

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche

Scientifique

Université Abderrahmane Mira- Bejaia



***Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés***

Mémoire de Magister

Filière: Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Thème

***Régénération d'une terre usée utilisée dans la décoloration des huiles
végétales : Application de la terre régénérée à la décoloration par
adsorption de solutions synthétiques***

Présenté par

M^{elle} BENDELLALI Karima

Devant le jury :

Président : KHIREDDINE Hafit, Professeur, U.A.M – Béjaïa

Examineur : BOUKERROUI A/Hamid, Maître de conférences, U.A.M – Béjaïa

Examineur : AÏT BRAHAM-MAHTOUT Lila, Maître de conférences, U.A.M – Béjaïa

Rapporteur : AISSANI-BENISSAD Farida, Professeur, U.A.M - Béjaïa

2011/2012

Résumé

Dans cette étude, une série de matériaux ont été préparés à partir d'une terre décolorante usée suite à son utilisation dans la décoloration des huiles alimentaires. La terre usée est lavée puis réactivée chimiquement en présence de NaOH, de KOH, de H₂SO₄ ou de HCl.

La caractérisation physico-chimique des différentes terres régénérées a été réalisée par diffraction de rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et comme la réactivité d'un matériau adsorbant est également liée à la nature chimique des groupements fonctionnels de surface, le pH point de charge nulle (pH_{pzc}) a été déterminé.

L'adsorption de deux colorants synthétiques utilisés dans l'industrie du textile sur les différentes terres régénérées a montré que l'activation chimique permet d'améliorer sa capacité d'adsorption et que cette dernière dépend de l'agent d'activation utilisé. La modélisation de l'équilibre d'adsorption par la méthode non linéaire en utilisant le Solver de Microsoft Excel a montré que les modèles de Langmuir, Redlich-Peterson et Généralisé sont ceux qui décrivent de manière satisfaisante le processus. L'étude de la cinétique d'adsorption a permis de montrer que c'est le modèle de pseudo-second ordre qui est vérifié et que la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape limitante dans le processus d'adsorption de nos colorants sur les adsorbants testés.

Mots clés : Terre décolorante, Régénération, Traitement chimique, Adsorption, Colorants basiques.

Abstract

In this study, a series of materials were prepared starting from a spent bleaching earth following its use in discolouration of the edible oils. The spent earth is washed then reactivated chemically in the presence of NaOH, of KOH, H₂SO₄ or HCl.

To elucidate the changes in its crystalline structure, induced by the regeneration method, the obtained material (ASBE) characterized by several physicochemical methods (x-rays (DRX), IRTF and SEM) and as the reactivity of an adsorbing material is also related to the chemical nature of the functional groupings of surface, the pH not of zero load (pHpzc) was given.

The adsorption of two synthetic dyes used in the industry of the textile on the various regenerated grounds showed that chemical activation makes it possible to improve its capacity of adsorption and that the latter depends on the agent of activation used. The modeling of the equilibrium of adsorption by the nonlinear method by using Solver from Microsoft Excel showed that the models of Langmuir, Redlich-Peterson and Généralise are those which describe the process satisfactorily. The study of the kinetics of adsorption made it possible to show that it is the model of pseudo-second order who is checked and who the intra-particulate diffusion is not the only stage limiting in the process of adsorption of our dyes on the adsorbents tested.

Key words: Bleaching earth, Regeneration, chemical treatment, Adsorption, Basic dye.

Remerciements

Avant tous, je tiens à remercier le seigneur tout puissant de m'avoir permis de mener à bien ce travail, de m'avoir donné la force et le courage et de m'avoir permis de faire de mon mieux.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance et ma gratitude à ma directrice de thèse Madame F. AISSANI professeur à l'université de Béjaia, pour m'avoir permis de préparer mon Magister dans de meilleures conditions. Tout particulièrement pour tous ses efforts, le savoir qu'il m'a transmis, sa disponibilité permanente et surtout sa grande générosité.

Mes vifs remerciements à Mr KHIREDDINE Hafit, professeur à l'université de Bejaia, pour l'honneur qu'il m'a fait en président le jury de ma soutenance. Je tiens également à remercier les deux examinateurs : Mr BOUKERROUI A/Hamid et Madame AÏT BRAHAM-MAHTOUT Lila tous les deux maitres de conférences à l'université de Béjaia pour avoir pris la peine d'examiner avec rigueur ce travail.

Je tiens également à remercier mes parents, mes frères et mes sœurs, mon fiancé Noureddine et sa famille qui ont été à mes cotés et m'ont encouragé tout au long de cette étude.

C'est avec beaucoup de plaisir qu'il m'est donné aujourd'hui d'exprimer ma vive reconnaissance à l'ensemble des techniciens et membres du laboratoire LGE en particulier M^f M. KITOUNE, M^f M. BRAHAMI, M^f H. BENIDIRI, M^f I. YAHIAOUI, Mr F. BOUDRAHEM, Mr S. FATMI, M^{elle} L. KHENNICHE, M^{elle} G. DIB, M^{elle} K. MADI, M^{elle} N. BOUDRAHEM, pour leurs sympathie, gentillesse, modestie, aide et encouragement, qui ont fortement contribué à la réalisation de ce travail dans une ambiance agréable.

Je tiens à remercier aussi mes amis et en particulier M^{elle} F.YATAGHANE.

Dédicaces

A ma famille et ma belle famille

A mon fiancé Noureddine

A mes amis

Sommaire

SOMMAIRE

Liste des abréviations et sigles

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION..... 2

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Partie I : Généralités sur le phénomène d'adsorption 3

I.1 L'adsorption 3

I.1.1 Description du mécanisme d'adsorption 4

I.1.2 Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption 5

I.1.3 Isothermes d'adsorption 6

I.1.4 Classification des isothermes d'adsorption 6

I.1.5 Modèles d'isothermes 8

I.1.5.1 Isotherme de Langmuir 8

I.1.5.2 Isotherme de Freundlich 10

I.1.5.3 Modèle de Temkin 11

I.1.5.4 Le modèle de Redlich–Peterson 11

I.1.5.5 Le modèle de Sips 12

I.1.5.6 Le modèle Généralisé : 12

I.1.6 Cinétique d'adsorption 13

I.1.6.1 Cinétique du premier ordre 13

I.1.6.2 Cinétique du second ordre 14

I.1.6.3 Modèle de diffusion interne ou intraparticulaire 14

Partie II : Les argiles 16

II.1 Argile 16

II.1.1 Structure des argiles 16

II.1.2 Classification des argiles 17

II.1.3 Propriétés des argiles	19
II.1.4 Activation des argiles.....	20
II.1.4.1 Activation chimique.....	20
II.1.4.2 Activation physique (thermique)	21
Partie III: Les colorants	22
III.1 les colorants.....	22
III.1.1 Généralités sur les colorants	22
III.1.2 Utilisation et application des colorants.....	23
III.1.3 Colorants utilisés dans le textile.....	23
III.1.4 Toxicité des colorants des rejets industriels	25
Partie IV: Régénération de la terre décolorante usée et son application pour l'adsorption de colorants textiles.....	27
IV.1 Régénération de la terre décolorante usée (TDU) utilisée dans le raffinage des huiles alimentaires.....	27
IV.1.1 Aperçu des travaux de la littérature relatifs à la régénération de la terre décolorante usée	27
IV.1.2 Aperçu des travaux de la littérature relatifs à l'élimination des colorants textiles	31

CHAPITRE II

MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE ET METHODES DE CARACTERISATION ET D'ANALYSE

II.1 Réactifs utilisés	34
II.2 Préparation et caractérisation physico-chimique des matériaux adsorbants	36
II.2.1 Préparation des adsorbants :	36
II.2.2 Techniques de caractérisation du matériau.....	38
II.2.2.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	38
II.2.2.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	38
II.2.2.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	39
II.3 Application de la terre décolorante usée régénérée pour l'élimination de deux colorants textiles	39
II.3.1 Protocole expérimental.....	39
II.3.2 Détermination des courbes d'étalonnage.....	40

II.3.3 Calcul des quantités adsorbées.....	41
II.3.4 Pourcentage de décoloration.....	41

CHAPITRE III

CARACTERISATION DES ARGILES VIERGE ET REGENERE

III.1 Caractérisation physico-chimique des adsorbants utilisés	42
III.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)	42
III.1.2. Analyse par spectroscopie IRTF.....	44
III.1.3. Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage.....	47

CHAPITRE IV

ADSORPTION DU JAUNE VIOCRYLE ET DU BLEU DE METHYLENE SUR LES ARGILES VIERGE ET REGENERE

IV.1 Influence des conditions opératoires.....	50
IV.1.1 Modification de la terre décolorante lavée par traitement chimique	50
IV.1.1.1 Influence de l'agent de modification et de la durée de traitement sur la perte de masse des adsorbants	50
IV.1.1.2 adsorption des deux colorants sur les adsorbants préparés	52
IV.1.1.3 Influence de la modification sur la chimie de surface.....	53
IV.1.1.4 Effet des différents adsorbants préparés sur la quantité de colorant adsorbé	56
IV.1.1.5. Influence du temps de contact et de la concentration initiale sur la quantité de colorant adsorbé.....	59
IV.1.2 Isothermes d'adsorption.....	62
IV.1.2.1 Détermination expérimentale des isothermes d'adsorption des deux colorants (JV et BM) par les terres modifiées et non modifiée	62
IV.1.3 Modélisation des isothermes d'adsorption	66
IV.1.3.1 Modélisation des isothermes TDUL-jaune viocryle et TDUL- bleu de méthylène.....	67
IV.1.3.2 Modélisation des isothermes (TDULA-KOH)-jaune viocryle et (TDULA-KOH)- bleu de méthylène.....	67
IV.1.3.3 Modélisation des isothermes (TDULA-NaOH)-jaune viocryle et (TDULA-NaOH)- bleu de méthylène.....	68
IV.1.4 Modélisation de la cinétique de l'adsorption	74

