée de Lewis du dioxyde de carbone est $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. Les propriétés physico-chimiques principales du CO_2 sont présentées dans le tableau (V.1) [26,27].

Tableau V.1. Propriétés physico-chimiques de CO_2 .

Diamètre moléculaire (nm)	0,35- 0,51
Polarité	apolaire
Masse molaire (g/mol)	44,01
Température d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$)	- 56,6 (5,12 atm)
Masse volumique (kg/m^3) (15 $^{\circ}\text{C}$, 1 atm)	1,87

Le CO₂ est un gaz incolore, inodore et non inflammable et sensiblement plus lourd que l'air. Au sens strict de la polarité, la géométrie linéaire et symétrique du CO₂ en fait une molécule strictement apolaire même si les atomes C et O ont des électronégativités différentes [28]. Il se comporte comme un solvant polaire face aux composés organiques [29].

Comme la plupart des gaz, le CO₂ peut exister sous quatre états différents selon les conditions ambiantes de température et de pression (figure V.1) [28]. On peut le trouver dans des états liquide, solide, gazeux ou supercritique. Le CO₂ est ainsi dit supercritique dans les conditions de température et de pression plus élevées que celles du point critique ($T_c = 31,3$ °C et $P_c = 72,9$ atm). Dans ces conditions, le CO₂ présente une viscosité proche de celle d'un gaz et une densité proche de celle d'un fluide ainsi qu'une diffusivité élevée. Ces caractéristiques lui permettent d'être un bon solvant et d'être utilisé dans beaucoup d'applications industrielles.

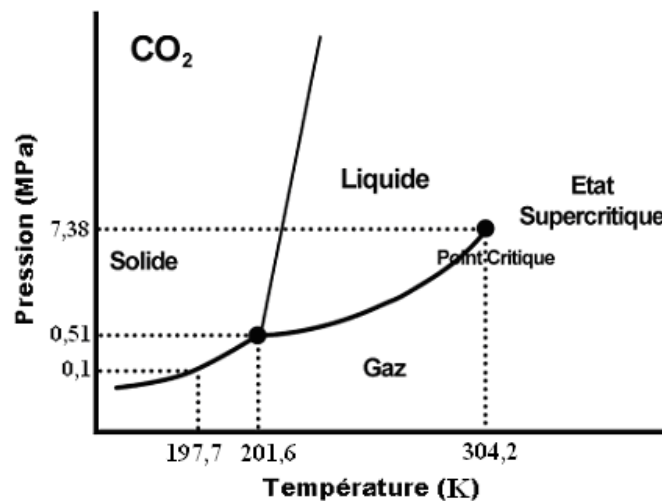


Figure V.1. Diagramme de phase du CO₂ à l'état pur.

V.3.2. Utilisations industrielles de CO₂

Le CO₂ est utilisé dans de très nombreux procédés industriels sous ses différents états [30]. Dans l'industrie chimique, le CO₂ est utilisé en chimie de synthèse ou pour le contrôle de la température des réacteurs. Le CO₂ est également mis en œuvre pour la neutralisation des effluents alcalins. Il est aussi utilisé à l'état supercritique pour réaliser des purifications ou des opérations de teintures de fibres polymères végétales ou animales.

Le CO₂ est employé dans le secteur alimentaire dans ces principaux domaines :

- la carbonatation des boissons gazeuses,

- comme fluide cryogénique dans les opérations de refroidissement ou de congélation ou comme glace carbonique pour la régulation des températures pendant la distribution des denrées alimentaires ;

- le conditionnement des denrées alimentaires ;
- le retrait de la caféine du café à l'aide de CO₂ supercritique.

Dans le domaine de la santé, le CO₂ produit une atmosphère proche des conditions physiologiques lors de la manipulation d'organes artificiels. Il sert aussi pour la dilatation chirurgicale par insufflation intra-abdominale.

V.3.3. Principales sources d'émission

Il existe plusieurs sources émettrices de gaz carbonique CO₂. Certaines sont naturelles trouvent principalement leur origine dans l'activité volcanique, les feux de forêts, l'activité animale, végétale et des organismes présents dans le sol, ainsi que d'autres sont anthropique. Ces dernières incluent d'importantes installations faisant appel à des combustibles fossiles ou à l'énergie tirée de la biomasse ainsi que les installations productrices de gaz naturel, de combustibles synthétiques et d'hydrogène et qui sont alimenté par des combustibles fossiles [24]. Quoique ces sources soient réparties un peu partout sur le globe, les bases de données révèlent que les émissions sont particulièrement concentrées dans quatre régions, à savoir l'Amérique du Nord (centre-ouest et est des États-Unis d'Amérique), l'Europe (nord-ouest), l'Asie de l'Est (côte est de la Chine) et l'Asie du Sud (sous-continent indien). Pour leur part, les grandes sources d'émission liées à la biomasse sont beaucoup moins nombreuses et moins disséminées sur la planète [31]. Le tableau ci-dessous regroupe les plus grandes sources fixes mondiales qui libèrent plus de 0,1Mt de CO₂ (million de tonne) par an.

Tableau V.2. Les grandes sources fixes mondiales de CO₂.

Processus	Nombre de sources	Emissions (Mt CO ₂ /an)
Combustibles fossiles		
Energie	4942	10539
Production de ciment	1175	932
Raffineries	638	798
Industrie sidérurgique	269	646

Industrie de pétrochimique	470	379
Traitement de pétrole et du gaz naturel	Non disponible	50
Autres sources	90	33
Biomasse		
Bioéthanol et bioénergie	303	91
Total	7887	13468

V.3.4. Techniques de réduction des émissions de CO₂ [32]

a. Démarche préventive

Pour réduire les émissions de dioxyde de carbone, plusieurs solutions sont envisageables. Parmi ces solutions on peut citer :

- Réduction de la consommation de l'énergie qui peut être maîtrisé en modifiant les habitudes des consommateurs (meilleur entretien des appareils de chauffage et des appareils électroménagers, utilisation du transport en commun,...) ;
- Mise au point de carburants et du combustible dégageant moins de CO₂ par unité d'énergie produite. Ainsi, en remplaçant le charbon par le gaz naturel dans les centrales thermiques, on peut arriver à réduire de façon significative les émissions de gaz carbonique;
- Utilisation de l'énergie nucléaire et des énergies renouvelables ;
- L'usage de carburants et biocarburants issus de la biomasse.

b. Démarche curative

En plus des solutions dites préventives, une autre solution consiste à capturer le dioxyde de carbone et le stocker dans des formations géologiques souterraines. Cette solution ne concerne que les sources fixes de CO₂ et principalement celles de la production de l'énergie.

Depuis quelques années, de nombreuses études se sont intéressées à la capture et au stockage géologique du CO₂, essentiellement en Europe, au Canada et récemment aux Etats Unis et au Japon. Le principe de base de ces études consiste à capturer le CO₂ émis par une source importante à le concentrer puis à le transporter vers un site de stockage géologique adapté, cette technique s'appelle la séquestration.

V.3.4.1 Séquestration de CO₂

D'une manière générale, la séquestration est définie comme la capture et le stockage contrôlé d'un élément présent ou émis dans l'environnement. Dans le cas de CO_2 , il s'agit de le capter à la source et de le transporter dans des sites naturels (océans, aquifères, réservoirs d'hydrocarbures, veines de charbon, ...) [33].

La technique de piégeage et de stockage du dioxyde de carbone (PSC) fait partie des moyens envisagés pour réduire les émissions atmosphériques de CO_2 dues aux activités humaines. Le PSC fait appel à des techniques spéciales pour recueillir et concentrer le CO_2 émis par les sources industrielles et énergétiques, pour acheminer le gaz vers une zone de stockage et pour l'isoler de l'atmosphère pendant une longue période. Parmi les trois principales étapes sont le captage, le transport et le stockage comme il est montré par la figure (V.2) [31,34].

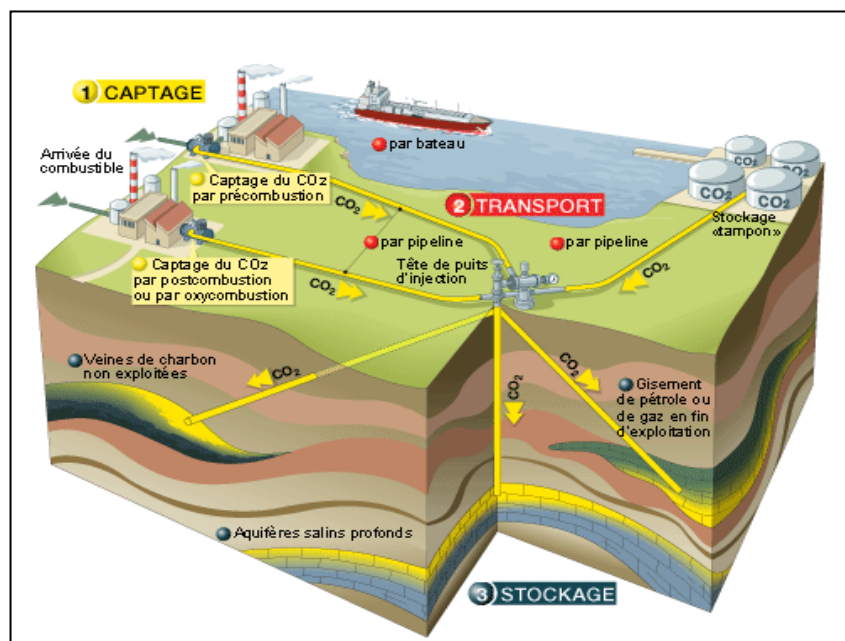


Figure V.2. Etapes de séquestration : captage, transport et stockage du CO_2 .

a. Le captage

En raison de leur coût d'investissement élevé, les technologies de captage du CO_2 sont plus particulièrement adaptées aux sources d'émissions importantes et concentrées tandis qu'elles n'apparaissent pas appropriées dans le cas de sources diffuses. Selon le type d'installation, le captage peut être réalisé à trois niveaux différents : la postcombustion, la précombustion et l'oxycombustion.

- La postcombustion, technique la mieux maîtrisée des trois mais aussi la plus coûteuse, convient aux installations existantes. Elle consiste à séparer le CO₂ contenu dans les fumées de combustion.
- La précombustion permet d'obtenir deux flux distincts et concentrés d'hydrogène et de CO₂, alors plus facile à capter. Le combustible est traité avec la vapeur d'eau et l'air ou avec l'oxygène (oxydation partielle) pour produire un gaz de synthèse contenant essentiellement du monoxyde de carbone (CO) et de l'hydrogène qui peut permettre de produire d'énergie sans aucune émission de CO₂. Une seconde étape de conversion du CO en présence d'eau (H₂O) permet ensuite de séparer le CO₂, alors destiné au stockage.
- L'oxycombustion, encore au stade de démonstration, permet de produire un gaz de combustion très concentré en CO₂ (de 80 à 90 % en volume) et pourrait être adaptée aux installations existantes. Pour cela, la combustion doit avoir lieu avec de l'oxygène au lieu de l'air habituellement utilisé.

b. Le transport

Si l'installation de production n'est pas située directement sur une formation géologique adaptée, le CO₂ piégé doit être acheminé jusqu'à une zone de stockage. Le CO₂ est le plus souvent transporté par gazoduc, qui est une technologie parvenue à maturité. Sous forme gazeuse, il est généralement amené à une pression supérieure à 8 MPa afin d'éviter un écoulement diphasique et d'accroître la densité du gaz, ce qui facilite le transport et réduit les coûts. Le CO₂ peut également être acheminé en phase liquide par voie maritime, routière ou ferroviaire dans des citernes isothermes, à une température beaucoup plus basse que celle de l'air ambiant et à une pression nettement moindre.

c. Le stockage géologique

Trois sortes de formations géologiques dans lesquelles pourrait être emprisonné le CO₂ ont fait l'objet d'études approfondies, soit les gisements de pétrole et de gaz naturel, soit les formations salines profondes et les veines de charbon inexploitable. Le stockage consiste toujours à injecter du CO₂ de haute densité dans une roche souterraine. Les formations poreuses par exemple : les réservoirs pétrolifères ou gazéifères épuisés, qui renfermaient des fluides tels du gaz naturel, du pétrole ou des saumures, peuvent servir au stockage.

V.4.CAPTURE DE CO₂ PAR ADSORPTION

L'injection d'un gaz dans un milieu poreux s'accompagne du phénomène d'adsorption par lequel les molécules de gaz ou de liquide se fixent sur surfaces solides des adsorbants. Le DOC n'ayant pas la même affinité pour tous les types de minéraux, une caractérisation précise de la minéralogie du réservoir sera donc importante [35].

Dans la littérature, les adsorbants solides les plus utilisés dans les procédés de piégeage du CO₂ sont :

- le charbon actif [36-39],
- les hydrotalcites [36,40-42],
- les oxydes des métaux à caractère basique (CaO, MgO...) [36,43-45],
- les zéolithes naturelles et synthétiques [38, 46-56],
- les argiles [57-64].

V.4.1.Équilibre gaz-solide

Dans le processus d'adsorption, les molécules de soluté contenues dans la phase gazeuse sont fixées sur la surface du solide. L'étape de transfert de la phase gazeuse au solide peut être décrite comme :

- i. Diffusion de la molécule de la phase gazeuse à la couche limite de l'adsorbant.
- ii. Diffusion de la molécule de la couche limite à la surface du solide.
- iii. Diffusion poreuse du soluté jusqu'au site d'adsorption.

La présentation la plus utilisée de l'équilibre entre le gaz et le solide est l'isotherme d'adsorption qui, à température constante, donne la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz. Il s'agit de la source essentielle d'informations cinétique et thermodynamiques pour l'interface gaz-solide. La quantité de gaz adsorbée par un adsorbant est fonction de la masse de l'échantillon, de la température, de la pression et de la nature du solide et du gaz [65].

V.4.2. Isothermes d'adsorption

La forme des isothermes d'adsorption peut fournir des informations sur le processus d'adsorption, et sur la porosité aussi bien que sur la surface spécifique de l'adsorbant. Selon la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [66], il existe six isothermes d'adsorption sensiblement différentes (figure V.3), dépendent généralement du couple adsorbat/adsorbant.

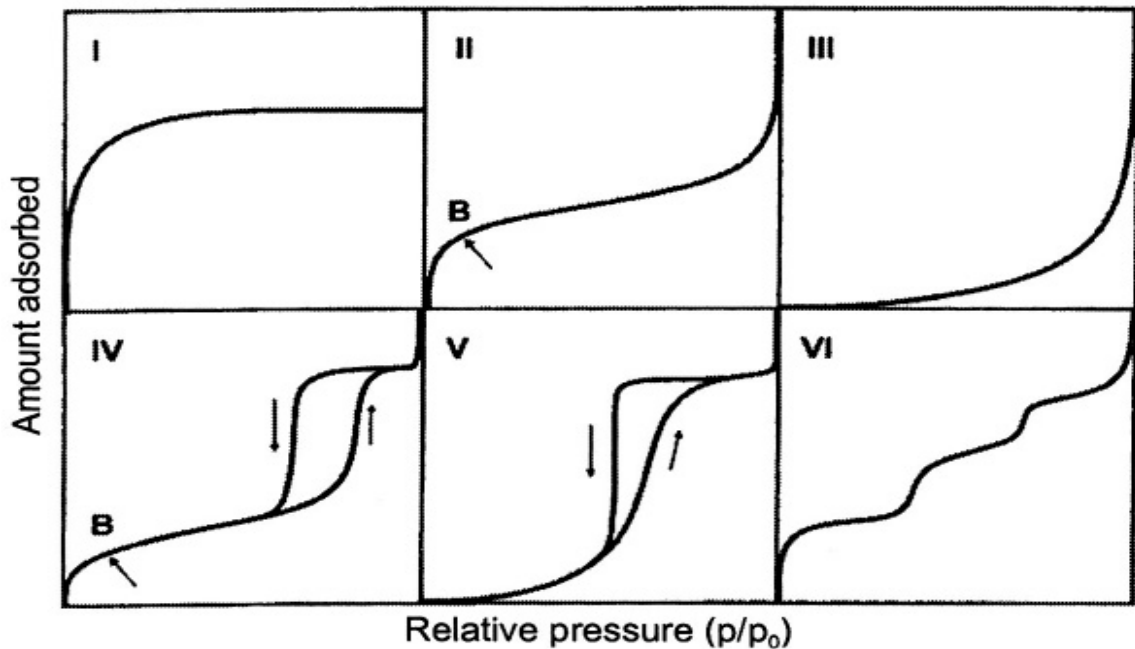


Figure V.3. Classification des isothermes d'adsorption selon IUPAC.

- **Isotherme de type I**

Cette courbe est théoriquement réversible et concave par rapport à l'axe des abscisses. Elle présente une capacité d'adsorption élevée dans le domaine des faibles pressions relatives (P/P_0), suivi d'un plateau sur un grand domaine de pression relative. Ce type d'isotherme se produit généralement quand une monocouche de molécules de gaz est adsorbée sur un solide non poreux ou quand l'adsorption est dominée par un processus de remplissage des micropores.

- **Isotherme de type II**

Cette allure représente au contraire l'adsorption bicouche d'un gaz sur des surfaces ouvertes. Cette isotherme a une forme concave par rapport à l'axe des abscisses, suivie d'une droite à faible pente et change de courbure pour les grandes valeurs de P/P_0 . Cette forme indique une adsorption monocouche puis multicouche sur une surface ouverte.

- **Isotherme de type III**

Cette courbe est caractéristique d'un adsorbant non poreux ou macroporeux. Cette isotherme caractérise des interactions adsorbant-adsorbat très faibles. Il est très rare de rencontrer ce genre de courbe dans la pratique.

- **Isotherme de type IV**

L'allure est semblable au type I pour les basses pressions, est typique d'un adsorbant mésoporeux. L'isotherme montre une capacité d'adsorption maximale à une certaine pression et une boucle d'hystérésis due à la condensation capillaire.