IV.1.4.1 Modèle cinétique de pseudo -premier ordre.....	75
IV.1.3.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre.....	75
IV.1.4.1 Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire.....	78
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	85

Liste des abréviations et sigles

Caractères Latins

q_e	mg/g	Quantité adsorbée à l'équilibre.
q_m	mg/g	Quantité maximale nécessaire à la formation d'une monocouche.
q_t	mg/g	Quantité adsorbée à l'instant t.
C_t	mg/L	Concentration résiduelle de la solution à l'instant t.
C_e	mg/L	Concentration à l'équilibre.
C_i	mg/L	Concentration initiale de la solution.
K_f	cm.s^{-1}	Coefficient de diffusion externe.
K_F		Constante de Freundlich.
K_L	L.mg^{-1}	Constante de Langmuir.
K_1	min^{-1}	Constante de vitesse de premier ordre.
K_2	$\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$	Constante de vitesse de second ordre.
K_d	$\text{mg/gmin}^{1/2}$	Coefficient de diffusion intraparticulaire.
n		Constante de Freundlich.
A_R	L g^{-1}	Constante de l'isotherme de Redlich Peterson.
T	$^{\circ}\text{C}$	Température.
B	J/mol	Constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption.
A	L/g	Constante de l'isotherme de Temkin.
R_L		Facteur de séparation.
θ		Constante liée à l'épaisseur de la couche limite.

t	min	Temps de contact.
V	mL	Volume de la solution.
R ²		Coefficient de corrélation.

Sigles

AlFaditex	Algérie Fabrication de Divers Textiles.
CI	Color Index.
DRX	Diffraction des Rayons X.
IRTF	Infrarouge à Transformée de Fourier.
MEB	Microscopie Electronique à Balayage.
TDV	Terre Décolorante Vierge.
TDUL	Terre Décolorante Lavée.
TDU	Terre Décolorante Usée.
TDLA	Terre Décolorante Lavée Activée.
TDUR	Terre Décolorante Usée Régénérée.
JV	Jaune Viocryle.
BM	Bleu de Méthylène.

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain : 1 – diffusion externe ; 2 – diffusion interne (dans les pores) ; 3 – diffusion de surface.....	5
Figure I.2 : classification des isothermes d'adsorption selon Giles et	7
Figure I.3 : Représentation de l'isotherme de Langmuir.....	10
Figure I.4 : Représentation des tétraèdres et des octaèdres.....	17
Figure I.5 : Structure d'un minéral 1/1 (kaolinite).....	18
Figure I.6 : Structure idéale d'un minéral 2/1 (smectite).....	18
Figure I.7 : Régénération schématique de l'augmentation de l'espace interfoliaire des phases argileuses gonflantes par hydratation des cations en position échangeable.....	19
Figure I.8 : Mécanisme de l'activation acide.....	21
Figure I.9 : Colorant CI Basic green 4.....	24
Figure I.10 : Colorant C.I.Acid red 27	24
Figure I.11 : Colorant C.I.direct bleu	25
Figure I.12 : Effet du pH de la solution initiale du bleu de méthylène et du safranine sur la quantité adsorbée des deux colorants sur la TDUR.....	32
Figure I.13 : Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption des deux colorants sur la TDV, TDU, et TDUR.....	33
Figure II.1 : Structure chimique du jaune viocryle	35
Figure II.2 : Structure chimique du bleu de méthylène	35
Figure II.3 : Schéma et photographie de l'installation utilisée pour l'activation des matériaux.....	37
Figure II.4 : le dispositif expérimental utilisé pour les testes d'adsorption.....	40
Figure III.1 : Spectres DRX des terres décolorantes vierge (TDV), usée lavée (TDUL) et usée (TDU).....	42
Figure III.2 : Spectres DRX des terres décolorantes vierge (TDV) et usée lavée (TDUL) et des terres décolorantes lavées modifiées avec HCl et H ₂ SO ₄	43
Figure III.3 : Spectres DRX des terres décolorantes vierge (TDV) et usée lavée (TDUL) et des terres décolorantes lavées modifiées avec KOH et NaOH.....	44
Figure III.4 : Spectres IRTF des terres décolorantes usée (TDU) usée lavée(TDUL) et la vierge (TDV)45	
Figure III.5 : Spectres IRTF des (TDUL), (TDULA-KOH), (TDULA-NaOH) et la vierge (TDV).....	46
Figure III.6 : Spectres IRTF des (TDUL), (TDULA-HCl), (TDULA-H ₂ SO ₄) et la vierge (TDV).....	47
Figure III.7 : Observations microscopiques par MEB de la TDV et des différents matériaux préparés.....	48
Figure IV.1 : Les quantités du colorant jaune viocryle adsorbées par les différents matériaux.....	52
Figure IV.2 : Les quantités du colorant bleu de méthylène adsorbées par les différents matériaux....	52

Figure IV.5: Détermination du point de charges nulles pour la TDUL.....	54
Figure IV.6: Détermination du point de charges nulles pour la TDUL-KOH (1M, 30 min).....	54
Figure IV.7 : Détermination du point de charges nulles pour la TDUL-NaOH (1M, 30 min.....	54
Figure IV.8 : Détermination du point de charges nulles pour la TDUL-HI (1M, 30 min).....	55
Figure IV.9 : Détermination du point de charges nulles pour la TDUL-H ₂ SO ₄ (1M, 30 min)	55
Figure IV. 10 : Evolution de la quantité adsorbé pour les différents agents d'activation testés.....	58
Figure IV.11: Evolution de la quantité du colorant jaune viocryle adsorbée par la TDULA-HCl en fonction du temps de contact (pH=6,7 ; m=0,5g ; w=720 tr/min).....	59
Figure IV.12: Evolution de la quantité du colorant jaune viocryle adsorbée par la TDULA-H ₂ SO ₄ en fonction du temps de contact (pH=6,7 ; m=0,5g ; w=720 tr/min).....	59
Figure IV.13: Evolution de la quantité du colorant jaune viocryle adsorbée par la TDULA-KOH en fonction du temps de contact (pH=6,7 ; m=0,5g ; w=720 tr/min).....	60
Figure IV.14: Evolution de la quantité du colorant jaune viocryle adsorbée par la TDULA-NaOH en fonction du temps de contact (pH=6,7 ; m=0,5g ; w=720 tr/min).....	60
Figure IV.15: Evolution de la quantité du colorant bleu de méthylène adsorbée par la TDULA-HCl en fonction du temps de contact (pH=6,7 ; m=0,5g ; w=720 tr/min).....	60
Figure IV.14: Evolution de la quantité du colorant bleu de méthylène adsorbée par la TDULA-H ₂ SO ₄ en fonction du temps de contact (pH=6,7 ; m=0,5g ; w=720 tr/min).....	61
Figure IV.15: Evolution de la quantité du colorant bleu de méthylène adsorbée par la TDULA-KOH en fonction du temps de contact (pH=6,7 ; m=0,5g ; w=720 tr/min).....	61
Figure IV.16: Evolution de la quantité du colorant bleu de méthylène adsorbée par la TDULA-NaOH en fonction du temps de contact (pH=6,7 ; m=0,5g ; w=720 tr/min).....	61
Figure IV.17: Isothermes d'adsorption du jaune viocryle et du bleu de méthylène par la terre décolorante lavée (TDUL)	63
Figure IV.18: Isothermes d'adsorption du jaune viocryle et du bleu de méthylène par la terre décolorante lavée et activée avec du KOH (TDULA-KOH, 1M).....	63
Figure IV.19: Isothermes d'adsorption du jaune viocryle et du bleu de méthylène par la terre décolorante lavée et activée avec du NaOH (TDULA-NaOH, 1M).....	64
Figure IV.20: Isothermes d'adsorption du jaune viocryle et du bleu de méthylène par la terre décolorante lavée et activée avec du H ₂ SO ₄ (TDULA-HCl, 1M).....	64
Figure IV.21: Isothermes d'adsorption du jaune viocryle et du bleu de méthylène par la terre décolorante lavée et activée avec du HCl (TDULA-HCl, 1M).....	65
Figure IV.22: Comparaison entre la courbe expérimentale et les courbes théoriques pour le système TDUL - jaune viocryle.....	72
Figure IV. 23 : Comparaison entre la courbe expérimentale et les courbes théoriques pour la TDUL - bleu de méthylène	72
Figure IV.24 : Comparaison entre la courbe expérimentale et les courbes théoriques pour le système (TDULA-KOH, 1M) - jaune viocryle.....	74

Figure IV. 25 : Comparaison entre la courbe expérimentale et les courbes théoriques pour le système (TDULA-KOH, 1M) – bleu de méthylène	73
Figure IV.26 : Comparaison entre la courbe expérimentale et les courbes théoriques pour le système (TDULA-NaOH, 1M) - jaune viocryle.....	74
Figure IV.27 : Comparaison entre la courbe expérimentale et les courbes théoriques pour le système (TDULA-NaOH, 1M) - bleu de méthylène	74
Figure IV. 28 : Cinétique d’adsorption du colorant bleu de méthylène sur laTDUL : Modèle de diffusion intra-particulaire.....	80
Figure IV. 29 : Cinétique d’adsorption du colorant jaune viocryle sur la TDUL : Modèle de diffusion intra-particulaire.....	80
Figure IV. 30 : Cinétique d’adsorption du colorant bleu de méthylène sur la (TDULA-KOH, 1M) : Modèle de diffusion intra-particulaire.....	81
Figure IV. 31 : Cinétique d’adsorption du colorant jaune viocryle sur la (TDULA-KOH, 1M) : Modèle de diffusion intra-particulaire.....	81
Figure IV. 32 : Cinétique d’adsorption du colorant bleu de méthylène sur la (TDULA-NaOH, 1M) : Modèle de diffusion intra-particulaire.....	82
Figure IV. 33 : Cinétique d’adsorption du colorant jaune viocryle sur la : (TDULA-NaOH, 1M) : Modèle de diffusion intra-particulaire.....	82
Figure IV. 34 : Cinétique d’adsorption du colorant bleu de méthylène sur la (TDULA-HCl, 1M) : Modèle de diffusion intra-particulaire.	83
Figure IV. 35 : Cinétique d’adsorption du colorant jaune viocryle sur la (TDULA-HCl, 1M) : Modèle de diffusion intra-particulaire.....	83
Figure IV. 36 : Cinétique d’adsorption du colorant bleu de méthylène sur la (TDULA-H ₂ SO ₄ , 1M) : Modèle de diffusion intra-particulaire.....	84
Figure IV. 37 : Cinétique d’adsorption du colorant jaune viocryle sur la (TDULA-H ₂ SO ₄ , 1M): Modèle de diffusion intra-particulaire.....	84

Liste des tableaux

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante
.....**Erreur !**

Signet non défini.

Tableau I.2: Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants
.....**Erreur ! Signet non défini.**

Tableau II.2: Caractéristiques physico-chimiques de la TDV utilisée (source de l'entreprise CEVITAL).
.....**Er**

reur ! Signet non défini.

Tableau II.3: caractéristiques du colorant jaune viocryl et du bleu de méthylène
.....**Erreur ! Signet non défini.**

Tableau IV.1: pertes de masse des deux matériaux lors des modifications
.....**Erreur ! Signet non défini.**

Tableau IV.2 : le pH point charge zéro pour les différents matériaux
.....**Erreur ! Signet non défini.**

Tableau IV.3: Equations des différents modèles testés
.....**Erreur ! Signet non défini.**

Tableau IV.4: Constantes des différentes modèles pour les différents matériaux et le jaune viocryle.
.....**Er**
reur ! Signet non défini.

Tableau IV.6: les équations des modèles des différents systèmes adsorbat-adsorbant
étudiés.....**Erreur ! Signet non défini.**

Tableau IV.7: Constantes des deux modèles cinétiques pour le colorant jaune viocryle
.....**Erreur ! Signet non défini.**

Tableau IV.8: Constantes des deux modèles cinétiques pour bleu de méthylène
.....**Erreur ! Signet non défini.**

Tableau IV.6: Constantes du modèle de la diffusion intra-particulaire pour les deux colorants et les
cinq matériaux testés.

.....Erreur ! Signet non défini.

Introduction

INTRODUCTION

Les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que le domaine automobile, chimique, papeterie et plus particulièrement le secteur textile, où toutes les gammes de nuance et de familles chimiques sont représentées. Les affinités entre le textile et les colorants varient selon la structure chimique des colorants et le type de fibres sur lesquelles ils sont appliqués. Il n'est pas rare de constater qu'au cours des processus de teinture 15 à 20 % des colorants, et parfois jusqu'à 40% pour les colorants soufrés et réactifs, est évacué avec les effluents liquides qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable.

Ces rejets colorés posent un problème esthétique, mais également sanitaire car un grand nombre de ces colorants est toxique. Comme tous les composés organiques dangereux pour l'homme, les colorants synthétiques réclament des traitements spécifiques cependant, les procédés classiques utilisés par les usines de traitement des eaux usées sont mal et parfois même pas adaptés à la dépollution de ces polluants biocides.

Une technique de traitement adaptée aux rejets de l'industrie du textile doit avant tout atteindre des performances équivalentes lorsqu'on doit traiter un effluent mélangé. C'est pour cela que le procédé d'adsorption sur charbon actif, est le procédé le plus utilisé et recommandé pour le traitement des eaux résiduaires dans les industries textiles [1].

Malgré son efficacité, le charbon actif reste un matériau onéreux et pour la plupart du temps importé. La recherche de nouveaux produits qui proviennent d'une source bon marché s'avère utile.

Nous nous sommes intéressés à la régénération de la terre décolorante utilisée dans la décoloration des huiles végétales. Ce déchet rejeté en grande quantité par l'entreprise CEVITAL est régénéré afin d'être réutilisé dans les traitements d'effluents provenant de l'industrie du textile.

L'objectif de cette étude est donc triple :

- Réduire la pollution engendrée par la terre décolorante chargée en huile ;*
- Régénérer un déchet en l'occurrence la terre usagée ;*

-utiliser la terre régénérée dans le traitement de solutions aqueuses chargées en colorants textiles.

Ce mémoire est scindé en quatre chapitres :

Le premier chapitre consacré à la synthèse bibliographique comporte quatre parties. Dans la première nous avons fait des rappels concernant le phénomène d'adsorption et présenté la modélisation de la cinétique et des isothermes d'adsorption. Dans la seconde partie, nous avons présenté les argiles et leurs modes d'activation suivie d'une partie destinée aux colorants, leurs classifications et leurs dangers et dans la dernière partie de ce chapitre, nous rapportons la synthèse de quelques travaux relatifs à la régénération des terres décolorantes usagées et à l'adsorption des colorants par ces dernières.

Dans le chapitre deux, les différents aspects pratiques de l'étude à savoir, les protocoles expérimentaux utilisés pour la régénération de la terre usée, le procédé d'adsorption des colorants par les terres régénérées ainsi que les méthodes de caractérisation de ces dernières sont présentées.

Le troisième chapitre de ce mémoire est consacré à la caractérisation par DRX, IRTF et le MEB des terres régénérées par les quatre agents d'activation choisis et la terre usée lavée.

Le dernier chapitre de ce mémoire est composé de deux parties dont la première est consacrée à la présentation des résultats liés aux expériences préliminaires ayant permis de sélectionner les paramètres opératoires optimaux relatifs à la régénération de la terre usée. La modélisation des isothermes et de la cinétique d'adsorption de deux colorants (le jaune viocryle et le bleu de méthylène) par la méthode de régression non linéaire représente la seconde partie de ce chapitre.

Une conclusion résumant l'ensemble des résultats obtenus dans cette étude et énumérant quelques perspectives clôture ce mémoire.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

-Généralités sur le phénomène d'adsorption

-Les argiles

-Les colorants

*-Régénération de la terre décolorante
usée et son application pour l'adsorption de
colorants textiles.*

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à la synthèse bibliographique où des généralités sur le phénomène d'adsorption, sur les argiles et sur les colorants textiles ont été présentées. L'étude bibliographique portera également sur les différentes méthodes de régénération des terres décolorantes usées et leurs réutilisations dans diverses applications.

Partie I : Généralités sur le phénomène d'adsorption

I.1 L'adsorption

L'adsorption est un processus de transfert de matière d'une phase liquide (ou gazeuse) vers une phase solide. Cela peut se traduire par une modification des propriétés de l'interface, c'est-à-dire une variation de la concentration de l'adsorbat et la mise en jeu de types d'interaction entre l'adsorbant et le soluté (potentiel d'adsorption). Il existe deux processus importants : la physisorption et la chimisorption [2,3].

❖ Physisorption

La physisorption ou adsorption physique est un processus caractérisé par des énergies relativement peu importantes (forces de Van Der Waals) entre la matrice solide et le substrat. C'est aussi un processus réversible qui ne s'accompagne d'aucune modification de la molécule adsorbée (son identité est conservée), qui se produit aux basses températures et pour des énergies de l'ordre de 10 kcal/mole tout au plus. Cependant, MATSON et MARK [4] préfèrent utiliser le terme d'adsorption non spécifique qui est due aux forces de Van Der Waals (attraction). Elles interviennent essentiellement entre la surface du support et le soluté.

❖ Chimisorption

L'adsorption chimique ou chimisorption résulte de la formation d'une liaison chimique entre l'adsorbat et le substrat. Celle-ci peut être covalente ou ionique. Comparativement à l'adsorption physique, elle met en jeu des énergies d'adsorption plus élevées, qui sont de l'ordre de 100 K cal/mole. Ce processus se produit à hautes températures et, est caractérisé par

son irréversibilité. Comme pour la physisorption, MATSON et al. [2,5] préfèrent employer adsorption spécifique qui résulte de la présence de groupements fonctionnels oxygénés sur la surface de l'adsorbant. Dans ces conditions, ces groupements peuvent être à la base d'interactions se produisant entre les diverses molécules organiques et la surface du matériau. Ce qui peut donc conduire à la formation de complexes avec les groupements carbonyles présents en surface.