- **Isotherme de type V**

Elle est très rare et indique une très faible interaction adsorbant-adsorbat, comme le type III, avec une hystérésis liée à la présence de mésopores.

- **Isotherme de type VI**

Ce type d'isotherme est sous forme différents paliers (adsorption multicouche). Elle s'observe dans le cas de formations successives de couches adsorbées formées l'une sur l'autre sur une surface non poreuse et homogène.

V.4.3. Influence des caractéristiques d'adsorbat et d'adsorbant

L'adsorption du CO₂ est influencée par divers paramètres liés aux caractéristiques structurales et texturales de l'adsorbant et les propriétés de gaz, tels que la taille des pores, la formation des carbonates, la taille des molécules adsorbées, la température et la pression [67].

La taille des pores d'un adsorbant est un facteur influençant les capacités d'adsorption du CO₂. En effet, celle-ci doit être appropriée pour permettre l'introduction des molécules. La relation entre la capacité d'adsorption du CO₂ et la taille des pores d'adsorbant dépend notamment de la pression. A basse pression, les molécules adsorbées ont tendance à occuper les positions où les interactions adsorbant-adsorbant sont moins importantes que les interactions adsorbant-surface, correspondant énergétiquement à la position la plus favorable. A haute pression, les molécules adsorbées occupent la région centrale du pore ce qui entraîne une accumulation par effet de confinement (condensation) dans les pores [68].

Ce qui concerne la taille des molécules adsorbées, ce paramètre joue un rôle important dans l'adsorption des molécules sur l'adsorbant.

V.5. ADSORPTION DU DIOXYDE DE CARBONE PAR LA VASE

V.5.1. Procédure expérimentale

L'adsorption de dioxyde de carbone par la vase a été effectuée dans un analyseur Micrométrics, ASAP 2020 dont le principe de fonctionnement de cet appareil est représenté dans la figure V.4.

Au début, un vide élevé est créé dans le dispositif expérimental y compris la cellule d'échantillon. Le dégazage sous vide de l'échantillon à température et temps fixés pour

désorber toute impureté se trouvant à la surface. Lorsque le niveau de vide est stable, on remet à pression atmosphérique par remplissage de la cellule avec de l'hélium. Après, la vanne de CO₂ est ouverte, dont la température et la pression ont été préalablement mesurées, et le gaz est injecté par de petites quantités dans le compartiment d'analyse. La valeur de pression est donnée par les indicateurs de pression (1:gamme de 0 à 1000 mmHg et 2:s'étendre de 1 à 60 atmosphères). Ensuite, la vanne qui sépare le compartiment d'analyse et la cellule d'échantillon est ouverte, puis la valeur de pression est lue quand la pression d'équilibre est établie. La connaissance de la pression avant et après adsorption ainsi que la valeur de volume d'introduction V(i) et le volume de cellules V(c) nous permettent de calculer la quantité adsorbée.

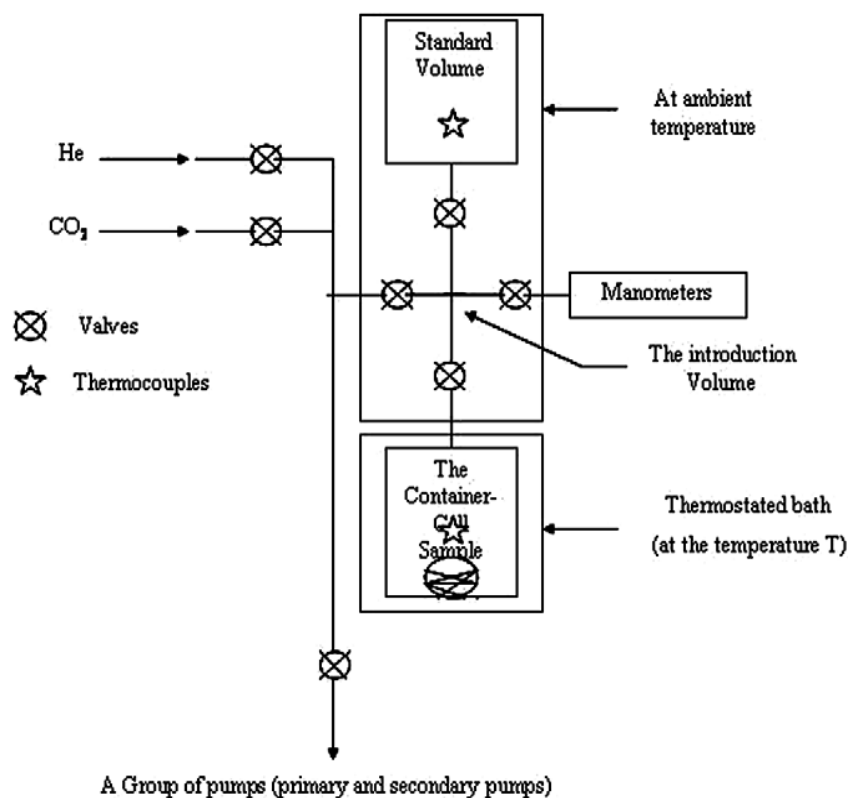


Figure V.4. Schéma d'appareil expérimental utilisé pour l'adsorption du dioxyde de carbone.

V. 5.2 Isotherme d'adsorption

Les expériences sont réalisées avec une masse d'échantillon de la vase brute égale à 0,4497 g. La température est maintenue constante 22°C et la pression varie entre 15,59 jusqu'à 750 mm Hg. L'isotherme est ensuite tracée par ajout de petites doses de CO₂ jusqu'à pression atmosphérique. Après chaque ajout, la pression et la masse à l'équilibre sont relevées afin de tracer l'isotherme représentant les quantités de DOC adsorbées en fonction de la

pression relative P/P_0 à l'équilibre (figure V.5). Les expériences d'adsorption du CO_2 ont été réalisées deux ou trois fois.

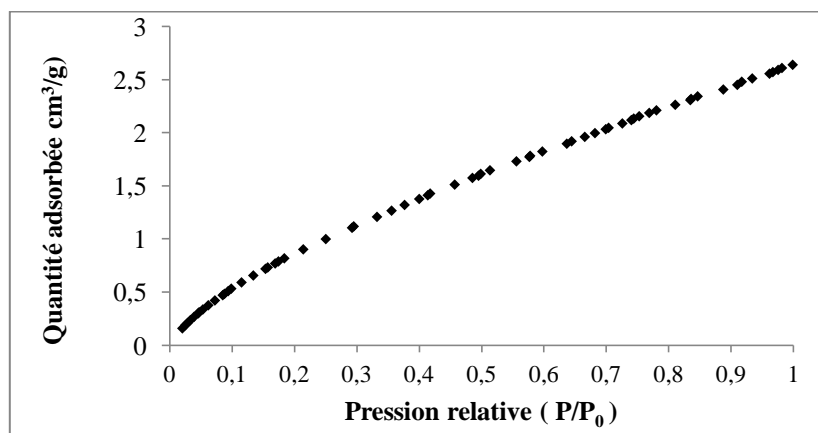


Figure V.5. Isotherme d'adsorption du CO_2 par la vase.

La classification d'IUPAC des isothermes d'adsorption gaz-solide couvre le comportement d'un grand nombre de systèmes d'adsorption. D'après la figure ci-dessus l'isotherme obtenue ressemble au type I. La courbe est caractérisée par une forte adsorption à faibles pressions qui correspond au remplissage des micropores. La quantité de CO_2 adsorbée évolue ensuite linéairement et lentement avec la pression jusqu'à la saturation. Cette limite est justifiée par le volume de la phase adsorbée qui est limitée par le volume de la microporosité dans laquelle l'adsorption est faite. Ce qui indique également l'accomplissement de la formation d'une monocouche du gaz adsorbé.

La quantité maximale adsorbée de CO_2 par la vase égale à $2,68 \text{ cm}^3/\text{g}$ ($0,12 \text{ mmol/g}$) à la pression de saturation. Cette quantité est faible par rapport à celle trouvée dans le cas d'adsorption de CO_2 par d'autres adsorbants comme le montre le tableau (V.3).

Matériau	Quantité adsorbée maximale	S. Spécifique	Référence
Charbon actif	36 mmol/g (0°C et 15 atm)	1567 (m^2/g)	[69]
Zéolithe NaX	5,04 mmol/g (30°C et 352 atm)	590 (m^2/g)	[54]
Silice-amine SBA-15	3,23 mmol/g (45°C et 6 atm)	345 (m^2/g)	[70]
NaETS-4 (synthétique)	3,04 mmol/g (30°C et 1 atm)	-	[71]
Biomass	1,45 mmol/g (0°C et 0,1 atm)	841 (m^2/g)	[72]
Hydrotalcite	0,45 mmol/g (400°C et 10 atm)	-	[73]

Vase	0,12 mmol/g (22 °C et 1 atm)	65,67 (m ² /g)	Cette étude
------	------------------------------	---------------------------	-------------

Tableau V.3. La quantité adsorbée de CO₂ par quelques adsorbants.

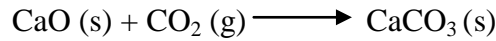
D'après cette comparaison, il s'avère que la vase capte une quantité minime de CO₂ par rapport aux autres matériaux, mais il faut prendre en compte, que ces derniers tels que le charbon actif et les zéolithes possèdent une surface spécifique très élevée et une mésoporosité très importante. On constate également que la quantité adsorbée par NaETS-4 est plus grande que celle trouvée dans le cas de la vase malgré que les conditions opératoires soient presque identiques, ceci est dû à l'interaction électrostatique plus forte de CO₂ avec les cations supplémentaire Na⁺.

Donc, vue la surface spécifique de la vase (65,57 m²/g), on peut déduire qu'elle adsorbe une quantité appréciable de CO₂. Par conséquent, on ne peut pas faire une comparaison stricte de nos résultats avec d'autres travaux, parce que la réalisation de l'isotherme dépend de plusieurs paramètres à savoir les caractéristiques structurales d'adsorbant ainsi que les conditions opératoires telles que la température et la pression.

D'autre part, parmi les adsorbants les plus utilisés pour l'adsorption de CO₂ sont les oxydes de métaux à caractère basique. Les oxydes basiques qui sont considérés comme étant les meilleurs adsorbants pour le CO₂ sont l'oxyde de magnésium (MgO) et l'oxyde de calcium (CaO), très utilisés dans le secteur industriel. Leur faible coût, leur résistance à haute température et surtout leur caractère basique élevé, en font des candidats de choix [74]. D'autre part, notons que le CO₂ est considéré comme une molécule acide (oxyde acide) et s'adsorbe donc préférentiellement sur les sites basiques [75].

Si on revient au résultat des techniques de caractérisation de la vase (citée dans le chapitre II), l'analyse chimique de cet adsorbant a révélée qu'il existe une teneur élevée d'oxyde de calcium (18,22 %) sous forme de calcite et une quantité non négligeable en oxyde de magnésium (1,33%) sous forme de dolomie, ce qui rend la vase en solution à caractère basique. En se basant sur ses informations, on déduit que l'adsorption de gaz carbonique se fait préférentiellement sur les sites d'oxydes CaO et MgO, plutôt que sur la fraction argileuse.

Puisque la teneur en oxyde de calcium est très élevé par rapport à celle d'oxyde de magnésium, on présume également, que l'adsorption se fait principalement sur la surface de CaO. Selon la littérature, le MgO semble avoir des faibles interactions avec CO₂ que le CaO [20]. L'oxyde de calcium réagit avec du CO₂ par la réaction de carbonatation suivante :



Les espèces formées à la surface sont sous forme de carbonates, donc fortement liées [75].

Dans des études antérieures, les capacités maximales du CO₂ fixées sur CaO à 1bar sont de 4,5 et de 2,3 mmol.g⁻¹ à 500 et 650°C, respectivement [76,77]. Par ailleurs, les travaux de Barker [78] ont démontré que les capacités d'adsorption du CO₂ sur CaO dépendent de la taille des particules de poudre d'oxyde et de la surface spécifique développée. D'après les expériences qu'il a réalisées, les capacités d'adsorption du CO₂ obtenues au bout de 24 h sur des particules de CaO de taille 10 µm étaient de 13,4 mmol.g⁻¹ à 866°C. Par contre, celles obtenues à 577°C à la taille de 10 nm étaient de 16,6mmol.g⁻¹[20].

V.5.3. Description des isothermes

Plusieurs théories et modèles ont été développés pour l'interprétation des isothermes d'adsorption. Leur but est de prédire la quantité adsorbée à partir d'un nombre limité d'expériences. En effet, presque toutes ces équations ont été obtenues par rapport à des hypothèses concernant un modèle physique du système d'adsorption. Ces modèles sont, pour la plupart, des résultats d'observations expérimentales. Par conséquent, le changement de couple adsorbant/adsorbé ou simplement des conditions opératoires peut complètement changer le mécanisme d'adsorption.

Dans cette étude, nous avons appliqué différents modèles qui sont utilisés dans le cas d'adsorption en phase gazeuse. Notre choix est porté sur les modèles classiques à deux paramètres : Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich (D-R), Sips et Hill de Boer.

L'affinement des courbes expérimentales avec ces modèles permet d'obtenir des informations concernant la capacité, la force d'adsorption et l'hétérogénéité énergétique de l'échantillon lors de l'adsorption du CO₂.

La validité d'un modèle théorique vis-à-vis des résultats expérimentaux est basée principalement sur le coefficient de corrélation R² ainsi que sur l'erreur relative moyenne Erm:

$$Erm(\%) = \frac{100}{N_{\text{exp}}} \sum_0^{N_{\text{exp}}} \frac{|V_{\text{exp}} - V_{\text{cal}}|}{V_{\text{exp}}} \quad (\text{V.1})$$

V_{exp} : quantité adsorbée expérimentale ;

V_{cal} : quantité adsorbée calculée (à partir de l'équation de modèle) ;

N_{exp}: nombre de données expérimentales.

d. Modèle de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918 [79]. Le modèle repose sur différentes hypothèses qui ont été cités auparavant dans le premier chapitre. L'équation générale de Langmuir est la suivante:

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{K_L P}{1 + K_L P} \quad (\text{V.2})$$

avec:

V : quantité adsorbée à l'équilibre (cm³/g);

V_m : quantité adsorbée d'une monocouche à la saturation (cm³/g);

P : pression à l'équilibre (mmHg);

θ : taux de recouvrement ;

K_L : constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température.

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir, en coordonnées P/V = f(P), des droites. Les paramètres de linéarisation sont regroupés dans le tableau (V.4).

Tableau V.4. Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.

Equation d'isotherme	K _L (mmHg ⁻¹)	V _m (cm ³ /g)	R ²	Erm %
Y=0,265 x + 122,424	0,002	3,772	0,972	2,5

L'équation de Langmuir donne une représentation satisfaisante d'isotherme d'adsorption de dioxyde de carbone par la vase, étant donné que l'erreur ne dépasse pas 10 % et que le coefficient de détermination est supérieur à 0,97. La quantité adsorbée à la saturation dépasse de peu à celle trouvée dans le cas d'adsorption de CO₂ par le charbon actif (3,09 cm³/g) à la température ambiante [32].

Normalement, le modèle de Langmuir est basé sur l'hypothèse, que la capacité maximale de sorption, V_m, ne devrait pas dépendre de la température. Comme décrit par Koresh [80], ce modèle qui est applicable dans le cas de la physisorption pour les adsorbants microporeux, a été critiqué pour les raisons suivantes:

-la pente de l'isotherme linéaire de Langmuir et l'ordonnée à l'origine ne sont pas constantes dans divers gammes d'adsorption. Ce comportement a été attribué à des surfaces hétérogènes.

-généralement, d'après l'étude bibliographique, la capacité maximale adsorbée varie avec la température.

Dans cette condition, on assumerait que l'adsorption du gaz par la vase est un processus de surface hétérogène plutôt qu'un processus homogène.

e. Modèle de Freundlich

L'équation qui représente le modèle de Freundlich est la suivante [81]:

$$V = K_F P^{1/n} \quad (V.3)$$

V: quantité adsorbée à l'équilibre ;

P: pression à l'équilibre ;

K_F : constante tenant compte de la capacité d'adsorption ;

$1/n$: constante tenant compte de l'intensité d'adsorption.

La linéarisation de ce modèle nécessite le tracé de la courbe: $\ln(V) = f(\ln P)$. Les paramètres de linéarisation sont montrés dans le tableau (V.5).

Tableau V.5. Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.

Equation d'isotherme	K_F (mmHg ⁻¹)	n	R ²	Erm %
Y=0,704 x - 1,609	0,024	1,42	0,999	2,8

Le modèle de Freundlich permet d'avoir une bonne représentation des isothermes expérimentales, car l'erreur relative moyenne est égale à 2,8 % et le coefficient de détermination est proche de l'unité. Une comparaison entre les isothermes expérimentales et théoriques, des deux modèles de Langmuir et Freundlich, est représentée sur la figure V.6.

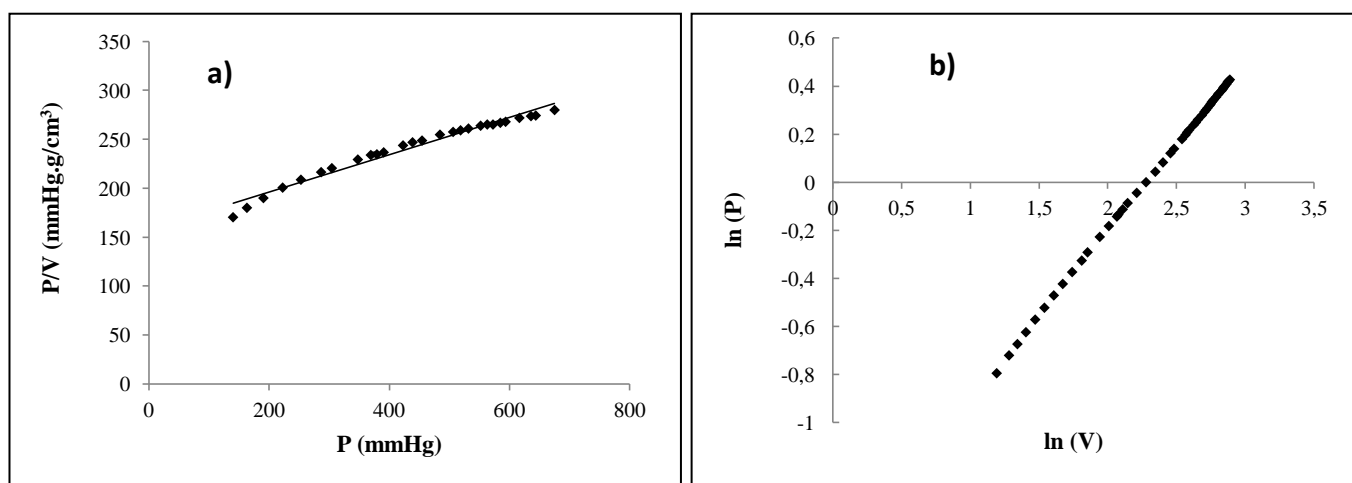


Figure V.6. Isotherme d'adsorption de CO₂ par la vase décrit par: a) Langmuir b) Freundlich.