I.1.1 Description du mécanisme d'adsorption

La cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans un procédé d'adsorption. Elle permet de mettre en évidence la spécificité des interactions physicochimique entre le soluté et l'adsorbant, d'obtenir la vitesse initiale d'adsorption, le calcul du coefficient de transfert de matière et le coefficient de diffusion [6].

La figure I.1 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

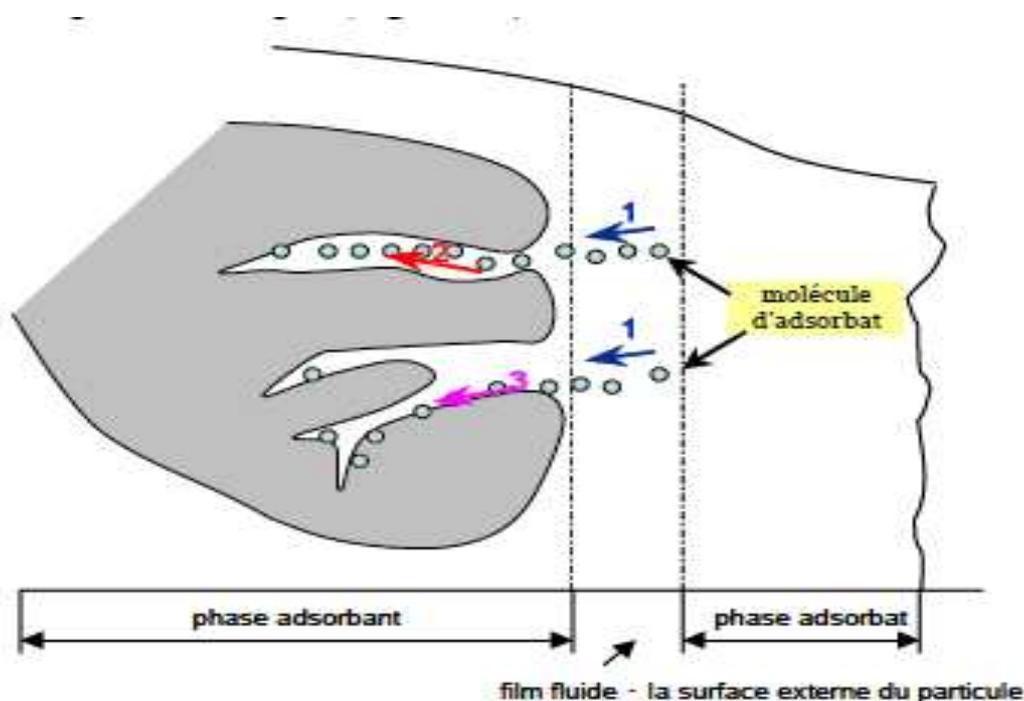


Figure I.1: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain :
 1 – diffusion externe ; 2 – diffusion interne (dans les pores) ; 3 – diffusion dans les micropores.

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière à lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant. Ce processus s'opère en trois étapes :

- Le transfert de matière externe qui se fait par diffusion moléculaire à travers la couche limite de fluide présente autour du grain d'adsorbant ;
- Le transfert de matière interne : les molécules migrent à l'intérieur des macropores et des mésopores de l'adsorbant, de la surface vers l'intérieur du grain ;
- Le transfert de matière interne : les molécules diffusent dans les micropores.

I.1.2 Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après [1]:

- **Surface spécifique**

L'adsorption lui est proportionnelle [7]. 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 [8].

- **Porosité**

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [9].

- **Nature de l'adsorbat**

D'après la règle de LUNDENIUS (Tchobanoglous et al. 2002) : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». D'après la règle de Traube (Adamson, 1960), l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues [7].

- **Polarité**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou 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...).

- **pH**

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [11].

- **Température**

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature qui atteste de la variabilité des processus thermodynamiques.

I.1.3 Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation pouvant exister à l'équilibre entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante [10].

I.1.4 Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure I.2 illustre la forme de chaque type d'isotherme.

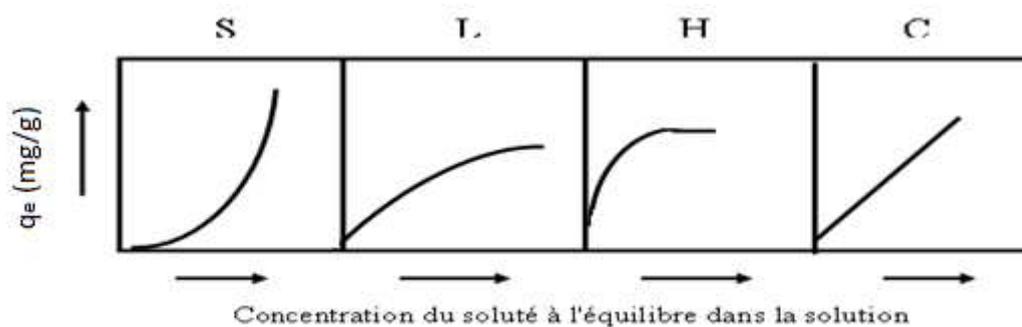


Figure I.2: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et *al.* [11].

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [11] :

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

➤ **Classe L**

Les isothermes de classe L présentent à faible concentration en solution une concavité tournée vers le bas 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. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

➤ **Classe S**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (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 groupement fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [12].

➤ **Classe 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. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [12].

➤ Classe 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 des 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 [12].

I.1.5 Modèles d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration de la solution à l'équilibre à une température donnée. En règle générale, de telles isothermes sont traitées par plusieurs modèles, parmi lesquels on peut citer les modèles de Langmuir, de Freundlich, Temkin, Elovich, etc... Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

I.1.5.1 Isotherme de Langmuir

Développée à l'origine pour décrire les mécanismes d'adsorption d'un gaz sur un solide, l'équation de Langmuir est largement utilisée pour les systèmes biphasiques gaz-solide et liquide-solide.

Dans la théorie initiale, Langmuir suppose que la surface du solide comporte un nombre déterminé et constant de sites d'adsorption. Il indique également que la réaction d'adsorption est réversible (désorption).

Par la suite d'autres hypothèses de validité se sont greffées pour simplifier l'équation :

- Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant ;
- Chaque site ne peut adsorber qu'un ion ou une molécule ;
- L'adsorption est limitée à une seule couche ;
- Il n'y a aucune interaction entre les ions qui s'adsorbent ;
- Tous les sites sont identiques.

Le phénomène d'adsorption est considéré comme dynamique. Il résulte de l'équilibre entre deux phénomènes inverses : l'adsorption et la désorption du soluté.

Le modèle de Langmuir s'exprime sous la forme suivante :

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

Où :

K_L : Constante de Langmuir ;

q_e = quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

q_m = quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche monomoléculaire de soluté (mg/g) ;

C_e = Concentration en soluté de la solution (mg/L) à l'équilibre ;

La représentation de la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) en fonction de C_e conduit à la figure I.3 suivante :

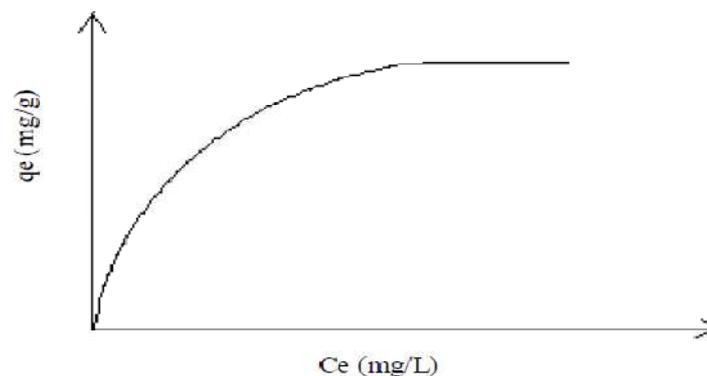


Figure I.3: Représentation de l'isotherme de Langmuir

Lorsque le terme $K_L C_e$ tend vers 0, l'équation de Langmuir devient:

$$q_e = q_{max} K_L C_e$$

Lorsque $K_L C_e$ devient largement supérieur à 1, la surface du solide est complètement saturée et l'équation est réduite à :

$$q_e = q_m$$

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet d'accéder aux valeurs de la quantité maximale pouvant être adsorbée (q_m) et la constante K_L [13].

I.1.5.2 Isotherme de Freundlich

Dans ce modèle, le nombre de sites susceptibles d'adsorber le composé est illimité. Ainsi, contrairement à l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Freundlich ne présente pas de maximum.

L'isotherme de Freundlich est l'une des plus anciennes équations décrivant l'adsorption (1906). Cette isotherme empirique décrit avec satisfaction l'adsorption sur des surfaces énergétiquement hétérogènes (cas de l'adsorption non idéale). Elle se présente sous la forme :

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

K_F et n sont les constantes de Freundlich.

K_F donne une indication grossière sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Lorsque K_F augmente, la capacité d'adsorption augmente aussi.

L'équation du modèle de Freundlich est souvent utilisée sous la forme linéaire suivante :

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

La représentation graphique de $\log q_e$ en fonction de $\log C_e$ permet d'accéder aux Constantes K_F et n .