D'après cette figure, on constate que l'affinement des données expérimentales est mieux représenté par le modèle de Freundlich que Langmuir. La représentativité de ce modèle pour notre matériau pourrait s'expliquer par le fait que la surface de solide soit hétérogène,

donc il ya une adsorption multicouche avec interactions entre les molécules adsorbées. Dans des travaux antérieurs, le modèle de Freundlich décrit bien les données expérimentales d'adsorption de dioxyde de carbone par le charbon actif [9] et zéolithe [82].

f. Modèle de Hill de Boer

Hill de Boer ont proposé une équation pour l'isotherme qui tient compte des interactions et la mobilité de la phase adsorbée. L'équation de ce modèle est la suivante [10,83] :

$$K_1 p = \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \exp \left[\frac{\theta}{1-\theta} - \frac{K_2}{RT} \theta \right] \quad (\text{V.4})$$

Certains chercheurs ont rapporté une gamme appréciable d'ajustement de l'équation (V.4). Généralement, elle ne soit pas applicable lorsque le taux de recouvrement θ est supérieur à 0,5 [84]. La forme linéaire de cette équation est :

$$y = \frac{\theta}{1-\theta} + \ln \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) - \ln p = \frac{K_2}{RT} \theta + \ln K_1 \quad (\text{V.5})$$

Sachant que K_1 et K_2 (constante énergétique) sont des constantes qui représentent l'interaction adsorbat-adsorbant et adsorbat-adsorbat, respectivement. Une valeur positive de K_2 signifie qu'il ya une attraction entre les molécules adsorbées, et une valeur négative indique qu'il ya une répulsion entre les molécules adsorbées.

Le tracé de y en fonction de taux de recouverement θ , représenté dans la figure (V.7), nous permet de calculer les constantes K_1 et K_2 .

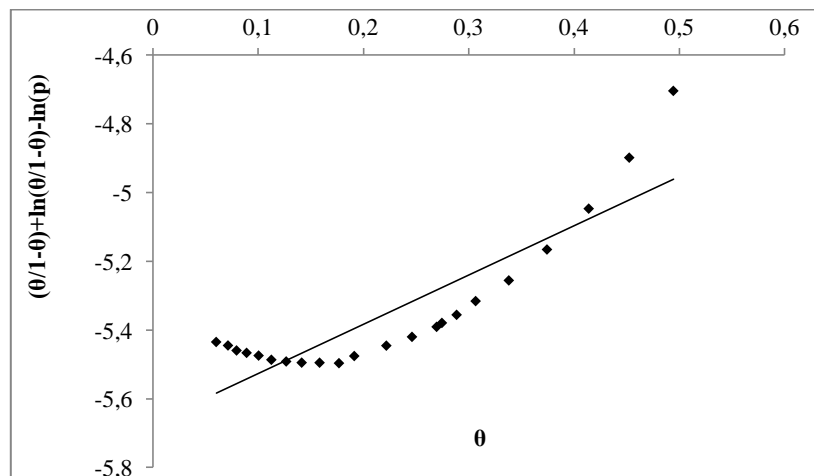


Figure V.7. Isotherme d'adsorption de CO₂ par la vase décrit par Hill de Boer.

On constate, d'après cette figure, que l'allure obtenu est sous forme d'une courbe dont les données expérimentales s'éloignent de la linéarité. Ce modèle ne décrit pas nos données expérimentales. Les paramètres de linéarisation de l'équation (V.5) sont regroupés dans le tableau (V.6).

Tableau V.6. Paramètres de linéarisation du modèle de Hill de Boer.

Equation d'isotherme	K_1	K_2 (cal/mol)	R^2	Erm %
$Y=1,436 x-5,670$	0,0034	838	0,769	13,1

Le coefficient de détermination R^2 est faible et l'erreur relative moyenne est supérieur à 10% ce qui veut dire que le modèle de Hill de Boer ne représente pas nos données expérimentales. La mauvaise représentativité de ce modèle, peut-être dû aux hypothèses décrites : la mobilité de la phase adsorbée et les interactions adsorbat-adsorbant semblent être absentes dans l'adsorption de CO_2 par la vase, surtout à des basses valeurs de taux de recouvrement.

g. Modèle de Sips

L'équation de Sips est la combinaison entre le modèle de Freundlich et Langmuir. Ce dernier suppose que chaque molécule peut occuper n sites actifs (voisins). Cette isotherme est valable pour une adsorption localisée sans interaction adsorbat-adsorbat [32,85]. L'équation de ce modèle peut être présentée sous la forme suivante :

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{AP^{1/n}}{1 + AP^{1/n}} \quad (V.6)$$

La constante A est attribuée à l'affinité de l'adsorbat pour le support solide [20,54]. Plus cette valeur est importante, plus les interactions adsorbat-adsorbant sont fortes. En conséquence, ce paramètre est proportionnel à l'énergie d'adsorption.

La constante n, quant à elle, peut être considéré comme un paramètre caractérisant l'hétérogénéité énergétique du système [50]. Le paramètre n, est généralement supérieur à l'unité, et plus sa valeur est grande, plus le système est hétérogène. La forme linéaire de l'équation (V.6) est :

$$\log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \log A + \frac{1}{n} \log P \quad (V.7)$$

La figure (V.8) présente l'isotherme d'adsorption de dioxyde de carbone par la vase, la variation de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative à partir des données expérimentales de l'équation de Sips.

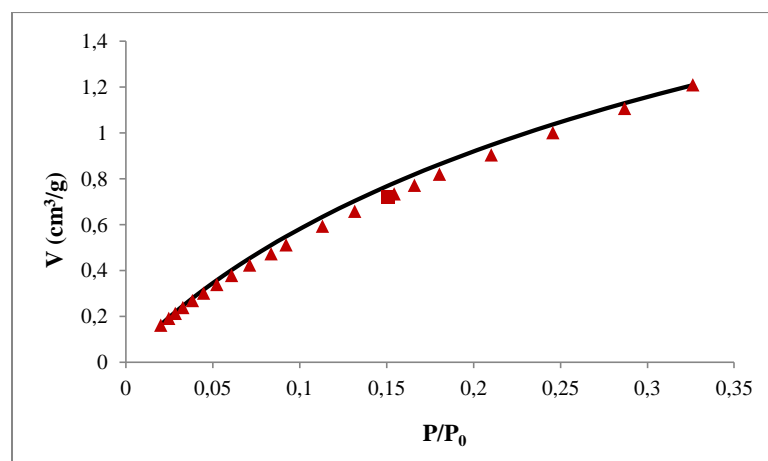


Figure V.8. Isothermes d'adsorption du dioxyde de carbone sur la vase: données expérimentales (triangle rouge) et le modèle de Sips (trait plein).

L'affinement des points expérimentaux de l'isotherme de Sips, a donné une courbe croissante qui se répartit en deux parties linéaires. Nous avons choisi les premiers points à des faibles valeurs de pression relative, selon l'hypothèse de ce modèle, pour calculer les paramètres de linéarisation de cette équation. La quantité de CO₂ adsorbée à saturation (V_m), l'affinité (A) et le paramètre d'hétérogénéité énergétique du système (n) sont regroupés dans le tableau (V.7).

Tableau V.7. Paramètres de linéarisation du modèle de Sips.

Equation d'isotherme	A (mmHg ⁻¹)	n	V_m (cm ³ /g)	R^2	Erm %
$Y=0,9 x^{-2,283}$	0,0052	1,11	2,81	0,998	0,18

D'après ce tableau, on constate que le coefficient de régression R^2 est proche de l'unité et l'erreur relative moyenne est très faible, donc on conclue que le modèle de Sips fournit une description très satisfaisante pour l'adsorption de CO₂ par la vase. Le facteur n est supérieur à l'unité ce qui implique que la vase possède une surface hétérogène. Le processus d'adsorption de dioxyde de carbone par la vase est caractérisé par des faibles interactions adsorbant-adsorbat, due à la faible valeur d'affinité. La valeur de la capacité maximale adsorbée théorique est égale à 2,81 cm³/g, elle est proche de celle trouvée expérimentalement

(2,68 cm³/g). On peut conclure que le modèle de Sips, appliqué aux isothermes d'adsorption du CO₂, est en bon accord avec les points expérimentaux, dans l'intervalle de pression relative variant entre 0,02 et 0,35. Une bonne concordance entre les données expérimentales et théoriques du modèle de Sips ont été également trouvées, pour la capture de CO₂ dans le cas des zéolithes Cr(x)X, Ni(x)X [54], Zn(x)X, Cu(x)X [86], NaY [87] et zéolithe naturelle [88].

V.5.4. Aire spécifique

Pour déterminer la surface spécifique, il est nécessaire de définir la capacité de la monocouche. Cette capacité est la quantité de gaz (adsorbat) nécessaire pour couvrir le solide (adsorbant) d'une monocouche complète. Elle sera déterminée par le modèle de Langmuir et celui de BET. L'aire spécifique est déterminée par la formule suivante :

$$S = \frac{V_m \sigma N}{V_0 m} \quad (\text{V.8})$$

Avec :

S: aire spécifique (m²/g) ;

V_m: volume de la monocouche (cm³ TPN/g) ;

σ: la surface occupée par une molécule (Å²), égale 0,17 nm pour le CO₂ ;

N : nombre d'Avogadro (6,023 10²³ molécules/mole) ;

V₀ : volume molaire (22400 cm³/mole) ;

m : masse d'échantillon (0,4497 g).

➤ Selon le modèle de Brunauer Emmet et Teller (BET)

Portant le nom de ses auteurs, Brunauer, Emmett et Teller, cette théorie, datant de 1938 [89], est une extension de la théorie de Langmuir appliquée à une adsorption multicouche. Elle est représentée par l'équation suivante:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1) \cdot P}{V_m \cdot C \cdot P_0} \quad (\text{V.9})$$

V : quantité adsorbée (cm³/g) ;

V_m : quantité nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une monocouche moléculaire (cm³/g) ;

C : constante BET liée à l'énergie d'adsorption de la première couche.

L'aire spécifique d'un adsorbant est calculée à l'aide de l'équation proposée par Brunauer Emmet et Teller (BET). On applique cette formule en traçant P/V(P₀-P) en fonction de P/P₀ (dans un domaine de 0,05 < P/P₀ < 0,35) [20]. On obtient une droite dont la pente est

désignée par A et l'intersection avec l'axe des ordonnées par B. L'aire spécifique est obtenue par la formule ci-dessous:

$$S = \frac{0,2687\sigma}{m(A + B)} \quad (V.10)$$

Les paramètres de linéarisation d'équation de BET sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau V.8. Paramètres de linéarisation de l'équation de BET.

Equation	$V_m(\text{cm}^3)$	C	R^2
$Y=0,846x+0,122$	1,033	7,93	0,999

➤ **Selon le modèle de Langmuir**

Pour calculer l'aire spécifique d'après Langmuir, on détermine en premier lieu le volume de la monocouche en appliquant la formule de Langmuir (V.2) cité auparavant. Par la suite, on remplace la valeur de volume dans l'équation (V.8) pour calculer l'aire spécifique. Les résultats obtenus par les deux méthodes sont représentés dans le tableau V.9.

Tableau V.9. Aire spécifique selon les méthodes de Langmuir et de BET.

Echantillon	S (Langmuir) (m^2/g)	S (BET) (m^2/g)
Vase	17,23 m^2/g	10,50

La surface spécifique de la vase déterminé par la méthode de Langmuir est supérieure à celle calculée par la méthode de BET. Dans tous les cas, ces deux valeurs sont inférieures à ceux calculé par l'adsorption d'azote. En générale, on ne peut pas faire une comparaison entre les valeurs de volume et la surface totale déterminée par adsorption d'azote et le dioxyde de carbone pour les raisons suivantes :

- les conditions opératoires d'expériences sont différentes, l'adsorption d'azote se fait sous une température très basse à $-196\text{ }^\circ\text{C}$ et le dioxyde de carbone à la température ambiante ;
- le diamètre cinétique (moléculaire) des deux adsorbats est différent, il est égal à 0,33 nm pour le CO_2 et 0,315 nm pour le N_2 .
- l'adsorption de CO_2 aux pressions sous-atmosphériques est une technique complémentaire utile pour la caractérisation des micropores très étroits. A des pressions plus élevées, ce processus sera identique à celui de N_2 , c'est-à-dire on trouve les mêmes résultats.

-Il y a une hypothèse qui dit que l'anhydride carbonique à 195K devrait donner la même valeur de surface spécifique déterminé par l'azote à 77 K [90].

Par conséquent, l'adsorption de CO₂ est toujours utilisée pour la caractérisation de la texture des matériaux poreux comme une méthode complémentaire à celle d'adsorption d'azote [91].

V.5.5. Volume microporeux

L'exploitation d'isotherme d'adsorption de dioxyde de carbone permet d'évaluer la texture poreuse de l'adsorbant. Contrairement au diazote, le dioxyde de carbone, caractérisé par une forte pression de vapeur saturante et une faible surface d'encombrement, permet la quantification de la microporosité.

Le volume microporeux de notre adsorbant est estimé par deux méthodes différentes à titre de comparaison, la méthode de Dubinin-Raduskevich (DR) et la méthode t. Ces méthodes supposent que le mécanisme d'adsorption dans des pores de petites tailles correspond à un remplissage semblable à une condensation capillaire plutôt qu'à un recouvrement couche par couche d'un film sur la surface des pores.

a. Méthode de Dubinin–Radushkevich (DR)

La méthode de Dubinin-Raduskevich [92] est basée sur la théorie de potentielle de Polanyi d'adsorption [93]. Cette équation nous permet, après linéarisation, de déterminer le volume microporeux et l'énergie caractéristique de solide. L'équation de ce modèle est la suivante :

$$V = V_0 \exp \left[- \left(\frac{RT}{\beta E} \right)^2 \ln^2 \left(\frac{P_0}{P} \right) \right] \quad (\text{V.11})$$

La linéarisation de cette équation donne :

$$\ln V = \ln V_0 - \left(\frac{RT}{\beta E} \right)^2 \ln^2 \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (\text{V.12})$$

où

V : volume de dioxyde de carbone adsorbé (cm³.g⁻¹)

V₀ : volume microporeux total (cm³.g⁻¹).

E : énergie caractéristique des interactions adsorbat- surface.

β : coefficient d'affinité lié à l'adsorbant (égale à 0,35 dans le cas de CO₂).

R : constante des gaz parfaits

Les valeurs de la pression relative P/P_0 sont comprises dans le domaine linéaire de l'isotherme, soit 0,006 et 0,04. En traçant la droite définie par :

$$\ln(V) = f(\ln^2(P_0/P))$$

Le volume microporeux total V_0 peut être déterminé par extrapolation de la droite à zéro. Le volume mésoporeux, quant à lui, est obtenu par la différence entre le volume poreux totale V_T (à $P/P_0 = 0,98$) et V_0 . Le tracé de l'équation linéaire de DR est représenté par la figure V.8.

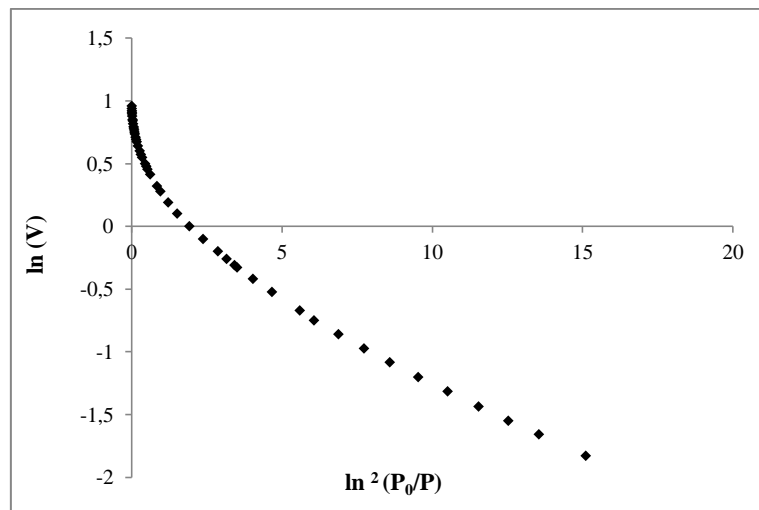


Figure V.8. Représentation de l'équation de Dubinin–Radushkevich de l'isotherme d'adsorption de CO_2 par la vase.

La représentation graphique de l'équation de DR est une courbe descendante par rapport à la diminution de la pression. Une telle allure peut aisément être attribuée à la formation de multicouches et à la condensation capillaire dans les mésopores. On peut noter également que la partie linéaire de la courbe se prolonge dans une très large gamme des pressions relatives. Dans cette région le processus n'est vraisemblablement pas dû au remplissage des micropores mais plutôt à l'adsorption sur la surface externe et sur quelques mésopores. Les paramètres de linéarisation sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau V.10. Paramètres de linéarisation de l'équation de DR.