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$ qui représente l'intensité d'adsorption et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur de $1/n$, on distingue les différents cas suivants [11] :

- $1/n = 1$ l'isotherme est linéaire de type C ;
- $1/n > 1$ l'isotherme est convexe de type S ;
- $1/n < 1$ l'isotherme est concave de type L ;
- $1/n \ll 1$ l'isotherme est de type H.

I.1.5.3 Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin est un modèle semis-empirique qui est beaucoup plus utilisé dans le cadre de l'adsorption chimique. Dans ce modèle on considère que la chaleur d'adsorption décroît de manière linéaire avec le degré de recouvrement et non pas exponentielle comme le cas du système conduisant à l'équilibre de Freundlich. Le modèle de Temkin est donné par [14] :

$$q_e = B \ln(A \cdot C_e)$$

La forme linéaire de l'équation ci-dessus est :

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e$$

avec $B = \frac{RT}{b}$

A : constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale (L/g); [15,16]

B : constante liée à la chaleur d'adsorption;

R : constante des gaz parfaits ;

T : la température.

Si l'adsorption obéit à l'équation de Temkin, la variation de l'énergie de Temkin et la constante d'équilibre de Temkin peuvent être calculées par le tracé de q_e en fonction de $\ln C_e$.

I.1.5.4 Le modèle de Redlich–Peterson

L'isotherme de Redlich Peterson est une isotherme empirique à trois paramètres. C'est une combinaison des éléments des équations de Langmuir et de Freundlich et son mécanisme ne suit pas l'adsorption idéale en monocouche. Il est classé en tant que modèle hybride. Son équation se présente comme suit:

$$q_e = \frac{A_R \cdot C_e}{1 + K_F \cdot C_e^\beta}$$

Où

A_R : constante de l'isotherme de Redlich Peterson (L g⁻¹).

K_F : constante pour unité de (L mg⁻¹)^β, et β est un exposant qui varie entre 0 et 1.

C_e : concentration de l'adsorbat en phase liquide à l'équilibre (mg.L⁻¹).

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg g⁻¹).

Pour des fortes concentrations en adsorbat, l'équation de Redlich Peterson devient équivalente à celle de Freundlich:

$$q_e = \frac{A_R}{K_F} C_e^{1-\beta}$$

$\frac{A_R}{K_F}$ et $(1-\beta)$ correspondent respectivement, aux constantes K_F et $1/n$ du modèle de Freundlich.

Pour $\beta = 1$, l'équation de Redlich Peterson est assimilable à l'équation de Langmuir, avec

$$A_R = K_L q_m \text{ et } K_F = K_L \text{ [17].}$$

I.1.5.5 Le modèle de Sips

Ayant observé le problème de l'augmentation de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre avec le modèle de Freundlich, Sips [16] a proposé une équation semblable à l'équation de ce dernier mais qui présente une limite finie de la quantité adsorbée quand la concentration en adsorbant est suffisamment élevée. Cette équation se présente comme suit :

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e^{1/n}}{1 + K_L \cdot C_e^{1/n}}$$

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

C_e : concentration en équilibre de l'adsorbant (mg L^{-1}).

q_m : quantité maximale de soluté nécessaire pour couvrir la surface de l'adsorbant d'une couche monomoléculaire (mg.g^{-1}).

K_L : constante d'équilibre de Sips (L mg^{-1})^{1/n} et $1/n$ est l'exposant de modèle de Sips [17].

Si $n=1$ on retrouve l'équation de Langmuir et si $n>1$, la surface du solide possède un caractère hétérogène.

I.1.5.6 Le modèle Généralisé

Le modèle généralisé a été proposé par Gimbert et al [15] dont la représentation mathématique est :

$$q_e = q_m \left[\frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \right]^{1/n}$$

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

K_L : Constante d'équilibre (L mg^{-1})^{1/n}.

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

I.1.6 Cinétique d'adsorption

En général, la vitesse d'une réaction est une grandeur observable et mesurable à l'échelle macroscopique. Souvent, on cherche à agir sur elle afin de l'augmenter (accélérer le processus) ou la diminuer selon le cas. La cinétique indique de quels facteurs dépend de la vitesse et montre comment on peut la contrôler [15].

I.1.6.1 Cinétique du premier ordre

L'adsorption du soluté sur la surface d'un adsorbant se produit principalement en trois étapes placées en série. Supposons que la résistance au transfert de matière externe (couche limite) et la résistance au transfert de matière interne (dans la structure poreuse du solide) sont faible, donc le processus d'adsorption est limité par la vitesse de la réaction d'adsorption. Supposons maintenant que l'ion métallique, après avoir traversé le film, rencontre un site actif du solide et réagisse suivant une cinétique de première ordre, l'équation différentielle de Lagergren (1898) s'écrit [19] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)$$

Où q_e et q_t sont respectivement les quantités de soluté adsorbé en mg/g à l'équilibre et à un instant t . K_1 est la constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

La valeur de q_t en mg/g à l'instant t est obtenue par la relation suivante :

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

V : Volume de la solution (L) ;

m : masse de l'adsorbant (g).

C_0 : Concentration initiale de la solution (mg/L) ;

C_t : Concentration résiduelle de la solution (mg/L) à l'instant t .

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour les durées de contact adsorbant - adsorbant et entre 0 et q_t pour les quantités adsorbées, conduit à :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$$

L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifiée en examinant la linéarité de la droite obtenue en portant $\ln (q_e - q_t)$ en fonction de t . L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite obtenue permettent de calculer q_e théorique la constante de vitesse du premier ordre (K_1).

I.1.6.2 Cinétique du second ordre

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de pseudo second ordre et son équation différentielle s'écrit [20] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2$$

K_2 est la constante de vitesse de second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

L'intégrale de cette équation entre 0 et t pour le temps de contact adsorbat-adsorbant, 0 et q_t pour la quantité adsorbée conduit à :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_2 t$$

Ou encore :

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_t} t$$

Dans le cas d'un système répondant à la cinétique de pseudo-second ordre, la représentation de $\frac{1}{(q_e - q_t)}$ en fonction de t conduit à une droite permettant d'accéder à la constante de vitesse K_2 ainsi qu'à q_e théorique [21].

I.1.6.3 Modèle de diffusion interne ou intraparticulaire

La diffusion intraparticulaire est fréquemment l'étape limitante dans beaucoup de processus d'adsorption, particulièrement dans un réacteur agité fermé. La possibilité de la diffusion intraparticulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intraparticulaire proposé par Srivastava et al. [23] :

$$q_t = K_d \sqrt{t}$$

Où :

K_d : Coefficient de diffusion interne ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$).

La représentation de q_t en fonction de \sqrt{t} permet de calculer la constante de vitesse K_d .

Partie II : Les argiles

II.1 Argile

Le terme « argiles » désigne une formation rocheuse et la matière première qui en résulte. Il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($d_p < 2\mu\text{m}$).

L'argile, matériau naturel qui contient habituellement des phyllosilicates (silicates en feuillets), est plastique à l'état humide et durcit par séchage ou chauffage. Elle peut également renfermer des minéraux qui n'induisent aucune plasticité (le quartz par exemple) et/ou de la matière organique : ce sont les phases associées [24].

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence de charges électriques par cette surface et l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

II.1.1 Structure des argiles

Les argiles sont constituées de minéraux dont les particules sont essentiellement des phyllosilicates. L'élément de base constituant la structure des phyllosilicates est un feuillet bidimensionnel silicaté qui résulte de l'empilement de couches tétraédriques (T) et octaédriques (O) d'oxygènes.

Le plan des tétraèdres, noté T, est composé de tétraèdres d'atomes d'oxygène autour de chaque atome noté Z (figure I.4). Chaque groupement ZO_4 partage trois de ses atomes d'oxygènes avec les trois tétraèdres adjacents formant ainsi un réseau plan hexagonal. Les sommets et les bases des tétraèdres sont dans les mêmes plans. Chaque oxygène de la base est lié à deux atomes de silicium par une liaison covalente.

Le plan d'octaèdres, noté O, est formé par des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles autour de chaque atome noté M. Ces octaèdres (figure I.4) forment un réseau hexagonal répété infiniment dans le plan du feuillet. L'association des couches tétraédrique et octaédrique constitue un empilement compact présentant des cavités octaédriques dans lesquelles peuvent se loger des ions bivalents ou trivalents. L'occupation de la couche octaédrique peut être faite soit par 2 M^{3+} (Al^{3+} par exemple), soit par 3 M^{2+} (Mg^{2+} par

exemple), ce qui conduit à distinguer les phyllosilicates dioctaédriques (deux sites octaédriques sur trois sont occupés) des phyllosilicates trioctaédriques (tous les sites sont occupés).

Ces couches tétraédriques ou octaédriques sont donc formées par la superposition de plans d'oxygènes délimitant des cavités de forme tétraédrique ou octaédrique. La stabilité du feuillet est assurée par la présence de cations à l'intérieur de ces cavités. Dans la couche tétraédrique, le cation dominant est Si^{4+} mais de fréquentes substitutions ont lieu avec Al^{3+} et, plus rarement, avec Fe^{3+} . Les sites octaédriques quant à eux, sont généralement occupés par les cations Al^{3+} , éventuellement substitués par Fe^{2+} et surtout Mg^{2+} , pour les couches de type dioctaédriques et Mg^{2+} pour les couches trioctaédriques [25].

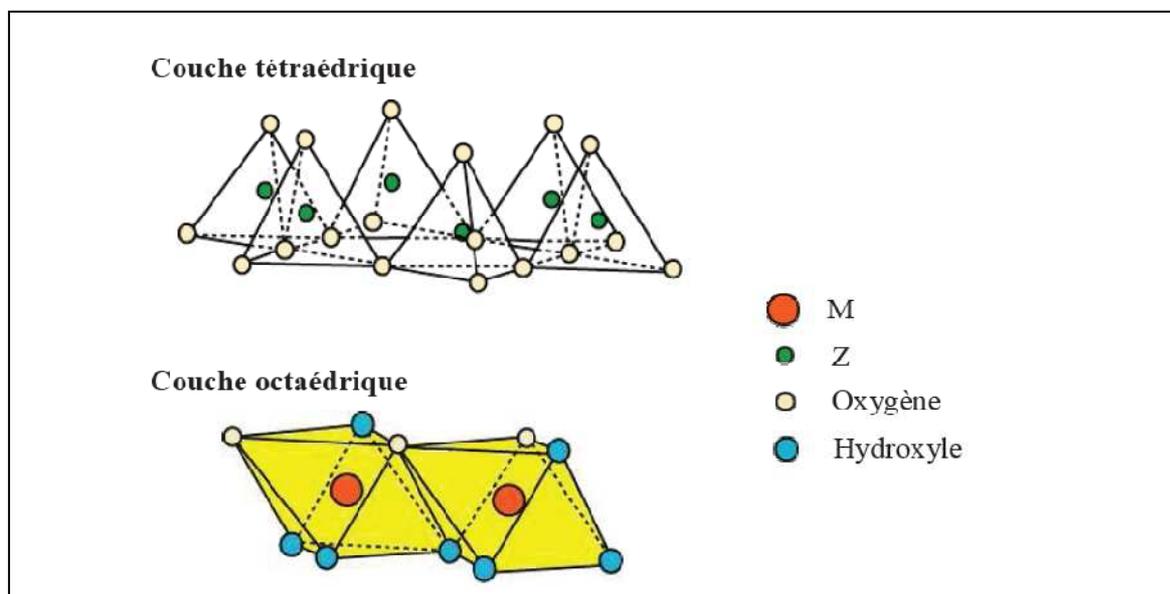


Figure I.4: Représentation des tétraèdres et des octaèdres [25]

II.1.2 Classification des argiles

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes [26] :

- i) **Minéraux à 7 Å** : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

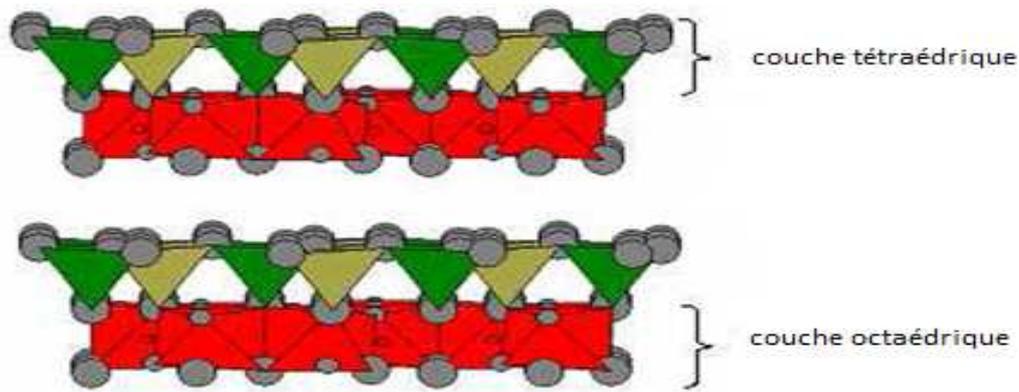


Figure I.5: Structure d'un minéral 1:1 (kaolinite) [27]

- ii) **Minéraux à 10 Å** : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

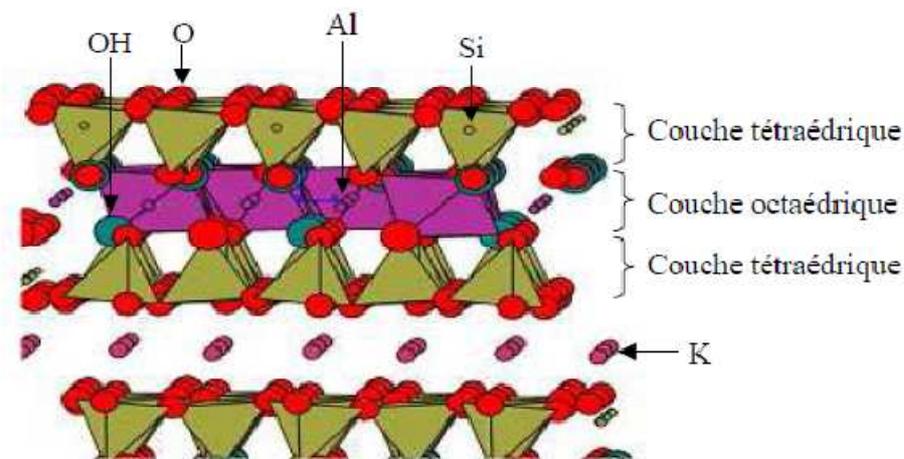


Figure 1.6: Structure idéale d'un minéral 2:1 (smectite) [27]

- iii) **Minéraux à 14 Å** : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires.

II.1.3 Propriétés des argiles

- **Capacité d'échange cationique (CEC)**

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond à la quantité de cations pouvant être mobiles et échangés dans la structure. La valeur de CEC de la montmorillonite signifie que les cations ne sont pas irrémédiablement liés aux feuillets et que l'hydratation influence les liaisons cations-feuillets.

La capacité d'échange cationique est comprise entre 80 et 150 méq/100 g d'argile, selon la taille des particules, la nature des cations et le taux d'hydratation [28].

- **Surface spécifique**

La surface des argiles est composée de la surface externe comprise entre les particules et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire. L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé [29].

- **Phénomène de gonflement**

L'espace interfoliaire des argiles est occupé par des cations qui compensent le déficit de charge des feuillets d'argile. Lorsque le matériau est hydraté, ces cations ont la capacité de s'entourer de molécules d'eau. Dans le cas de la montmorillonite, les forces d'attractions électrostatiques entre les feuillets (forces de Van der Waals) n'étant pas suffisantes pour s'opposer à la pénétration de l'eau dans les espaces interfoliaires, l'intercalation de molécules d'eau dans les espaces interfoliaires conduit à un écartement des feuillets (figure I.7) [30].

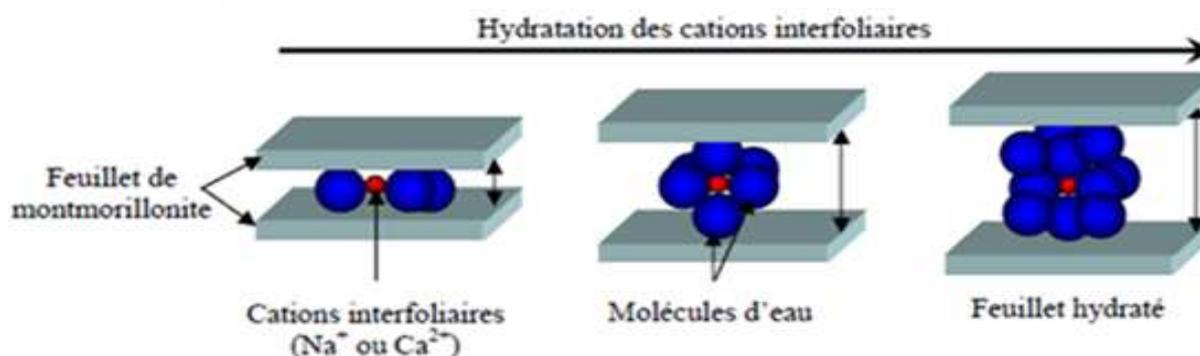


Figure 1.7: Régénération schématique et augmentation de l'espace interfoliaire des phases argileuses gonflantes par hydratation des cations en position échangeable

II.1.4 Activation des argiles

L'activation est un procédé classique qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement physique (thermique) ou chimique afin d'améliorer leur capacité à adsorber des matières colorées et d'autres impuretés présentes dans les huiles et les solutions [31, 32]. Le comportement physique et chimique des argiles a été étudié par plusieurs chercheurs [33]. Le traitement ou la modification des minerais d'argile est classifié en deux catégories (activation physique et activation chimique).

II.1.4.1 Activation chimique

L'activation chimique se fait souvent à chaud, rarement à froid car elle donne de mauvais résultats. La chaleur accélère la réaction d'attaque de la charpente d'Al, Mg et Fe par les protons de l'acide (figure I.8). Le mécanisme d'activation acide est au début un échange ionique entre les cations interfoliaires de l'argile et les protons de l'acide. Progressivement les protons vont dissoudre la charpente de Mg, Al et Fe qui sont les plus vulnérables [34]. Ce départ rapide des composés formant la structure de l'argile se traduit par une amélioration de la porosité et de la microporosité du matériau argileux. Par conséquent il permet d'améliorer rapidement ses propriétés d'adsorption.