Equation d'isotherme	$V_0(\text{cm}^3/\text{g})$	E (kJ/mol)	R^2	Erm %
$Y = -0,112 x - 0,133$	0,875	20,9	0,999	0,6

On constate que le modèle de DR décrit bien nos données expérimentales, car le coefficient de régression est proche de l'unité et l'erreur relative moyenne est très faible. L'énergie caractéristique E est égale à 20,9 kJ/mol, cette valeur indique que l'adsorption est de nature physique car l'énergie de physisorption varie entre 10 et 50 kJ/mole [30]. L'adsorption de CO₂ par la vase fait intervenir des interactions et des liaisons entre les atomes de nature physique.

On note que le volume mésoporeux trouvé est égal à 1,795 cm³/g, correspond presque au double du volume microporeux.

Des résultats similaires étaient rapportés par adsorption de CO₂ par le charbon d'Argonne [94]. D'autres ont trouvé des valeurs inférieures à notre valeur, tels que le charbon et la zéolithe H-ZSM-5, ou E égale respectivement, 7-9 kJ/mole [30] et 12,26 kJ/mole [55].

b. Méthode t (t-plot)

Cette méthode, développée par De-Boer [95], nous permet de déterminer le volume microporeux ainsi que la surface externe des solides. Afin d'appliquer cette méthode pour l'étude de la microporosité, le choix de la bonne courbe est de majeure importance. Nous admettons que l'état de l'adsorbat est liquide afin de faciliter les calculs. On considère qu'une molécule de CO₂ occupe une superficie $\sigma = 17\text{\AA}^2$ à 295 K et une densité à l'état liquide égale $\rho = 0,7711 \text{ cm}^3/\text{g}$ [96]. L'épaisseur moyenne t des couches adsorbées est donnée par l'équation :

$$t_{CO_2} = 5,6 \frac{N}{N_m} \quad (\text{V.13})$$

où,

N : la quantité adsorbée en mol/g ;

N_m : est la quantité (exprimé en mol/g) nécessaire pour former une monocouche (déterminé par la méthode de BET).

La variation de t en fonction de P/P₀ est donnée par la relation suivante [55] :

$$\frac{N}{N_m} = 1,565 \left[-\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \right]^{-0,518} \quad \text{Lorsque } P/P_0 > 0,04 \quad (\text{V.14})$$

En remplaçant l'équation (V.14) dans (V.13) on trouve que :

$$t_{CO_2} = 8,764 \left[-\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \right]^{-0,518} \quad (V.15)$$

A partir de cette relation, on calcule les valeurs de t , puis on trace V (cm^3/g) en fonction de t (Å°). La pente de la droite représente la surface externe et l'ordonnée à l'origine donne le volume microporeux. La variation de volume adsorbée en fonction de l'épaisseur moyenne de la couche adsorbée est représentée par la figure (V.9).

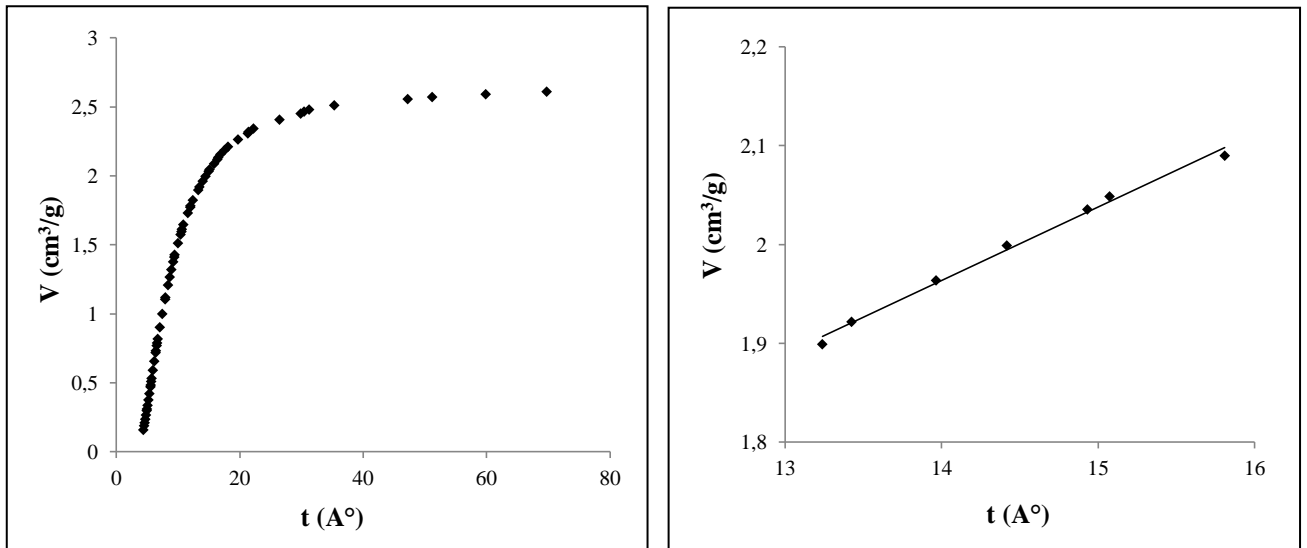


Figure V.9. Variation du volume de CO_2 adsorbé en fonction de l'épaisseur moyenne de la couche des molécules adsorbées.

La variation de volume de gaz CO_2 adsorbé en fonction de l'épaisseur moyenne de la couche adsorbée est sous forme d'une courbe croissante. L'ordonnée à l'origine et la pente sont déterminés à partir de la partie linéaire de la courbe- t , où t est compris entre 13,2 et 15,8 Å . Ces paramètres sont représentés dans le tableau (V.11).

Tableau V.11. Paramètres de linéarisation de l'équation t -méthode.

Equation d'isotherme	$V_0(\text{cm}^3/\text{g})$	$S_{\text{ext}}(\text{m}^2/\text{g})$	R^2
$Y = 0,074x + 0,92$	0,920	0,074	0,993

On remarque que le volume microporeux calculé par la méthode t est égale à 0,92 cm^3/g , cette valeur est proche de celle obtenue par la méthode DR et qui vaut 0,875 cm^3/g . La surface externe (0,074 m^2/g) semble très faible par rapport à la surface spécifique totale.

V.5.6. Cinétique de transfert de matière

a. Introduction

Pour comprendre la cinétique d'adsorption, il est nécessaire de se pencher sur les mécanismes de transfert de matière de la phase gazeuse vers la phase solide. La compréhension de ces mécanismes est très importante lors de la synthèse de nouveaux adsorbants favorisant la cinétique la plus rapide possible [97].

La cinétique de transfert de matière dans un milieu poreux fait intervenir 3 étapes principales placées en série. La première correspond au transfert externe au grain. Elle implique la diffusion des molécules d'adsorbat, à travers la couche limite externe, de la phase gazeuse vers la surface de l'adsorbant. Au cours de la deuxième étape, dite étape de transfert de matière interne, les molécules diffusent dans les macropores et les micropores. Enfin, la troisième étape caractérise la formation d'une liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant. La cinétique de transfert de matière est limitée par la plus lente de ces 3 étapes, dite étape limitante [32].

Généralement, la dernière étape est très rapide en comparaison avec les deux autres externe et interne. Par conséquent, la plupart des modèles rencontrés ne prennent en compte que la résistance au transfert externe (1) et interne (2). La résistance au transfert de masse externe est souvent négligée quand il s'agit de système gaz-solide où les solides sont poreux. Ainsi, l'étude de la cinétique d'adsorption se réduit à l'étude du transport interne dans un milieu poreux [97].

b. Mécanisme de diffusion

Nous ne développerons ci-après que la loi de diffusion de Fick qui peut décrire les phénomènes de sorption de gaz dans les conditions de pression et température de notre travail. Les équations régissant le processus de diffusion ont été établies par Fick en 1855. Elles sont analogues aux équations décrivant les transferts de chaleur ou de quantité de mouvement. Le flux diffusif (mouvement lent) dans les micropores est le suivant [30]:

$$Q = D * S * \frac{\partial C}{\partial l} \quad (V.16)$$

Avec Q le flux diffusif dans les micropores (mol.s^{-1}), D le coefficient de diffusion d'un gaz en milieu poreux (à la T° ambiante $D_{\text{CO}_2} = 10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ [98]), S est la section transversale (m^2), C est la concentration en gaz (mol.m^{-3}), l est la distance (m).

Au niveau microscopique, le coefficient de diffusion D peut être estimé à partir des données de cinétique de sorption. Cette dernière caractérise la vitesse avec laquelle les molécules de ce gaz sont aptes à atteindre leurs sites de sorption. Cette grandeur est donc en lien direct avec la notion de « temps d'équilibre » qui décrit la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre de la réaction. Des modèles basés sur la structure de l'adsorbant permettent d'estimer la diffusion du gaz dans les micropores comme, le modèle unipore (pore homogène de même rayon) ou le modèle bi disperse ou bipore (deux types de pores aux rayons différents). Dans cette étude, supposant que les pores de la vase sont homogènes donc, l'application du modèle unipore est plus judicieuse.

c. Modèle de diffusion unipore

Le modèle unipore a été développé par Crank (1975) [99]. L'approche conventionnelle pour modéliser la diffusion de gaz dans un solide poreux est l'utilisation du modèle unipore. Ce modèle prend en compte une concentration en gaz constante dans tout le processus de sorption. Il implique une diffusion dans des particules sphériques homogènes qui est régie par la seconde loi de Fick [99,100] :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \quad (\text{V.17})$$

Avec r le rayon des particules de l'adsorbant (m), C est la concentration de gaz adsorbé (mol/m^3), D est le coefficient de diffusion (m^2/s) et t le temps (s).

Plusieurs travaux ont utilisé le modèle unipore pour ajuster les données cinétiques d'adsorption de gaz sur le charbon [101, 102]. Dans l'approche expérimentale utilisée dans cette étude, la concentration en gaz n'est pas constante au cours du temps dû à l'adsorption du CO_2 par la vase. La variation de la quantité de gaz adsorbée avec le temps est donnée par la relation générale suivante [30] :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 6 \sqrt{\frac{D_e t^n}{\pi}} \quad (\text{V.18})$$

Où M_t est la masse (g) de gaz adsorbé au temps t (s), M_∞ est la masse totale de gaz adsorbé(g) et D_e est la diffusivité efficace (s^{-1}). Dans le cas n égal à 0,5, la relation (V.18) devienne :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 6\sqrt{\frac{D_e t}{\pi}} \quad (V.19)$$

Ce cas représente la diffusion fickienne, où la diffusion est lente. La diffusivité efficace D_e (s^{-1}) est liée au coefficient de diffusion D , selon Smith et Williams (1984) par [102]:

$$D_e = \frac{D}{r_0^2} \quad (V.20)$$

Où r_0 est le rayon moyen des particules (m), normalement ce terme devrait être remplacé par la distance de diffusion dans le solide mais celle-ci est difficilement mesurable [103]. Pour déterminer le paramètre de diffusion efficace D_e , il suffit de tracer la fraction de gaz adsorbée utilisant la relation (V.19) en fonction de la racine carrée du temps.

d. Calcul des paramètres de diffusion

Les paramètres de diffusion sont calculés en appliquant le modèle unipore, d'après la littérature ce modèle est le plus utilisé.

Pour des valeurs très faibles de t , le tracé de M_t/M_∞ en fonction de t (figure V.10), nous permet de calculer le coefficient de diffusion D_e à partir de la pente de la droite (on prend seulement la partie linéaire).

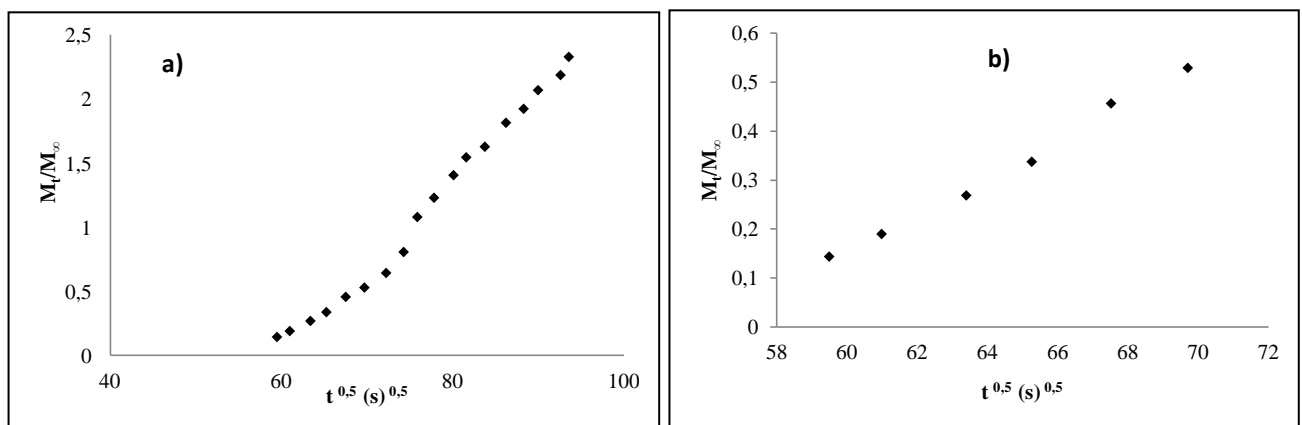


Figure V.10. Cinétique d'adsorption de CO₂ par la vase : a) jusqu'au temps d'équilibre, b) pendant de petites périodes de temps $M_t/M_\infty < 0,5$ (partie linéaire).

D'après cette figure, on constate que le taux de recouvrement varie légèrement avec le temps. L'équilibre a été établi après deux heures trente minute de contact entre le gaz et la vase à la température ambiante et à pression atmosphérique. Cette durée reste faible à celle trouvé lors d'adsorption de CO₂ par le charbon, l'équilibre est atteint à 40 h (0,1 MPa) et 15 h (5 MPa) à la température ambiante [30]. L'équilibre dépend de la pression, il diminue lorsque celle-ci augmente.

Sachant que le diamètre moyen des pores de la vase est 1,93nm (cité dans le chapitre II) et le diamètre moléculaire de gaz CO₂ est 0,33 nm [104], il est clair que le diamètre cinétique des molécules de gaz est très faible par rapport au diamètre des pores. Ce qui permet aux molécules de CO₂ à se diffuser facilement au sein du matériau. Donc, la cinétique d'adsorption suit la loi de Fick.

Dans un domaine de temps où $M_t/M_\infty < 0,5$, l'allure de la courbe est sous forme d'une droite, le coefficient de diffusion efficace est calculée à partir de la pente de cette droite. Les résultats sont regroupés dans le tableau (V.12), sachant que le rayon d'une particule de la vase est égal à $37,5 \cdot 10^{-6}$ m.

Tableau V.12. Paramètres de diffusion de CO₂ sur la vase à T° ambiante.

Temps d'équilibre	Pression d'équilibre	$D_e (10^{-4} s^{-1})$	$D (10^{-12} m^2 s^{-1})$
2 h 26 min	1 atm	1,26	0,18

D'après ce tableau, on constate que le coefficient de diffusion efficace d'adsorption de CO₂ à la pression atmosphérique est de l'ordre de $1,26 \cdot 10^{-4} s^{-1}$.

Appliquant le modèle unipore, les diffusivités efficaces ont été estimées entre 10^{-3} et $10^{-4} \cdot s^{-1}$ pour l'adsorption de CO₂ sur le charbon sec à une gamme de pression de 0,3 à 0,6 MPa[30,100]. Nous avons trouvé que le coefficient D est de l'ordre de $0,18 \cdot 10^{-12} m^2 s^{-1}$. Cette valeur est inférieure à celle obtenu dans l'étude d'adsorption de CO₂ par le charbon, ils l'ont estimé entre $0,54-1,9 \cdot 10^{-12} m^2 s^{-1}$ sous pression variant entre 0,1-5 MPa. On constate que le coefficient de diffusion D, accroître avec l'augmentation de la pression [30].

Dans une étude récente, les auteurs ont mis une hypothèse concernant la vitesse de diffusion; ils ont estimés que les coefficients entre 10^{-8} et $10^{-10} m^2 s^{-1}$, le processus est rapide, et entre 10^{-9} et $10^{-12} m^2 \cdot s^{-1}$, le processus est lent. Notre faible coefficient de diffusion serait conformée à un procédé lent de diffusion de CO₂ dans la vase [105].

Dans ce cas, l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion estimé pour la granulométrie 75 μm soit $0,18 \cdot 10^{-12} m^2 s^{-1}$. Cette estimation est importante pour évaluer les

potentialités de stockage du CO₂ dans les roches minérales et pour le modéliser à grande échelle. Cette faible valeur de coefficient de diffusion de gaz dans la vase laisse présager que, l'équilibre ne sera atteint qu'au bout de temps relativement longs, notamment dans le cas de pression de CO₂ inférieur à la pression atmosphérique [30].

En faisant l'hypothèse que la diffusion est strictement fickienne, il est possible d'estimer un temps de diffusion de CO₂ dans du charbon ne comprenant aucune fracture (pas d'écoulement). Pour une sphère de charbon de 1 m de diamètre et une valeur de diffusion de 10⁻¹² m² s⁻¹, le temps mis par le gaz pour traverser cette sphère de charbon est d'environ de 10¹¹ s, c'est-à-dire environ 5000 ans. Cette évaluation est à prendre avec précaution car elle ne prend pas en compte les écoulements dans des fractures de longueur supérieure au centimètre (diamètre maximal de l'échantillon étudié) [30]. Ces fractures peuvent être naturelles ou créées par des techniques de fracturation en souterrain.

Par analogie, si on évalue le temps de stockage de CO₂ dans la vase après leur récupération, en respectant les mêmes hypothèses. Pour une sphère de vase de 10 cm de diamètre et une valeur de D égal à 10⁻¹² m² s⁻¹, le temps mis par le gaz pour parcourir cette distance est d'environ 10¹⁰ s, c'est-à-dire 500 ans. Cette durée est très importante pour le stockage de CO₂ dans la vase, mais ce calcul est approximative, il nous donne une idée sur la possibilité d'utiliser la vase comme un gisement de séquestration de CO₂. A grande échelle, il faut prendre en compte plusieurs paramètres surtout la pression, la température, les propriétés physico-chimique de matériaux tel que la perméabilité, la taille des grains,...

V.5.7. Energie de Gibbs

Si on assume que la phase gazeuse est idéale, alors la variation de l'énergie libre de Gibbs est donnée comme suit [106] :

$$\Delta G = RT \ln(P/P_0) \quad (\text{V.21})$$

La variation de l'énergie libre ΔG en fonction de la quantité adsorbée à la température 295 K est montré dans la figure (V.11).

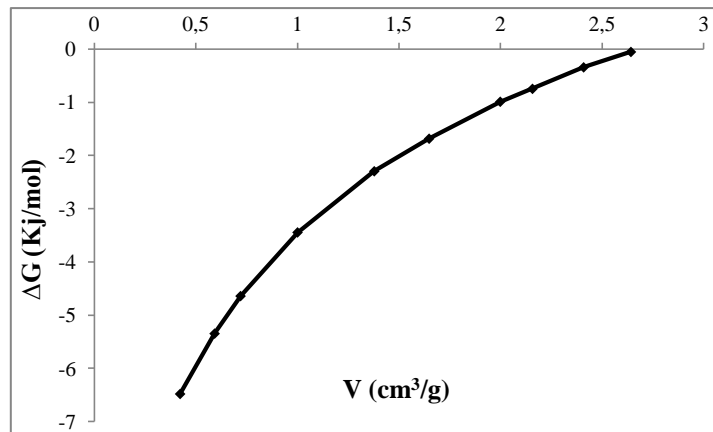


Figure V.11. Variation de l'énergie libre d'adsorption de CO₂ à 295 K.

L'énergie de Gibbs paraît comme une fonction décroissante de la quantité adsorbée ou du taux de recouvrement. L'enthalpie libre d'adsorption est négative cela signifie que l'adsorption de dioxyde de carbone sur la vase est un phénomène thermodynamiquement spontané. L'énergie d'adsorption diminue de 6,47 à 2,29 kJ/mol, avec l'augmentation de la quantité adsorbée, ceci peut être dû à l'hétérogénéité de la surface. Une fois que les sites actifs sont saturés, une autre étape (partie linéaire) a été observée à environ 2,29 kJ/mole correspondent au remplissage des micropores restants. Enfin, la diminution de la chaleur à 0,04 kJ/mole indique l'accomplissement du micropore remplis.

V.6. CONCLUSION

L'étude d'adsorption de dioxyde de carbone par la vase a révélé que la quantité de gaz retenu est appréciable à la température ambiante et à la pression atmosphérique. Plusieurs modèles ont été appliqués pour décrire les isothermes d'adsorption, tels que Langmuir, Freundlich, Hill de Boer et Sips. Nous avons trouvé que le modèle de Sips décrit convenablement nos résultats expérimentaux.

La surface spécifique de la vase a été déterminée par les modèles, Langmuir et BET dont S égale, respectivement à 17,23 et 10,5 m²/g. Le diamètre des pores de la vase a été trouvé inférieur à 2 nm, ce qui indique que la vase est un matériau microporeux. Le volume microporeux a été évalué par deux méthodes différentes à savoir : D-R et Méthode-t, les valeurs mesurées étaient très proches de l'ordre 0,9 cm³/g.

Afin de comprendre le mécanisme de diffusion de CO₂ dans l'adsorbant, le modèle unipore a été appliqué. Les paramètres estimés de diffusion, à savoir le coefficient de

diffusion et la diffusivité effective, vaut respectivement $0,18 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ et $1,26 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, c'est-à-dire que le processus de diffusion de gaz carbonique dans la vase est lent.

Selon la composition de l'adsorbant constitué par les carbonates et le caractère acide de l'adsorbat, on déduit que l'adsorption de gaz carbonique se fait préférentiellement sur les sites de l'oxyde de calcium (CaO) que sur la fraction argileuse. L'étude thermodynamique a révélé que la récupération de CO₂ par la vase est un processus spontané.

On conclut que la capture de dioxyde de carbone par adsorption en utilisant la vase, semble un moyen efficace et une solution très importante pour la réduction des concentrations de ce gaz dans l'atmosphère.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. C. Abanades, E. S. Rubin, E. J. Anthony, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43(2004) 3462.
- [2] R. Idem, M. Wilson, A. Chakma, A. Veawab, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45(2006) 2414.
- [3] M. S. Jassim, G. T. Rochelle, 2006. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45(8) 2465.
- [4] A. Yamasaki *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 36(2003) 361.
- [5] Z. K. Xu, C. Dannenberg, J. Springer, S. Banerjee, *J. Memb. Sci.* 205 (2002) 23.
- [6] P.T. Nguyen, *Contacteurs à membranes denses pour les procédés d'absorption gaz-liquide intensifiés. Application à la capture du CO₂ en postcombustion*, Thèse doctorat, Nancy-Université, 2011.
- [7] C. E. Powell, G. G. Qiao, *J. Memb. Sci.*, 279 (2006) 1-49.
- [8] C. Stewart, M. Hessami, *Energy Conversion and Management*, 46 (2005) 403.
- [9] B. Guo, L. Chang', K. Xiel, *Journal of Natural Gas Chemistry* 15(2006)223.
- [10] S. Choi, J.H. Drese, C.W. Jones, *Chem. Sus. Chem.* 2 (2009) 796.
- [11] A. Sayari, Y. Belmabkhout, R. Serna-Guerrero, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 760.
- [12] M.G. Plaza, S. García, F. Rubiera, J.J. Pis, *Chem. Eng. J.* 163(2010) 41.
- [13] D. Tondeur, *Capture par adsorption de CO₂ dans des gaz de centrales thermiques et leur injection en puits de pétrole. RAPPORT Programme Energie du CNRS, Thème 10 Combustion et Capture du CO₂, Période 2002-2004.*
- [14] G. Calleja, J. Pau, J. A. Calles, *J. Chem. Eng.* 43 (1998) 994.
- [15] J. Dunne, A. L. Myers, *Chem. Eng. Sci.* 49 (1994) 2941.
- [16] J. A. Dunne, M. Rao, S. Sircar, R. J. Gorte, A. L. Myers, *Langmuir* 12 (1996) 5896.
- [17] P. J.E. Harlick, F. H. Tezel, *Micropor. Mesopor. Mat.* 76 (2004) 71.
- [18] H. Y. Huang, R. T. Yang, D. Chinn, C. L. Munson, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42(2003)2427.

- [19] C. Song, *Catalysis Today*, 115 (2006) 2.
- [20] C. MveMfoumou, Piégeage du dioxyde de carbone sur solides à base de zéolithe faujasite X : adsorption seul, en mélange binaire et/ou en présence d'eau ; étude en thermo-désorption, Thèse doctorat, Université de Poitiers, 2012.
- [21] Rapport de l'Académie des Sciences, le changement climatique, 16 octobre 2010.
- [22] W. Collins, R. Colman, J. Haywood, M. Manning et Ph. Mote, « *Réchauffement climatique, le temps des certitudes* », Pour la Science, n° 360, octobre 2007.
- [23] A. Cazenave, E. Berthier, « *La montée des océans : jusqu'où ?* », Pour la science, n° 388, février 2010.
- [24] Bilan des changements climatiques. Contribution des groupes de travail I, II et III au quatrième rapport d'évaluation du GIEC, Genève 2007.
- [25] A. Stark, Revue du ministère américain de l'énergie, n°378, 2012-12-17 ;
- [26] Air Liquide, 1976. Encyclopédie des gaz. Elsevier, Amsterdam.
- [27] D.R. Lide, CRC Handbook of chemistry and physics, 88thEd. CRC Press, 2007.
- [28] P.W. Atkins, Physical Chemistry, Oxford University Press, 1997.
- [29] P. Depovere, Chimie Générale, 3ed. De Boeck Université, 2006.
- [30] D. Charrière, Caractérisation de la sorption de gaz sur les charbons, Application au stockage géologique du dioxyde de carbone dans les veines de charbons, thèse doctorat, université de Toulouse, 2009
- [31] B. Metz, O. Davidson, H.D. Coninck, M. Loos, L. Meyer, Rapport spécial du GIEC, Piégeage et stockage du dioxyde de carbone, 2005.
- [32] N. Ettlili, Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en postcombustion, Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008.
- [33] D. Bonijoly, N. Audibert, I.C. Lauriol, C. Fouillac, Les nouvelles technologies de l'énergie, CLEFS CEA- N°50/51, Orléans, 2004-2005.
- [34] Rapport Environnement et Société Total, Le stockage et le captage géologique du CO₂, 2007.
- [35] G. Hubert, Réactivité expérimentale au CO₂ de roches d'une couverture argileuse et d'un réservoir carbonaté du bassin de Paris, Thèse Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Université Nancy, 2009.
- [36] C. Coelho, A. S. Oliveira, M. F. R. Pereira, J. Hazard. Mater. B 138 (2006) 343.
- [37] F. Brandani, D. M. Ruthven, Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 8339.
- [38] S. A. R. Muhammad, C. Li-Hua, Z. Lin, Renew. Sust. Energ. Rev. 15 (2011) 4002.

- [39] A. Sayari, Y. Belmabkhout, R. Serna-Guerrero, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 760.
- [40] Y. L. F. Abdullah, *J. Therm Anal Calorim* 97 (2009) 885.
- [41] Z. Yong, E. R. Alirio, *Energ. Convers. Manage.* 43 (2002) 1865.
- [42] E. L. G. Oliveira, C. A. Grande, E. R. Alirio, *Sep. Purif. Technol.* 62 (2008) 137.
- [43] L. Li, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, *Fuel* 108 (2013) 112.
- [44] J. I. Di Cosimo, V. K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, *J. Catal.* 178(1998) 499.
- [45] A. Liu, K. Nyavor, R. Ankumah, *J. Colloid Interf. Sci.* 284 (2005) 66.
- [46] G. N. Omid, Y. C. Xiao, K. Serge, *J. Membrane Sci.* 379 (2011) 468.
- [47] C. Chen, A. Wha-Seung, *Chem. Eng. J.* 166 (2011) 646.
- [48] H. Hammoudi, S. Bendenia, K. Marouf-Khelifa, R. Marouf, J. Schott, A. Khelifa, *Micropor. Mesopor. Mat.* 113 (2008) 343.
- [49] X. Xu, X. Zhao, L. Sun, X. Liu, *J. Nat. Gas Chem.* 17 (2008) 391.
- [50] A. Khelifa, H. Abdelkrim, D. Zoubir, B. Abdelkader, *Ann. Chim. Sci. Mat.* 26(2001) 55.
- [51] J. Zhang, R. Singh, P. A. Webley, *Micropor. Mesopor. Mat.* 111 (2008) 478.
- [52] A. Zúkal, C. O. Arean, M. R. Delgado, P. Nachtigall, A. Pulido, J. Mayerova, J. Cejka, *Micropor. Mesopor. Mat.* 146 (2011) 97.
- [53] M. Tagliabue, C. Rizzo, N. B. Onorati, E. F. Gambarotta, A. Carati, *Fuel*, 93 (2012) 238.
- [54] A. Khelifa, L. Benchehida, Z. Derriche, *J. Colloid and Interface Science* 278 (2004) 9.
- [55] R. Ghezini, M. Sassi, A. Bengueddach, *Micropor. Mesopor. Mat.* 113 (2008) 370.
- [56] R. Krishna, J.M.vanBaten, *Purif. Technol.* 87 (2012) 120.
- [57] A. Azzouz, E. Assaad, A.-V. Ursu, T. Sajin, D. Nistor, *App. Clay Sci.* 48 (2010) 133.
- [58] L.A.G. Aylmore, *Clays and Clay Minerals* 22 (1974) 175.
- [59] S. Lingaiah, K.N. Shivakumar, R. Sadler, M. Sharpe, *Comp. Sci. Tech.* 65 (2005) 2276.
- [60] M. Rodlert, C.J.G. Plummer, J. Månson, *Adv. Eng. Mat.* 6 (2004a) 715.
- [61] M. Rodlert, C.J.G. Plummer, J. Månson, *Journal of Rheology* 48 (2004b) 1049.
- [62] J.L. Soares, R.F. Moreira, H.J. José, C.A. Grande, *Separ. Sci. Techn.* 39 (2004) 1989.
- [63] J. Thomas, B.F. Bohor, *Clays and Clay Minerals*, 17 (1969) 205.
- [64] Z. Yong, A.E. Rodrigues, *Energy Conversion and Management* 43 (2002) 1865.
- [65] IUPAC, *Pure. Appl. Chem.* 57 (1995) 603.
- [66] S. Brunauer, *The adsorption of gas and vapours*. Clarendon Press, Oxford and Princeton University Press, 1945.
- [67] D. Bonnefant, M. Kharoune, P. Niquette, *Sci. Techno. Adv. Mater.* 9 (2008) 13007.
- [68] S. Samios, A. K. Stubos, G. K. Papadopoulos, N. K. Kanellopoulos, F. Rigas, *J. Colloid*

Interf. Sci. 224 (2000) 272.

[69] Y.Wang, Y. Zhou, C. Liu, Li Zhou, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 322 (2008) 14.

[70] M.B. Yue, L. B. Sun, Y. Cao, Z. J. Wang, Micropor. Mesopor. Mat. 114 (2008) 74.

[71] R. S. Pillai, S. A. Peter, R. V. Jasra, Micropor. Mesopor. Mat. 113 (2008) 268.

[72] W. Hao, E. Björkman, M. Lilliestråle, N. Hedin, Applied Energy 112 (2013) 526.

[73] Y. Ding, E. Alpay, Chemical Engineering Science, 55 (2002) 3461.

[74] C. Coelho, A. S. Oliveira, M. F. R. Pereira, J. Hazard. Mater. B 138 (2006) 343.

[75] J. C. Lavelley, Catal. today, 27 (1996) 377.

[76] E. L. G. Oliveira, C. A. Grande, E. R. Alirio, Sep. Purif. Technol. 62 (2008) 137.

[77] R. Barker, J. Appl. Chem. Biotechnol. 23, 24 (1973, 1974) 221.

[78] I. Langmuir, Journal of the American Chemical Society 40 (1918) 1361.

[79] J. Koresh, Journal of Colloid and Interface Science 88 (1982) 398.

[80] H. Freundlich, Colloid and Capillary Chemistry, Methuen and Co., London, 3rd. Ed. 1926.

[81] R. V. Siriwardane, M.S. Shen, and E. P. Fisher, Energy & Fuels, 17 (2003) 571.

[82] J. H. de Boer, The Dynamical Character of Adsorption, Oxford University Press, London, 1968.

[83] T. L. Hill, J. Chem. Phys. 14 (1946) 441.

[84] K.S.W Sing. In: Colloid Science 1, The Chemical Society, London, (1973) 30.

[85] R. Sips, J. Chem. Phys., 16 (1948) 490.

[86] A. Khelifa, Z. Derriche, A. Bengueddach, in: A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Vadrine, Stud. Surf. Sci. Catal., 135 (2001) 225.

[87] V.P. Shiralkar, S.B. Kulkarni, Zeolites 4 (1984) 329.

[88] A. ERTAN, Chemical Engineering, İzmir Institute of Technology, Turkey, 2004

[89] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. of American Chemical Society 60 (1938) 309.

[90] J. Thomas, B.F. Bohor, Clays and Clay Minerals 16 (1968) 83.

[91] D. Lozano-Castello, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, Carbon 42 (2004) 1231.

[92] M.M. Dubinin, L.V. Radushkevich, Zh. Fiz. Khim. 21 (1947) 1351.

[93] M. Polanyi, Verhandt. Deut. Phys. Ges. 16 (1914) 1012.

[94] A.L. Goodman, L.M. Campus, K.T. Schroeder, Energy Fuels 19 (2005) 471.

[95] J.H. De Boer, B.G. Linsen, T.J. Osinga, J. Catal. 4 (1964) 643.

[96] K. Raznjevic, Tables et diagrammes thermodynamiques, Ed. Eyrolles (1970) 558.

- [97] L. Robert, Opérations Unitaires, Technique de l'ingénieur, Opérations Unitaires, J2 730.
- [98] R.Vandeloise, Adsorption et désorption du méthane. Communication présentée aux journées d'information : "Recherche CEE (Luxembourg), 8-9 décembre, 1970.
- [99] J. Crank, The mathematics of diffusion. 2nd édition.Oxford University Press, 1975.
- [100] C.R. Clarkson, R.M. Bustin, Fuel 78 (1999) 1333.
- [101] C.R. Clarkson, R.M. Bustin, .Fuel 78 (1999b) 1345.
- [102] D.M. Smith, F.L. Williams, Fuel 63 (1984) 251.
- [103] S.P. Nandi, P.L. Walker, Fuel 54 (1975) 81.
- [104] J.J. Shieh, T.S. Chung, J. Polymer Science Part B: Polymer Physics 27 (1999) 2851.
- [105] P.G. Sevenster, Fuel 38 (1959) 403.
- [106] A. Khelifa, Z. Derriche, A. Bengueddach, Micropor.Mesopor. Mat. 32 (1999) 199.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour objectif l'étude de l'adsorption des polluants organiques et inorganiques en phase aqueuse et gazeuse. Les matériaux utilisés sont la vase d'origine du barrage de Chorfa (Sig, Mascara) et l'argile de Zahana.

La vase est une poudre fine de couleur jaunâtre, la fraction granulométrique utilisée était 75 μm . Elle est composée principalement de l'illite, de calcite et de quartz, suite à l'analyse par DRX. L'analyse de la composition chimique a montré que ce matériau contient essentiellement la silice, la chaux et l'alumine.

L'analyse thermique différentielle (ATD) a illustré l'existence d'un pic intense endothermique, qui débute vers 500°C et qui se termine à 1000°C, correspondant à la décarbonatation de la magnésite et de la calcite. L'ATG, a montré qu'il y a une perte de poids dû à l'évacuation de l'eau libre, de l'eau de constitution et au dégagement de CO₂.