Dans une activation chimique (acide), on utilise généralement des acides forts, tels que l'acide sulfurique [35,36], l'acide chlorhydrique [37,38,39] et l'acide phosphorique [40] ou l'acide nitrique [41]. Cette activation chimique est souvent accompagnée par le départ d'abord des éléments Na^+ , Ca^{2+} et Fe^{3+} ensuite suivront les composés Al_2O_3 , MgO et Fe_2O_3 . Les composés du Mg partent plus facilement que ceux de Fe et Al [37]. La charpente de Si n'est pas affectée par le phénomène d'activation, d'ailleurs son taux augmente dans le matériau [36,37] lorsqu'on mesure la composition chimique en éléments minéraux contenus dans l'argile activée à l'acide. L'attaque acide suivie par la dissolution des éléments structuraux du matériau provoque la déshydratation de la bentonite et le début de formation de silice amorphe [37, 40, 41]. Cependant, une quantité d'Al persistera dans le composé argileux sous forme d'impureté résistant à l'attaque acide, malgré un long séjour dans celui-ci [37].

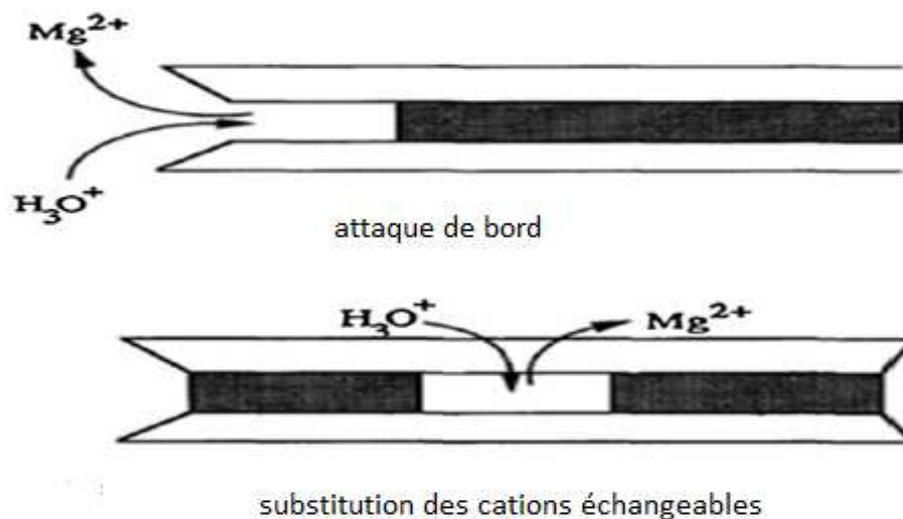


Figure 1.8: Mécanisme de l'activation acide [42]

II.1.4.2 Activation physique (thermique)

L'activation physique est une exposition de l'argile à la chaleur pouvant atteindre plusieurs centaines de degrés Celsius. Le traitement thermique provoque quelques modifications dans la structure de l'argile et il est limité par la résistance du matériau aux élévations de température qui pourraient détruire l'argile. Le départ de l'eau interfoliaire est presque total à 220 °C environ tandis que le départ de l'eau de constitution et des hydroxyles des octaèdres a lieu à des températures très élevées, entre 350 et 1000 °C. Cette déshydratation libère des sites accroît la surface spécifique de l'argile, par conséquent la capacité d'adsorption du matériau traité est améliorée [43, 44].

Partie III: Les colorants

III.1 les colorants

Le premier écrit faisant référence à l'utilisation de teintures naturelles est daté de 2600 ans avant J.C. Ce n'est qu'en 1856 que William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, a découvert la première matière colorante synthétique. Il l'appela "mauve", c'est l'aniline qui est un colorant basique. L'industrie des colorants synthétiques était alors née.

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection.

Ces rejets, composés de surfactants, de biocides, de suspensions solides, d'agents de dispersion et de mouillage, de colorants et de métaux sous forme de traces, sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles [10].

III.1.1 Généralités sur les colorants

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau I.1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [45].

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante

Groupements chromophores	Groupements 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)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

III.1.2 Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants (Crepay, 2004) :

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...)
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments) ;
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants) ;
- Dans l'industrie des cosmétiques ;
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires) ;
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles ;
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

III.1.3 Colorants utilisés dans le textile

Nous distinguons essentiellement [10]:

a) Les colorants cationiques (ou basiques)

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. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

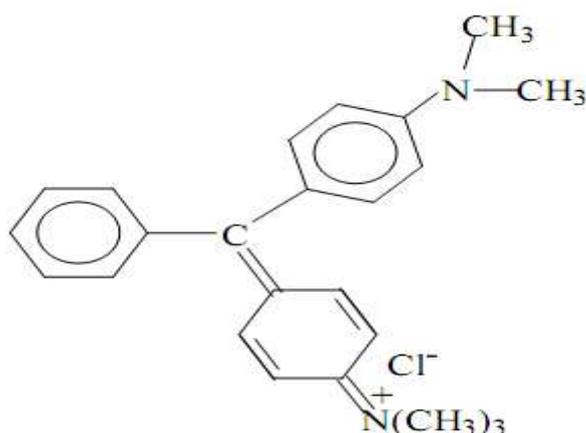


Figure I.9: colorant vert basique 4

b) Les colorants acides

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les 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.

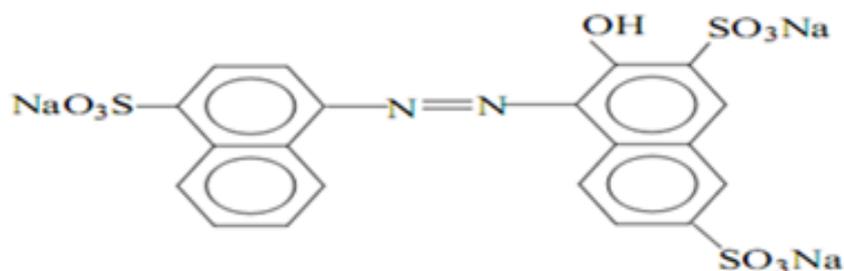


Figure 1.10: Colorant rouge acide 27

c) Les colorants directs (ou substantifs)

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

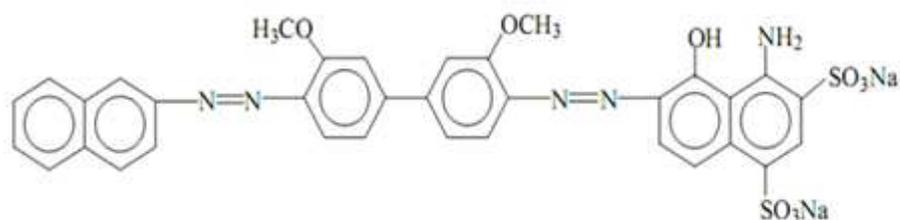


Figure 1.11: Colorant direct bleu 1

Tableau 1.2: Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [46]

Classe de colorant	Fixation (%)	Fibres utilisées
Acide	80 - 93	Laine, nylon
Basique	97 - 98	Acrylique
Direct	70 - 95	Cellulose

III.1.4 Toxicité des colorants des rejets industriels

Les rejets d'effluents chargés en colorants des industries textiles, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, est liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto-épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...). Dans ces conditions, la dose létale (DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi une DL50 signifie la mort de 50 % d'espèces animales testés en expérimentation [46].

Les données bibliographiques ont mentionné que :

- Les algues peuvent être inhibées à 35 % ou stimulés à 65 % par les rejets d'effluents dans les industries textiles. Ces résultats ont été obtenus lors des prélèvements effectués sur la cote ouest des U.S.A [47].

- le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/L et 2 mg/L respectivement [48].

- le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1mg/L [48].

- les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montré que le colorant cationique (sandocryl orange) est très toxique pour les micro-organismes. En effet, après un temps de contact de 5 jours, le taux d'inhibition est estimé à 96,5 %. Ce taux est cependant plus faible avec le colorant acide [49].

Partie IV: Régénération de la terre décolorante usée et leurs applications pour l'adsorption de colorants textiles

IV.1 Régénération de la terre décolorante usée (TDU) utilisée dans le raffinage des huiles alimentaires

La terre décolorante usée (TDU) rejetée par les entreprises de raffinage des huiles alimentaires contient un pourcentage important d'huile. Son rejet, dans la nature sans aucun traitement préalable, en fait un déchet polluant de l'environnement. Des travaux ont été entrepris dans le but de valoriser ce déchet afin de lutter contre la pollution de notre environnement et les réutiliser dans l'élimination par adsorption de polluants organiques tels que les colorants textiles.

IV.1.1 Aperçu des travaux de la littérature relatifs à la régénération de la terre décolorante usée

La toxicité de la terre décolorante usée rejetée dans la nature a poussée les chercheurs à trouver une solution pour ce véritable problème. Voici quelques travaux de la littérature relatifs à la régénération de la terre décolorante usée et à la réutilisation dans diverses applications:

EL.FOLETTO, C. C.A. ALVER [51] ont déshuilé la TDU en utilisant le méthyle éthyle cétone, acétone, éther et l'hexane. La terre déshuilée est ensuite soumise à une calcination à des températures comprises entre 300 et 600 °C et des durées de calcination comprises entre 0 et 180 min. Le matériau préparé est ensuite utilisé dans la décoloration de huile de Soja (100 mL de cette huile ont été chauffés à 100 °C sous un vide de 450 mmHg, mélangés ensuite à 1g de la terre régénérée).