La microscopie électronique à balayage (MEB) a montré que les grains de la vase ont une forme arrondis, se présentent sous forme d'un empilement et de superposition des feuillets ressemblants aux feuillets d'argile.

La surface spécifique de la vase déterminée par adsorption d'azote à 77 K (BET) est de 65,57 m²/g et le point de zéro de charge (PZC) égale à 7,83. Au-dessus de cette valeur, la vase développe en solution, une charge négative à la surface, tandis que cette charge devienne positive à des valeurs de pH inférieurs au PZC.

Le deuxième matériau utilisé dans ce travail est l'argile provenant de gisement de Zahana (Mascara). Les analyses par diffraction des rayons X et infrarouge révèlent la présence essentiellement de minéraux argileux en particulier l'illite ainsi que le quartz et la calcite. La surface spécifique de l'argile brute égale à 48,80 m²/g, après purification, cette valeur augmente presque en double (94,37 m²/g). Le point de zéro de charge (PZC) de A.Z. est de 6,6 et sa capacité d'échange cationique est de l'ordre de 94,22 meq/100g.

Les isothermes d'adsorption de l'élimination de cadmium, de chrome et de cuivre par la vase, sont de type S, d'après la classification de Giles et al. Cependant, l'adsorption de ces éléments est une adsorption coopérative.

Les données expérimentales d'adsorption de cadmium, de cuivre et de chrome sont bien interprétées par le modèle de Freundlich. La faible représentativité de modèle de Langmuir de nos résultats, nous a ramené à recourir aux équations de Langmuir-Freundlich et de Redlich-Petersen, des modèles mathématiques à trois paramètres qui prennent en considération les propriétés de surface du matériau. Ces derniers décrivent de façon convenable les isothermes d'adsorption de ces trois éléments métalliques par la vase.

Le processus d'adsorption de ces métaux lourds par la vase est de nature physique, selon la valeur d'énergie d'adsorption calculée par l'équation de D-R, cette valeur a été trouvée inférieure à 8 kJ/mol.

A partir des régressions linéaires des tests de la cinétique de rétention (pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, Elovich et diffusion), on peut conclure que l'adsorption du cadmium par notre support est beaucoup mieux représentée par une cinétique du deuxième ordre et cela apparaît clairement sur les valeurs de corrélation R². Cette cinétique est contrôlée par un phénomène de diffusion.

L'étude thermodynamique pour le cadmium a montré que le processus de rétention est spontané et endothermique (l'énergie libre négative et l'enthalpie positive).

En comparant la capacité d'adsorption de ces trois cations métalliques, nous avons pu conclure que la séquence d'adsorption va dans l'ordre suivant: Cd < Cu < Cr. La vase a une faible affinité vis-à-vis le cadmium par rapport au chrome et le cuivre.

L'adsorption du vert de malachite par la vase brute et celle traitée à des T° de 600, 800 et 1000°C, les résultats obtenus ont montré que les isothermes d'adsorption, sont de type S d'après la classification de Giles et al. La vase brute présente la meilleure capacité de rétention de colorant par rapport aux autres adsorbants, elle est égale à 19,49 mg/g. Les isothermes pour les températures 30, 40 et 50°C mettent en évidence une légère augmentation

de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température d'adsorption augmente. Autrement dit, le VM manifeste une préférence pour le matériau plutôt que pour la phase aqueuse.

La tentative d'ajuster les données expérimentales par l'équation de Langmuir s'est avérée infructueuse. Nous avons obtenue des résultats qui ne sont pas, mathématiquement, compatibles avec l'équation de Langmuir. Par conséquent, ce modèle ne décrit pas de tous nos résultats.

Par contre, l'application du modèle de Freundlich a donné des résultats satisfaisants seulement pour la vase brute et V-600. La représentativité de ce modèle pour ces deux matériaux pourrait s'expliquer par le fait que la surface de solide soit hétérogène, donc il ya une adsorption multicouche avec interactions entre les molécules adsorbées. Concernant les deux matériaux V-800 et V-1000, l'effet de la T° rend la surface des adsorbants inactifs et réduit la réactivité des solides.

L'étude cinétique d'adsorption du vert malachite par la vase, obéit à la loi de vitesse de réaction du pseudo second ordre. Le processus d'adsorption de VM suit également la diffusion d'intra-particule, mais cette dernière n'est pas la seule étape limitante car le contrôle par film liquide peut être impliqué dans le processus.

Les chaleurs d'adsorption calculées ont révélé que les grandeurs de l'enthalpie sont faibles est de signe positif, ce qui confirme que l'adsorption du vert de malachite est une adsorption physique et endothermique seulement pour la vase brute et V-1000. L'enthalpie libre (ΔG) d'adsorption étant négative ce qui affirme la spontanéité du processus d'adsorption.

Les isothermes d'adsorption de rouge de méthyle par la vase brute et l'argile, sont de type S, ce qui indique une adsorption coopérative. Les données expérimentales ont été mieux représentés par le modèle de Freundlich ce qui indique que la surface des adsorbants est hétérogène.

L'étude cinétique d'adsorption du RM-V et RM-AZ a révélé que ce processus suit une réaction du pseudo second ordre limitée par une diffusion intra-particule.

L'étude des paramètres thermodynamiques d'adsorption ont montré que le processus de sorption de RM-V est de type physique et exothermique, donc peu favorisé par une augmentation de température. Par contre, les grandeurs d'enthalpie de sorption RM-AZ sont faibles et de signe positif, ce qui confirme que ce processus est une adsorption physique et

endothermique. Les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs affirment la spontanéité du processus d'adsorption de RM-AZ, contrairement à l'adsorption de RM-V.

L'étude comparative d'adsorption de rouge de méthyle par la vase brute et l'argile a montré que ces derniers se comportent de la même façon (paramètres identiques : pH, temps d'équilibre, type d'isotherme, modèle et cinétique d'adsorption). L'exception réside dans la quantité maximale adsorbée à la saturation du colorant où elle est plus importante dans le cas d'argile que la vase. Ceci explique que le rouge de méthyle a une plus d'affinité à l'argile que la vase malgré que la surface spécifique de la vase est supérieur à celle d'argile. Ceci confirme que l'aire spécifique n'est pas le seul facteur intervenant dans la capacité d'adsorption d'un matériau. Il existe ainsi d'autres paramètres qui agissent sur la capacité de fixation d'un adsorbant. A ce titre, nous citerons les forces d'interaction adsorbat-adsorbat, la nature et la charge à la surface du solide, la distribution des sites d'adsorption, ...

Une ultime application a consisté de mieux identifier le phénomène de sorption en phase gazeuse en étudiant la capture de dioxyde de carbone par la vase. Ce travail a été effectué à la température ambiante et sous pression.

Les résultats de cette étude d'adsorption ont révélés que la quantité de gaz retenu par la vase brute est appréciable, elle est de l'ordre de $2,68 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Différentes théories ont été utilisées pour l'estimation des paramètres de sorption, notamment les équations de Langmuir, Freundlich, Hill de Boer et Sips. D'après les résultats obtenus, les données expérimentales sont bien représentées par le modèle de Freundlich mais le modèle de Sips, semble décrire le mieux nos isothermes de sorption, selon la faible valeur de l'erreur relative moyenne.

Le diamètre des pores de la vase était inférieur à 2 nm, ce qui indique que la vase est un matériau microporeux. Le volume microporeux a été évalué par deux méthodes différentes à savoir D-R et Méthode-t, nous avons trouvé deux valeurs très proches. L'énergie caractéristique E déterminée par l'équation de D-R, est égale à 20,9 kJ/mol, cette valeur indique que l'adsorption est de type physique donc la capture de CO_2 par la vase est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de gaz.

Les résultats cinétiques ont mis en évidence que la diffusion du gaz dans la vase était un processus assez lent, car le coefficient de diffusion estimé à $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ est relativement bas. L'étude thermodynamique a révélé que la récupération de CO_2 par la vase est un processus spontané.

En fin, la capture de dioxyde de carbone par adsorption sur la vase parait comme une solution très sérieuse pour la réduction des concentrations de ce gaz dans l'atmosphère.

Cette étude est une tentative réussie afin de tester la vase comme solide adsorbant, en vue de la dépollution des eaux et à la valorisation de cette matière.

ANNEXE

TECHNIQUES DE CARACTERISATION ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

A.1. INTRODUCTION

A.2. TECHNIQUES DE CARACTERISATION STRUCTURALE ET MICRO-STRUCTURALE

A.2.1. Microsonde

A.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

A.2.3. Spectrométrie infrarouge (IFTR)

A.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

A.2.5 Analyse thermique différentielle et gravimétrie (ATD, ATG)

A.2.6. Mesure de la surface spécifique (BET)

A. 3. METHODES D'ANALYSE DE LA PHASE AQUEUSE

A. 3.1. Spectrométrie d'absorption atomique

A.3.2. Spectrométrie ultraviolet-visible

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXE

TECHNIQUES DE CARACTERISATION ET METHODES D'ANALYSE

A.1 INTRODUCTION

La science des matériaux est l'étude des relations qui existent entre leur structure et leurs propriétés générales. Avant d'étudier la structure d'un matériau, ses propriétés et son comportement, il est cependant nécessaire de savoir comment le caractériser [1]. La quasi-totalité des méthodes de caractérisation chimique et structurale des matériaux à l'état solide est basée sur les interactions entre un rayonnement ou un faisceau incident et le matériau à

étudier. Tous les types de rayonnements ou de faisceaux de particules peuvent être appliqués à l'étude des matériaux [2].

Le but de cette partie de thèse est de présenter les techniques d'analyses ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés.

Nous présentons en premier lieu, les techniques de caractérisation des solides : la fluorescence X, la diffraction des rayons X, spectrométrie infrarouge (IR), analyse thermique différentielle et gravimétrie (ATD, ATG), microscopie électronique à balayage (MEB) et la mesure de la surface spécifique par la méthode de BET.

Ainsi nous évoquons les méthodes de dosage des métaux lourds et les colorants, en l'occurrence la spectroscopie d'absorption atomique et la spectrophotométrie ultraviolet/visible.

A.2. Techniques de caractérisation structurale et microstructurale

A.2.1. MICROSONDE

Cette technique est utilisée pour déterminer la composition chimique en oxydes des échantillons.

A.2.1.1. Principe de fonctionnement

Un faisceau d'électrons fortement accélérés irradie une petite surface (1 micron carré) de l'échantillon prélevé. Le rayonnement émergent est analysé par un spectromètre afin d'identifier les différentes radiations caractéristiques qui le composent et de connaître ainsi les éléments présents dans le volume considéré ($1 \mu^3$); il est ainsi possible de quantifier ces informations en comparant l'intensité des rayons X caractéristiques de chaque élément présent dans l'échantillon, à l'intensité des mêmes radiations émises par un témoin de référence (figure 1). La limite de détection est d'environ 10^{-14} à 10^{-15} g, ce qui correspond à une teneur de l'ordre de 100 ppm. Elle permet l'analyse de tous les éléments dont le nombre atomique est supérieur à 3 (Lithium). C'est une méthode de mesure non destructive.

La précision de cette technique est de l'ordre du pour cent. Elle est fonction de la concentration, de la tension d'accélération, du courant électronique, du temps de comptage, de l'élément mesuré, de la raie analysée et de l'échantillon.

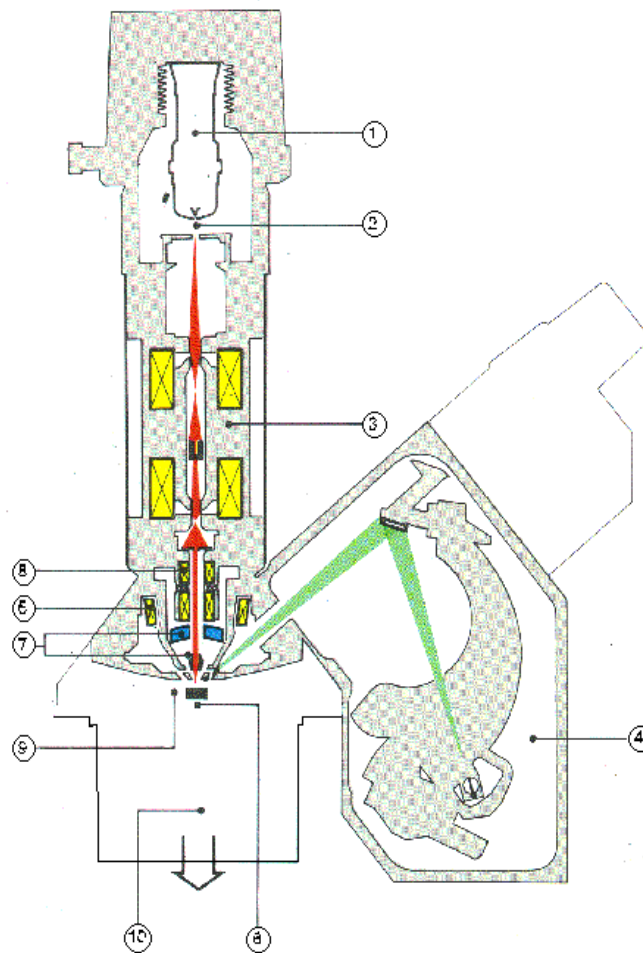


Figure 1. Schéma représentatif de la microsonde.

- | | |
|--|---|
| (1) Canon à électrons | (2) Anode réglable à la distance du wehnelt |
| (3) Colonne avec ses trois lentilles adaptatives | (4) Spectromètre |
| (5) Lentille formée de mini-bobines | (6) Platine à haute précision mécanique |
| (7) Microscope optique à haute résolution | (8) Bobines de balayage SEM |
| (9) Introduction de l'échantillon | (10) Système de pompage performant |

La limite de détection suit les mêmes règles que précédemment, elle varie entre 100 et 5 ppm dans le meilleur des cas pour du massif. Toutefois, le système est capable de mesurer une couche atomique déposée sur un substrat.

Le processus d'analyse et son exploitation sont pilotés par un ordinateur. Les résultats de l'investigation sont visualisés, mémorisés et conditionnés sur écrans vidéo, imprimantes, tables traçantes, polaroid, etc.

A.2.1.2. Domaines d'applications

* Analyses qualitative et quantitative sur tous les matériaux d'origine minéral, végétal, animal, synthétique, composites,...

* Détermination d'anomalies, études de comportement, de modification ou de transformation de matériaux (fatigue, usure, vieillissement, rupture, mélange, pénétration d'impuretés, inter-diffusion,...)

A.2.1.3. Mode d'utilisation

Si à l'origine la microanalyse a été développée dans le but essentiel de fournir une information quantitative ponctuelle, l'aspect " imagerie " a pris une importance de plus en plus grande.

a) Mode ponctuel

En positionnant, à l'aide du microscope électronique à balayage ou du microscope optique, la sonde sur la phase à analyser, on peut obtenir la composition élémentaire dans un volume de l'ordre du micron cube.

b) Mode " traversée " ou " profil "

En déplaçant linéairement le faisceau électronique ou l'échantillon et en mesurant la variation de l'émission X d'un élément donné, on obtient le profil de concentrations correspondant. Ce mode d'utilisation est en général qualitatif. Il peut être quantitatif mais nécessite dans ce cas un échantillon parfait sur tout le déplacement.

c) Mode image

C'est le mode habituel du microscope électronique à balayage. On peut ainsi obtenir l'image de la distribution des éléments de l'échantillon. Ce mode peut être qualitatif ou quantitatif et visualisé en pseudo couleur. Une image X complète quantitative nécessite une à deux heures de mesure avec une sonde WDS.

A.2.1.4. Préparation de l'échantillon

Pour l'analyse quantitative, il est nécessaire d'avoir un échantillon poli optiquement. Une surface rugueuse entraîne des modifications importantes de l'émission X primaire et donc des concentrations calculées variables. Pour les échantillons isolants, il est nécessaire d'effectuer une faible métallisation de surface, afin d'établir la continuité électrique entre l'échantillon et la masse de l'appareil.

A.2.2. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

Les rayons X sont particulièrement utilisés dans les domaines scientifique, industriel et médical. Dans la recherche, l'étude de ce type de rayonnement a joué un rôle essentiel en physique théorique, en particulier dans le développement de la mécanique quantique. Ils ont permis aux physiciens de confirmer expérimentalement les théories de la cristallographie.

Pratiquement, toutes les connaissances actuelles dans ce domaine ont été découvertes ou vérifiées par examen aux rayons X. Les éléments chimiques et leurs isotopes peuvent être identifiés par la spectrographie des rayons X, qui détermine les longueurs d'onde des raies caractéristiques de leurs spectres.

A.2.2.1. Principe

Comme on ne dispose pas toujours d'un cristal bien formé se prêtant à une étude complète par la méthode du cristal tournant, on est souvent obligé de se contenter d'une poudre cristalline; c'est le cas qui se présente le plus fréquemment dans l'utilisation de la radiocristallographie comme méthode d'analyse.

Le terme poudre signifie simplement que le faisceau incident tombe sur un ensemble de cristallites, orientées aléatoirement, suffisamment nombreuses pour que toutes les orientations soient réalisées. La figure ci-dessous décrit un montage simple relatif aux phénomènes de réflexion ; montage appelé également de Bragg-Brentano [3].

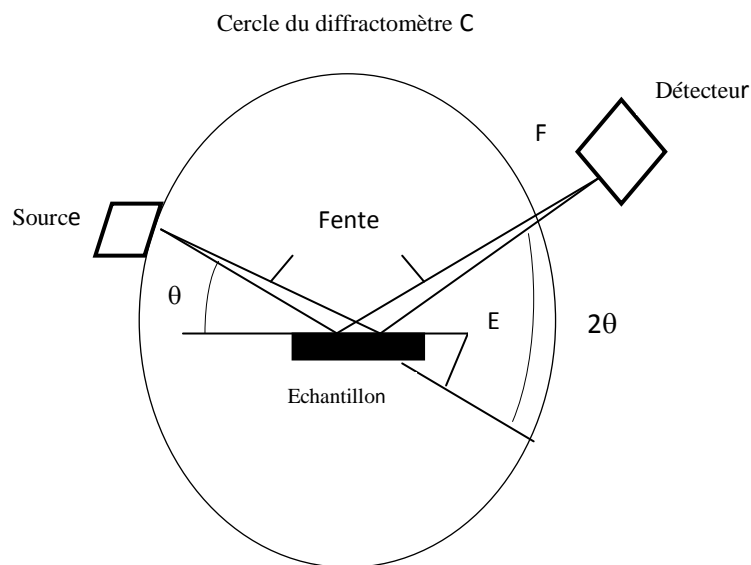


Figure 2. Principe du diffractomètre à poudre dans la géométrie de Bragg-Brentano.

Le rayonnement incident est monochromatique. La source S est linéaire et perpendiculaire au plan d'incidence. Elle est placée sur le cercle (C) du diffractomètre. L'échantillon (E) est tel que son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre (C) et tourne autour de cet axe avec une vitesse ω réglable. La fenêtre (F) du compteur se déplace

également sur le cercle (C), à une vitesse angulaire double, 2ω . Pour un angle d'incidence nulle, S, F et C sont alignés. On réalise alors un balayage ($\theta, 2\theta$).

Lorsque l'angle d'incidence θ correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. La méthode des poudres fournit une liste des couples (θ, I) et, la longueur d'onde étant connue, on peut convertir directement l'angle θ en distance interréticulaire:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \text{ (loi de Bragg)} \quad (1)$$

Pour une valeur fixe de λ (onde monochromatique) et une valeur donnée de θ on peut donc déduire d_{hkl} qui est directement fonction des indices de Miller du plan (hkl) considéré et des paramètres de la maille [4].

Cependant, on registre dans le plan du spectromètre toutes les réflexions sélectives correspondant à des nœuds du réseau réciproque contenus dans la sphère centrée à l'origine O du réseau et de rayon $2/\lambda$, c'est-à-dire correspondant à des équidistances entre plans de l'espace direct supérieures à $2/\lambda$. La sphère de centre O et de rayon $2/\lambda$ est appelée sphère de résolution.

A.2.2.2. Préparation d'échantillon

Un fragment de la substance (quelques milligrammes) sera prélevé, réduit en poudre en utilisant un mortier en agate, puis tassé sur une lame métallique transparente aux rayons X. Cette lame sera montée au centre de la chambre de diffraction d'un diffractomètre à poudre de type INEL CPS 120.

A.2.2.3. Analyse qualitative

La recherche des pics est effectuée automatiquement à partir de données mises en mémoire dans le calculateur, connecté au spectromètre, par un logiciel. Ce dernier lisse le spectre constituant l'empreinte digitale de l'espèce cristalline, soustrait le fond continu, soustrait également la contribution de la radiation $K_{\alpha 2}$ et détermine, par dérivation du signal ainsi corrigé, la position des maxima d'intensité.

Par comparaison avec une base de données (fichiers ASTM dont sont répertoriées toutes les espèces connues avec leurs caractéristiques), en utilisant pour un premier tri les raies les plus intenses, le logiciel identifie l'espèce concernée. En général, la composition

chimique de l'échantillon n'est pas totalement inconnue, parfois on connaît le réseau cristallin, et l'on peut guider le calculateur en lui indiquant les éléments identifiés ou les renseignements structuraux sont déjà connus.

A.2.3. SPECTROMETRIE INFRAROUGE

La spectrométrie infrarouge recouvre plusieurs méthodes d'identification et de dosage non destructives basées sur l'absorption (ou la réflexion) par l'échantillon du rayonnement électromagnétique de longueur d'onde comprise entre 1 et 1000 μm . La partie la plus riche en information et la plus accessible expérimentalement est celle du moyen infrarouge (2,5 – 25 μm). Les absorptions dans ce domaine constituent une signature des composés examinés et permettent de déduire des particularités de structure [5].

Dans cette étude, la spectrométrie IR est utilisée de façon complémentaire à la diffraction des rayons X comme outil d'analyse minéralogique. La diffraction des rayons X, sur un matériau argileux, permet de déterminer la nature des phases cristallisées. Les phases amorphes ou mal cristallisées ne sont pas observables par cette méthode. La spectrométrie infrarouge est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quel que soit l'état physique du système étudié.

A.2.3.1. Principe

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et les groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est proche de celle de l'une ou l'autre de leurs vibrations propres, ils entrent en résonance, empruntant pour ce faire, de l'énergie dans le faisceau incident. Il y a alors absorption d'énergie.

Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

La spectrométrie infrarouge conduit à un document de base appelé spectre infrarouge. Celui-ci représente graphiquement, en fonction de la longueur d'onde, le rapport en chaque point des intensités transmises, avec et sans échantillon. Ce rapport, appelé transmittance T , peut être remplacé par l'absorbance, $A = \log (1/T)$, paramètre directement exploitable en

analyse quantitative. Dans le domaine du moyen infrarouge, il est d'usage d'exprimer les longueurs d'ondes sous forme de nombres d'ondes (cm^{-1}).

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones :

- proche infrarouge : $\lambda = 0,8$ à $2,5 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 4000$ à 12500cm^{-1})
- moyen infrarouge : $\lambda = 2,5$ à $25 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 400$ à 4000cm^{-1})
- lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à $1000 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 10$ à 400cm^{-1}).

A.2.3.2. Préparation de l'échantillon

L'échantillon est mélangé avec le KBr (<1mg) pour atténuer les pertes en énergie. La radiation pénètre à l'intérieur de l'échantillon, subit des effets de réflexion, réfraction, diffusion et absorption puis est réémise dans toutes les directions d'un espace hémisphérique. Les argiles absorbent le rayonnement selon les fréquences de vibrations de leurs composés cristallins (e.g, OH, Si-Al-F dans tétraèdre, Mg dans octaèdre, liaison Si-O-Si dans tétraèdre).

A.2.4. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

Plusieurs types d'instruments permettent d'observer la microstructure des matériaux ; chacun a un domaine d'application particulier selon le grossissement qu'il permet d'atteindre et selon le genre d'observation que l'on cherche à faire [6]. Parmi ces instruments, la microscopie électronique à balayage qui constitue une source importante d'informations morphologiques souvent indispensable à la compréhension des propriétés de la surface [7].

A.2.4.1. Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ [8].

A.2.4.2. Interactions du faisceau électronique avec l'échantillon

Lorsqu'un faisceau d'électrons accélérés rencontre un objet massif, leurs interactions produisent divers types de rayonnements (figure 3), exploitables pour l'étude de la topographie et de la composition de la surface de l'objet [2].

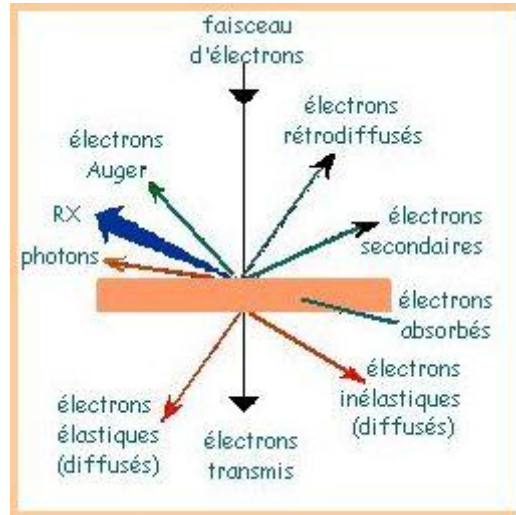


Figure 3. Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon

Bombardé par un faisceau d'électron, un point de la surface du matériau réémet plusieurs signaux caractéristiques dont les principaux sont [9,10] :

- *Des électrons rétrodiffusés e_r* : sont des électrons résultant de l'interaction des électrons du faisceau primaire avec des noyaux d'atomes de l'échantillon et qui ayant subi suffisamment d'interactions élastiques avec les atomes de l'échantillon. Ces électrons récupérés ont donc une énergie relativement élevée, allant jusqu'à 30 KeV.
- *Des électrons secondaires e_s* : sont des électrons de faible énergie (≤ 50 eV) produits par l'interaction des électrons primaires avec les électrons faiblement liés de la couche de valence des atomes de l'échantillon. Les images en électrons secondaires peuvent avoir une limite de résolution spatiale élevée (quelques nm) à condition de balayer l'échantillon avec un faisceau d'électrons primaires de diamètre suffisamment petit.
- *Des rayons X* : sont créés par l'interaction des électrons primaires avec les électrons des couches électroniques profondes des atomes cibles. La détection des rayons X et la mesure de l'énergie de ces raies caractéristiques permettent d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome.
- *Des électrons Auger e_A* : lorsqu'un atome est bombardé par un électron primaire, un électron d'une couche profonde peut être éjecté et l'atome entre dans un état excité. La désexcitation peut se produire en émettant un électron Auger (effet Auger). Ces électrons Auger ont des énergies bien spécifiques, dont la valeur dépend du numéro atomique z des atomes cibles. Ils permettent ainsi d'obtenir des informations sur la

composition de l'échantillon et plus particulièrement de la surface de l'échantillon ainsi que sur le type de liaison chimique.

A.2.4.3. Préparation de l'échantillon

Pour l'observation au MEB, les échantillons ne requièrent aucune préparation spéciale, à condition qu'ils doivent être propre et de dimensions relativement modestes (de l'ordre de 1 à 2 cm). Ils doivent être également des conducteurs électriques. Les échantillons isolants sont rendus conducteurs par métallisation, c'est-à-dire recouverts d'une fine couche de carbone ou d'or [10, 11].

A.2.4.4. Schéma du microscope

La colonne d'optique électronique à proprement parler y est plus réduite et simplifiée avec uniquement un ensemble de lentilles condenseur et objectif situées entre la source d'électrons et l'échantillon. Il faut cependant y ajouter entre les deux lentilles un système de bobines à balayage constituées de déflecteurs électromagnétiques. Son rôle est de déplacer la sonde d'électrons sur la surface de l'échantillon [12].

On peut décrire le microscope en suivant le schéma (figure 4) et en le décomposant en 4 parties distinctes qui seront décrites successivement [6] :

a. Production du faisceau localisé sur l'échantillon

La source d'électron est un canon à filament de tungstène ou d'hexaborure de lanthane (LaB_6). Les électrons traversent un groupe de lentilles électromagnétiques. Un diaphragme corrige la symétrie de révolution du faisceau à la sortie des lentilles électromagnétiques. Les électrons passent ensuite à travers le système de balayage, qui déplace le faisceau de manière périodique par rapport à son axe vertical à l'aide des bobines électromagnétiques. Le faisceau est ensuite repris par une dernière lentille électromagnétique, appelé quelquefois objectif, qui produit l'image finale à la taille souhaitée.

b. Porte-échantillon

La chambre objet est munie d'un dispositif de pompage à fort débit, et d'un sas, limitant les entrées d'air lors de l'introduction ou de l'extraction de l'objet. Les portes échantillons courants sont munis d'un système d'inclinaison de l'objet.

c. Systèmes de détection

Des détecteurs qui correspondent au rayonnement émis (électrons rétrodiffusés, secondaires, rayon X) et qui fournissent un signal électrique à partir duquel l'image est réalisée ont été disposés autour de l'échantillon.

d. Electronique de visualisation de l'image

Un détecteur fournit un signal électrique qui correspond à l'intensité du rayonnement considéré, en tout point de la surface de l'objet. Ce signal sera amplifié pour moduler l'intensité du faisceau d'un tube cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons incidents sur l'objet. A un instant donné, un point de l'image sur l'écran du tube cathodique, correspond à un point de la surface de l'objet, irradié par le faisceau incident.

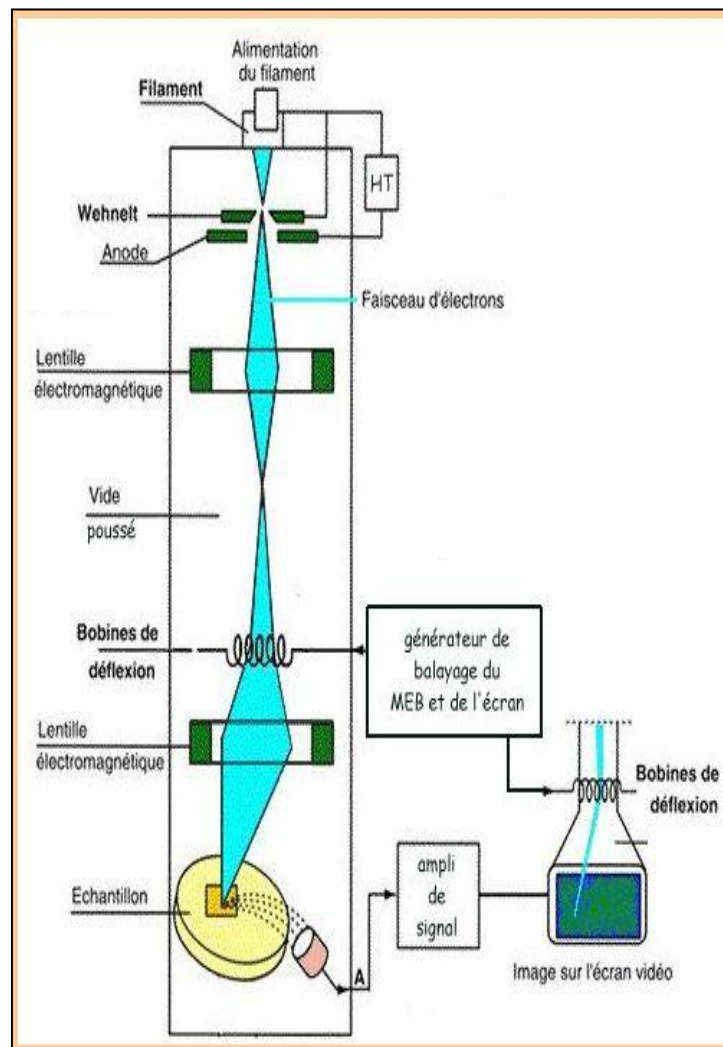


Figure 4. Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage.

A.2.5 ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE ET GRAVIMETRIQUE

Une substance soumise à un traitement thermique peut subir des transformations de phase, une modification de structure, une décomposition, une variation de volume, etc.

L'analyse thermique permet d'observer ces modifications en fonction de la température. Parmi les techniques mises en œuvre, on peut citer l'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermogravimétrique (ATG) [13].

A.2.5.1. Analyse thermique différentielle ATD

L'ATD est une technique de choix pour caractériser les phénomènes endothermiques ou exothermiques caractéristiques des minéraux argileux. Elle peut permettre dans certains cas d'identifier les phases présentes et même de les quantifier si les transformations ne s'effectuent pas dans la même zone de température.

Pour ce qui est de l'analyse quantitative, elle repose sur l'existence d'une relation de proportionnalité entre l'aire du pic ATD considéré et la chaleur mise en jeu par le phénomène correspondant. Diverses théories ont été développées à ce sujet en termes de transfert de chaleur à l'échantillon ou de propagation de chaleur dans l'échantillon.

A.2.5.2. Analyse thermique gravimétrique ATG

La chauffe d'une matière argileuse entraîne l'élimination des matières organiques, le départ de l'eau de constitution de certaines espèces minérales, la décomposition des carbonates, etc. Il est donc possible de suivre l'influence de la température sur les pertes de masse de la matière étudiée. Ceci constitue le principe de l'Analyse Thermogravimétrique (ATG).

L'ATG consiste donc à déterminer en fonction de la température les quantités de constituants volatils adsorbés ou combinés dans la matière. Les valeurs de température correspondant aux pertes de masses apportent des informations complémentaires à celles obtenues par ATD.

A.2.5. MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE (BET)

La surface spécifique ou aire massique d'une poudre est la surface totale par unité de masse. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise. La connaissance de la surface spécifique est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide [14, 15]. A titre d'exemple, des charbons actifs pourront développer des surfaces spécifiques très élevées (plus de 1000 m²/g), alors que des billes de verre non poreuses ne développeront pas des surfaces spécifiques supérieures à 1m²/g [16].

A.2.5.1. Principe

Le principe physique, universellement reconnu pour la détermination de l'aire massique, est basé sur l'adsorption de gaz à basse température. Il permet :

- une mesure sans modification de la texture géométrique de l'échantillon ;
- la détermination de l'aire de la totalité de la surface des particules de poudre, y compris la surface des pores ouverts ou criques en cul-de-sac, accessible aux molécules de gaz extérieures.

Ce phénomène d'adsorption s'effectue grâce à des forces dites faibles ou secondaires (forces de Van der Waals) à la surface de la poudre ou du solide ; ces forces agissent vers l'extérieur, notamment sur des molécules de gaz qui entoureraient l'échantillon à analyser, elles se manifestent toujours à des températures basses, quelque soient la nature chimique de corps en présence.

A.2.5.2. Méthode de mesure

Plusieurs méthodes faisant appel à l'adsorption ont été conçues pour la détermination de la surface spécifique. Le choix du mode de mesure de la surface spécifique, dépend de certaines caractéristiques de l'échantillon : l'aspect (poudre ou corps solide), la géométrie, la valeur de la surface, faible (surface < 10 m²/g) ou élevée (surface > 100 m²/g) [17].

A partir de la quantité d'adsorbât, de la dimension des molécules adsorbées et de leurs possibilités d'arrangement, il est possible d'évaluer la surface sur laquelle les molécules d'adsorbât sont fixées en utilisant le modèle de calcul dit de BET (Brunauer, Emmett et Teller) [18]. Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (-195 °C).

L'adsorption d'azote a été effectuée en utilisant l'appareil de mesure volumétrique ASAP 2010 de la société Micromeritics, Norcross, GA, USA.

A.2.5.3. Procédure de mesure

➤ Préparation de l'échantillon

Le but est d'évacuer les molécules d'eau ou de CO₂ qui se sont déposées dans la structure poreuse de l'échantillon. Pour cela, on procède à un dégazage de l'échantillon sous vide et à température appropriée (en prenant soin de respecter les propriétés physiques de l'échantillon) ; puis, la masse de l'échantillon dégazé est notée afin de l'introduire dans le calcul final de la surface spécifique.

➤ Réfrigération

Lorsque l'échantillon est préparé, le porte-échantillon est mis en place sur le poste d'analyse, et est immergé dans un bain réfrigérant, le plus souvent d'azote liquide. On détermine, à l'aide de l'hélium, *le volume mort*, c'est-à-dire le volume du porte-échantillon non occupé par l'échantillon lui-même (l'adsorption de l'hélium à la surface de l'échantillon à basse température est considérée comme négligeable).

➤ *Injection de l'adsorbat*

La méthode classique utilise comme adsorbat l'azote, à la température d'ébullition de l'azote liquide sous pression atmosphérique ; elle emploie des mesures volumétriques pour déterminer les quantités de gaz adsorbées en fonction de la pression d'équilibre.

Concrètement, l'isotherme est déterminée par l'introduction séquentielle de quantités connues de gaz d'adsorption dans le porte-échantillon. A chaque étape, l'adsorption du gaz par l'échantillon se produit et la pression dans le volume isolé chute jusqu'à ce que l'adsorbat et le restant soient en équilibre.

L'application de la loi de Boyle-Mariotte permet de déterminer la quantité d'azote adsorbée pour chaque pression d'équilibre, par différence entre la quantité de gaz introduite initialement et celle restant effectivement gazeuse.

Ces mesures successives de quantités adsorbées et de pressions d'équilibre permettent de construire l'isotherme d'adsorption ainsi que l'équation BET correspondante ; ce qui donne enfin accès à la valeur de la surface spécifique de l'échantillon.

A.2.5.4 Calcul de surface spécifique

Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement ; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide [19].

La transformation linéaire de l'équation de la BET est donnée sous la forme suivante

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1) \cdot P}{V_m \cdot C \cdot P_0} \quad (2)$$

Avec :

P_0 : Pression de vapeur saturante l'adsorbat (mmHg) ;

V : Volume total d'adsorbat (cm³) ;

V_m : Volume de gaz nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat (cm^3 TPN/g) ;

C: constante caractéristique du gaz ;

En traçant $P/V(P_0-P)$, en fonction de P/P_0 , on obtient une droite de pente $(C-1)/V_m C$ et l'ordonnée à l'origine $1/V_m C$. La pente et l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire des points expérimentaux permettent alors de calculer le volume d'une monocouche V_m et la constante C. A partir de V_m , il devient possible de calculer la surface spécifique S.

La surface spécifique de l'échantillon S (m^2/g) est donnée par l'équation suivante :

$$S = \frac{V_m \cdot a}{M} N \quad (3)$$

Où :

V_m : Volume de la monocouche (cm^3 TPN/g)

a : Surface occupée par une molécule de gaz (m^2)

M : Volume molaire du gaz (22414 cm^3)

N : Nombre d'AVOGADRO

Les valeurs de surface d'une molécule de gaz sont connues, la molécule d'azote est caractérisée par une surface de $16,2 \text{ \AA}^2$, celle du Krypton de $20,2 \text{ \AA}^2$ et celle de l'argon de $16,6 \text{ \AA}^2$. Ces valeurs sont données pour une température de 77 K [20].

A. 3. METHODES D'ANALYSE DE LA PHASE AQUEUSE

A. 3.1. SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

A.3.1.1. Principe

La spectroscopie atomique repose sur l'analyse de l'intensité lumineuse d'une longueur d'onde spécifique d'un élément. L'élément porté à une certaine température, libère des atomes, la flamme est traversée par un faisceau lumineux dont la longueur d'onde est typique de l'élément à analyser (lampe à cathode creuse); une partie de ces radiations est absorbée par les atomes présents dans la flamme. On mesure ainsi l'affaiblissement du rayonnement. Les longueurs d'onde et intensités énergétiques absorbées sont fonctions de la nature et de la concentration de l'élément, ce qui nous permet de déceler (analyse qualitative)

et ou de doser (analyse quantitative) les éléments. L'intensité de l'absorption dépend directement du nombre de particules absorbant la lumière.

A.3.1.2. Appareillage

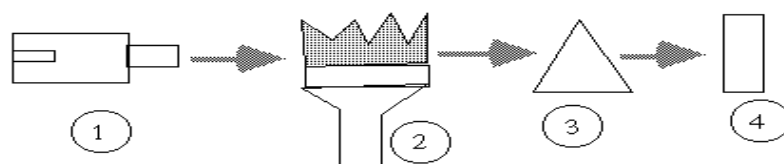
Le schéma de principe de spectrométrie d'absorption atomique est représenté par la figure 5. Le spectromètre d'absorption atomique « Perkin Elmer » est constitué :

- D'une *source lumineuse*, la lampe à cathode creuse est constituée par une enveloppe de verre scellée contenant une cathode creuse cylindrique et une anode. La cathode est constituée de l'élément que l'on veut doser. Un vide poussé est réalisé à l'intérieur de l'ampoule qui est ensuite remplie d'un gaz rare (argon ou néon) sous une pression de quelques mmHg.

Lorsqu'on applique une différence de potentiel de quelques centaines de volts entre les deux électrodes, une décharge s'établit. Le gaz rare est alors ionisé et ces ions bombardent alors la cathode, arrachant des atomes à celle-ci. Ces atomes sont donc libres et sont excités par chocs, il y a émission atomique de l'élément constituant la cathode creuse.

- D'un *atomiseur* : il est constitué d'un nébuliseur pneumatique dont le rôle est de transformer l'échantillon liquide en un brouillard : aérosol. L'aspiration de l'échantillon se fait par le capillaire. L'aérosol, le carburant et le comburant pénètrent dans le brûleur à fente pour être brûlés dans une flamme. La flamme est traversée par le faisceau optique polychromatique comportant les longueurs d'ondes absorbables par l'élément à analyser. L'extinction lumineuse du faisceau est proportionnelle à la quantité d'atomes présents dans la flamme. Cet aspect permet une utilisation quantitative de cette méthode d'analyse.

- D'un *four en graphite* dont l'élément chauffant est constitué d'un barreau (ou tube) en graphite pur de 3-4 mm de diamètre, orienté parallèlement à l'axe optique, avec une cuvette centrale destinée à recevoir quelques mg ou ml d'échantillon.



(1) Lampe à cathode creuse

(2) Brûleur et un nébuliseur

(3) Monochromateur

(4) Détecteur

Figure 5. Schéma de principe de spectrométrie absorption atomique.

A.3.2. SPECTROMETRIE ULTRAVIOLET-VISIBLE

A.3.2.1. Principe

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm -1 400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électronique(s). Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide. La loi de Beer-Lambert indique que l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur de l'échantillon. La spectroscopie UV-visible (figure 6) peut donc être utilisée pour déterminer cette concentration. Cette détermination se fait dans la pratique à partir d'une courbe d'étalonnage qui donne l'absorbance en fonction de la concentration.

A.3.2.2. Appareillage

L'instrument utilisé pour effectuer un spectre UV-visible est appelé spectrophotomètre UV-visible. Il mesure l'intensité de la lumière (I) passant au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière passant dans un échantillon de référence contenant le même solvant que celui utilisé pour l'échantillon, dans une cuve identique (I_0). Les éléments de base du spectrophotomètre sont :

- Une source lumineuse, est parfois un filament de tungstène (émettant dans la zone 350-1 700 nm), une lampe à arc au deutérium qui émet un spectre continu dans la région ultraviolette (190-400 nm), et plus récemment des lampes à arc au xénon utilisables dans toute la région UV-VIS.
- Un support pour l'échantillon,
- Un monochromateur (généralement équipé d'un réseau de diffraction) afin de séparer les différentes longueurs d'ondes de la lumière,
- Un détecteur est typiquement une photodiode. Les photodiodes sont utilisées avec des monochromateurs, qui sélectionnent une seule longueur d'onde perçue par le détecteur.

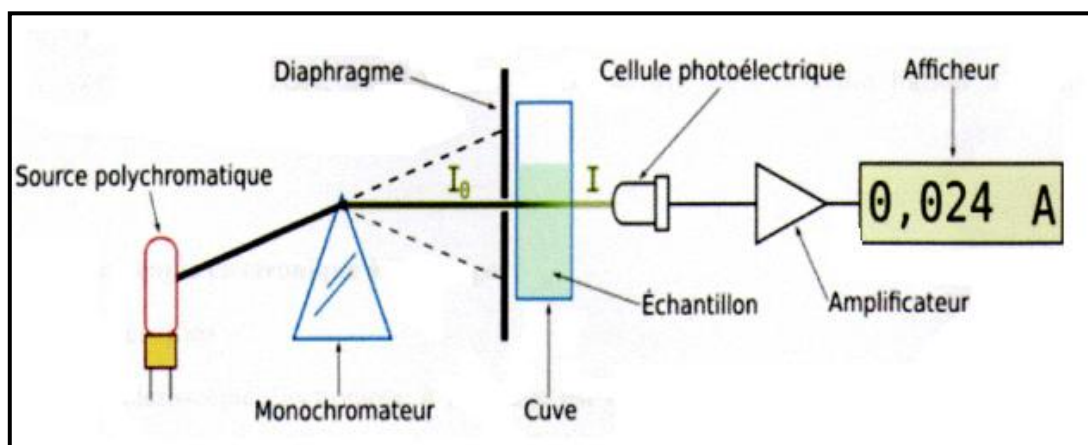


Figure 6. Schéma de principe de spectrométrie UV-visible.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J.P. Bailon, J.M. Dorlot, Des matériaux, Ed. Press Internationales Polytechniques, Troisième édition, Ecole polytechnique de Montréal, 2000.
- [2] M. Dupeux, Aide –Mémoire sciences des matériaux, Ed. Dunod, Paris, 2004.
- [3] R. Ouahas, Eléments de radiocristallographie, OPU, Alger (1984).
- [4] F.Thibault-Starzyk, Les matériaux micro et mésoporeux : Caractérisation. (Groupe Français des zeolithes), Ed. EDP Sciences, 2004.
- [5] P. Galez, Techniques spectroscopiques d'analyse Spectrométrie Infrarouge, MPh2 SE3 ME3, 2011.
- [6] J.L.Martin, A. George, Traité des matériaux : Caractérisation expérimentales des Matériaux II, Volume 3, Ed. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1998.
- [7] D.E.Nembury et al, Anal. Chem., 62, 1159A, 1245A, 1990.
- [8] H. Paqueton, J. Ruste, Technique de l'ingénieur : Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement, P865, 2006
- [9] J. Goldstein, D. E. Newbury et al., Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Springer Verlag, 1992.
- [10] J.P. Baiton, J.M. Dorlot, Des matériaux, Ed. Ecole Polytechnique de Montréal, 2000.
- [11] O.C.Well et al., Scanning Electron Microscopy, Ed. McGraw-Hill, New york 1974.
- [12] C.Coliex, La microscopie électronique, Ed. Presses universitaires de France, 1998.
- [13] Rollet A-P. and Bouaziz R., T.1 Paris : Gauthiers-Villars , 357, (1972).
- [14]K. L. Konan, Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium, Thèse Doctorat, Université de LIMOGES, 2006.
- [15] S. Arris, Etude Expérimentale de l'Élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales, Thèse Doctorat, Université de Constantine, 2008.
- [16] J. Charpin, B. Rasneur, Caractérisation et mesures des surfaces spécifiques. Techniques de l'ingénieur' p1045 -1119, 1983.
- [17] S.E.Chitour, Physico-chimie des surfaces, Tome 2 : L'adsorption gaz-solide et liquide-solide' 2ème édition OPU 2004
- [18] Brunauer S, Emmet PH, Teller E, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, J. Am. Chem. Soc. 1938; 60: 309-319.
- [19] M.Soustelle, Cours de cinétique hétérogène fascicule (1) Ecole Normale Supérieure des Mines ST-Etienne, France, 1975
- [20] S.E.Chitour, Chimie des surfaces, introduction à la catalyse' Edition OPU. Alger 1981.

RESUME

Ce travail a pour objectif d'étudier le potentiel d'utilisation de matériaux naturels pour le traitement des eaux usées chargés en polluants métalliques et organiques.

La vase, issue de barrage de Chorfa (Sig, Mascara), est utilisée comme adsorbant afin de récupérer les métaux lourds (le cadmium, le cuivre et le chrome) et les colorants (vert de malachite et rouge de méthyle) en phase aqueuse. À titre de comparaison avec la vase, nous avons testé l'argile de Zahana pour éliminer le rouge de méthyle.

La vase est composée principalement de la silice, de la chaux et de l'alumine sous forme d'illite, de calcite et de quartz. La capacité d'adsorption du chrome et du cuivre est très importante par rapport au cadmium. Les données expérimentales montrent que le modèle Langmuir-Freundlich simule mieux les isothermes d'adsorption de ces métaux par la vase. Ce processus d'adsorption est de nature physique. La cinétique d'adsorption de cadmium par la vase suit la loi cinétique de second ordre contrôlé par une diffusion intra particulaire. L'étude thermodynamique pour le cadmium a montré que le processus de rétention est spontané et endothermique. Les résultats d'adsorption du vert de malachite par la vase brute et celle traitée thermiquement, ont montré que la vase brute présente la meilleure capacité de rétention de colorant par rapport aux autres adsorbants. Le modèle de Freundlich a mieux décrit les isothermes d'adsorption. L'étude cinétique d'adsorption obéit à la loi de vitesse de réaction du pseudo-second ordre et suit également la diffusion d'intra particulaire. L'étude thermodynamique a révélé que ce processus est de type physique, endothermique et spontané. L'étude comparative d'adsorption de rouge de méthyle par la vase brute et l'argile a montré que ces derniers se comportent de la même façon. L'exception réside dans la quantité maximale adsorbée à la saturation du colorant où elle est plus importante dans le cas d'argile que la vase. La vase est appliquée également en phase gazeuse dans le but de capter le dioxyde de carbone à pression atmosphérique et à température ambiante. Les résultats de cette étude ont révélés que la quantité de gaz retenu par la vase brute est appréciable. Différentes théories ont été utilisées pour l'estimation des paramètres de sorption, notamment les équations de Langmuir, Freundlich, Hill de Boer et Sips. Les données expérimentales sont bien représentées par le modèle de Freundlich et Sips. L'énergie caractéristique E indique que l'adsorption est de type physique. Les résultats cinétiques ont mis en évidence que la diffusion du gaz dans la vase était un processus assez lent.

ABSTRACT

This work aims to investigate the potential use of natural materials for the treatment of wastewater loaded with metal and organic pollutants.

The silt was obtained from Chorfa dam (Sig, Mascara), is used as an adsorbent to recover the heavy metals (cadmium, chromium and copper) and the dye (Malachite green and methyl red) in aqueous phase. In comparison with the silt, we tested Zahana clay to remove methyl red. The silt is composed mainly of silica, lime and alumina in the form of illite, quartz and calcite. The adsorption capacity of copper and chromium is very important than cadmium. The experimental data show that the Langmuir-Freundlich model better simulates the adsorption isotherms of these metals by the silt. This adsorption process is physical in nature. The adsorption kinetics of cadmium by the silt follows the second-order kinetic law controlled by intra-particle diffusion. The thermodynamic study of cadmium showed that the retention process is spontaneous and endothermic. The results of adsorption of the malachite green onto raw and thermally treated silt showed that the raw silt present best dye retention capacity over other adsorbents. Freundlich model best describes adsorption isotherms than other models studied. The kinetic study of adsorption of VM by silt obeys the law of reaction kinetic of the pseudo-second order and also follows the intraparticle diffusion. The thermodynamic study revealed that this process is physical type, endothermic and spontaneous. The silt is also applied in the gas phase in order to capture carbon dioxide to atmospheric pressure and room temperature. The results shown that the amount of gas retained by the raw silt is appreciable. Different theories have been used to estimate the parameters of sorption, including Langmuir equation, Freundlich, Hill de Boer and Sips. According to the results, the experimental data are well represented by the model of Freundlich and Sips. The characteristic energy E indicates that the adsorption is physical type. Kinetic results revealed that the diffusion of the gas in the silt was a slow process.

المخلص

يهدف هذا العمل إلى دراسة احتمال استخدام المواد الطبيعية لمعالجة مياه الصرف المحملة بالملوثات المعدنية والعضوية. استخدمنا وحل السد الشرفية (سيق, معسكر) كمادة لاستعادة المعادن الثقيلة (الكاديوم, الكروم والنحاس) والملونات (أخضرالملكيث وأحمر الميثيل) في وسط مائي . بالمقارنة مع الوحل اختارنا طين زهانا لإزالة أحمر المثيل. ويتكون الوحل أساسا من السيليس والكلس والألومينا في شكل الإلييت والكوارترز والكالسيت. إن قدرة إد مصاص النحاس و الكروم مرتفعة جدا: 95 % و 94 % ، في حين أن القيمة المقدرة للكاديوم متوسطة 55 % .حركية إد مصاص الكاديوم من قبل الوحل يتبع القانون الحركية الدرجة الثانية وأظهرت الدراسة الحرارية ل Cd أن عملية الاحتفاظ هي تلقائية و ماص للحرارة.إن نتائج إد مصاص أخضر الملكيث من قبل الوحل الخام والمعالج حراريا أظهرت أن الوحل الخام له القدرة على الاحتفاظ بالملون أكثر من المواد أخرى. يتم تطبيق الوحل أيضا في الطور الغازي من أجل التقاط غاز ثاني أكسيد الكربون تحت الضغط الجوي ودرجة حرارة الغرفة. كشفت نتائج هذه الدراسة أن كمية الغاز التي يحتفظ بها الوحل معتبرة. وقد استخدمت نظريات مختلفة لتقدير المعلمات الإدمصاص وكشفت النتائج أن حركية نشر الغاز في الوحل كانت عملية بطيئة.