Un taux de décoloration de 90 % pour les deux terres traitées avec le méthyle éthyle cétone suivi d'une calcination pendant 30 min à 500 °C et 600 °C. Ils ont conclu que le taux de décoloration de la terre décolorante régénérée (TDR) est supérieur à celui de la terre décolorante vierge (TDV).

AL ZHRANI et al. [52] ont étudié la régénération de la TDU en utilisant quatre solvants d'extraction dans le but de récupérer l'huile restante dans le déchet. Les taux d'huile extraite par le méthyl éthyl cétone, l'acétone, l'éther et l'hexane sont respectivement 72 %, 70 %, 65 % et 60 %.

67 %, 60 % et 42 %. La terre déshuilée subit une calcination dans un domaine de température compris entre 400 et 600 °C et pour des durées de calcination comprises entre 15 et 180 min. les matériaux obtenus sont ensuite utilisés dans la décoloration de l'huile de maïs dégommée et ils ont constaté que les capacités maximales de décoloration de l'huile sont comprises entre 86,3 % et 94 %.

E.W. WAMBUS et al. [53] ont déshuilé la terre décolorante usée en utilisant un solvant d'extraction qui est le méthyle éthyle cétone, puis carbonisé la terre déshuilée dans un four à moufle pendant 12 h à des températures de 50- 110- 200- 300- 330- 350- 370- 400- 450- 500- 600- 650- 700- 800 et 1000 °C. Les différents échantillons ont été testés pour l'adsorption des ions Cu^{2+} . D'après les résultats obtenus, ils ont constaté que la température optimale de carbonisation est comprise entre 350 et 370°C où le taux d'adsorption des ions Cu^{2+} est de 90 %.

BOUKERROUI et OUALI [54] ont eux aussi procédé à la régénération de la terre décolorante usée par traitement thermique à 500 °C suivi d'un lavage à froid avec une solution d'acide chlorhydrique (1N). Le matériau obtenu est ensuite utilisé dans la décoloration d'une huile alimentaire et dans l'élimination d'un colorant textile basique.

LEE et al. [55] ont traité la terre décolorante usée avec de l'acide sulfurique dans un intervalle de concentrations [1- 40 %] suivi d'un chauffage au four en présence d'air dans un intervalle de [120 - 350 °C] pendant 24 h. l'adsorbant préparé est ensuite utilisé dans la décoloration de l'huile de palm. Le taux de décoloration maximum est obtenu avec la terre calcinée à 350 °C et une concentration en H_2SO_4 de 10 %.

Pour la régénération d'une terre décolorante usée d'une raffinerie d'huile de table, M. MANA et al. [56] ont traité cette terre décolorante usée avec une solution d'hydroxyde de sodium (1N) suivi d'un traitement thermique à 100° C. Le matériau obtenu (TDUR) est ensuite lavé, séché et caractérisé par la DRX, IRTF et BET et ils ont constaté que le traitement thermique et l'imprégnation avec la base n'a pas affecté la structure principale de l'argile. L'étude de la sorption de la safranine, du bleu de méthylène et des ions Pb^{2+} sur la TDUR, la TDU et la terre décolorante vierge (TDV) a été réalisée [56, 57].

Récemment, les travaux de M. MANA et al. [58] consacrés à la modification de la TDU par une solution de cethyltriméthylammoniumbromide [18,2 g de la TDU sont mis en suspension dans 100 ml de cethyltriméthylammoniumbromide (10 mM)] ont été rapportés. Le solide obtenu est ensuite lavé avec de l'eau distillée et séché à 100 °C avant de l'utiliser comme adsorbant dans l'élimination d'un colorant acide. Les résultats obtenus ont montré que la capacité maximale d'adsorption de ce colorant (100 mg/g) a été obtenue en milieu acide à pH 3 et que l'augmentation de la température défavorise l'adsorption du colorant acide sur la terre régénérée.

W.T.TSAI et al. [59] dans leur étude pour régénérer la terre décolorante usée ont imprégné cette dernière dans une solution de chlorure de potassium (KCl) suivi d'un traitement thermique à 600 °C pendant 1h. Ils ont obtenu un matériau ayant une surface spécifique de 117 m²/g, un volume poreux de 0,22 cm³/g et une densité de 2,164 g/cm³. La TDUR est ensuite utilisée dans l'adsorption du colorant violet basique (violet de l'éthylène). La même méthode de régénération a été utilisée par les mêmes auteurs [60] mais cette fois-ci ils ont utilisé le ZnCl₂ comme agent d'imprégnation et une température de 570 °C pendant 1h. La surface spécifique de la TDUR obtenue est comprise entre 73 et 92 m²/g alors que celle de la TDV est de 245 m²/g. Ils ont testé le matériau obtenu dans l'élimination de certains colorants acides. Les résultats de ces études ont montré que le matériau ainsi traité n'est pas un adsorbant efficace dans l'élimination des colorants acides.

Après avoir régénérée la terre décolorante usée, ils l'ont utilisée dans l'adsorption du colorant basique (le violet de l'éthylène) en solution aqueuse. Les résultats de leur étude ont montré que l'adsorption du violet de l'éthylène dépend du pH et de la température.

-Les capacités maximales d'adsorption de ce colorant ont été obtenues en milieu basique à pH 11 et en milieu acide en pH 3.

-la capacité d'adsorption du violet de l'éthylène augmente en augmentant la température de 15 à 45 °C ce qui traduit la nature endothermique de l'adsorption.

C. MEZITI et A. BOUKERROUI [61] ont régénéré par traitement physico-chimique une terre décolorante usée (TDU). La TDU est d'abord imprégnée avec une solution de chlorure d'ammonium (3N) puis traitée thermiquement au four sous une température de 400 °C. Le matériau obtenu est mis en suspension dans une solution d'acide chlorhydrique (1N) à 10 % massique. Les échantillons lessivés par la solution de HCl sont filtrés puis lavés abondamment à l'eau distillée afin d'éliminer les cendres et les traces de l'agent d'activation

(NH₄Cl) ou de HCl puis séchés dans une étuve à 80 °C pendant une nuit. Les trois matériaux (TDV, TDU et TDUR) sont caractérisés afin d'identifier leurs propriétés physico-chimiques. Pour cela ils ont utilisé plusieurs techniques à savoir: la DRX, l'IRTF, le MEB et le BET.

- Les spectres de diffraction des rayons X (DRX) des différents échantillons (TDV, TDU, TDUR) ont montré que le traitement thermique n'a pas affecté la structure principale du matériau.

- la spectroscopie IRTF a montré que le traitement thermique provoque seulement la disparition des composés organiques de la terre décolorante usée.

- L'analyse de la texture poreuse des échantillons, réalisée par BET a révélé un accroissement de la porosité pour la TDUR, comme ils ont enregistré une augmentation de la surface spécifique. Cette information est confirmée par des observations réalisées au microscope électronique à balayage qui a mis en évidence le développement de la structure poreuse du matériau régénéré comparé au matériau vierge.

La terre décolorante usée régénérée est ensuite utilisée dans l'élimination d'un colorant basique (Rouge Asucryl) présent en milieu aqueux.

L'influence des différents paramètres physico-chimiques sur l'adsorption de ce colorant textile sur les deux adsorbants (TDV et TDUR) a été mise en évidence.

Les résultats obtenus ont montré que:

- L'équilibre d'adsorption est atteint en moins de 30 min de temps de contact solide-colorant.

- La quantité de colorant adsorbé sur les deux adsorbants augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en soluté.

- La vitesse d'agitation de la suspension n'a aucun effet sur l'adsorption du colorant à partir de 200 tr/min.

- La variation du pH de la solution n'a pas d'effet sur l'adsorption du colorant par la terre décolorante vierge (TDV) et usée régénérée (TDUR).

- La température affecte peu le processus d'adsorption de la molécule du colorant sur les deux adsorbants

IV.1.2 Aperçu des travaux de la littérature relatifs à l'élimination des colorants textiles

M. UGURLU [62] a fait une étude comparative de l'adsorption d'un colorant industriel rouge Remazol B (RRB) à partir d'une solution aqueuse sur une sépiolite activée thermiquement (SAT) et une sépiolite activée avec un acide (SAA). Les résultats obtenus ont montré que la quantité de colorant adsorbé sur le matériau (SAA) est plus importante que celle adsorbée sur le matériau (SAT) et que l'adsorption du colorant (RRB) dépend de la température, du pH et de la concentration du colorant.

S. KACHA et al. [63] ont étudié l'élimination de deux colorants acides (Jaune Supranol 4GL et Vert Nylomine) et de deux colorants dispersifs (Rouge Foron RDGL et Violet Foron S3RL) par une bentonite brute et une bentonite associée à un sel d'aluminium. Ils ont montré que la bentonite associée au sel d'aluminium est plus efficace pour le traitement de ces colorants que la bentonite brute.

A. KHENIFI et al. [64] ont étudié l'élimination d'un colorant industriel "jaune Supranol 4GL" à partir d'une solution aqueuse en utilisant une bentonite modifiée par le cétyle-tri-méthyle-ammonium. Ils ont montré que la quantité de colorants adsorbée sur la bentonite modifiée est plus importante que celle adsorbée sur une bentonite naturelle et que le taux d'élimination de ce colorant est de 90 % pour une concentration initiale en colorant de 100 mg/L et un rapport solide/solution de 0,5 %.

M. MANA et al. [56] ont étudié l'adsorption de deux colorants basiques (le bleu de méthylène et le safranine) sur trois matériaux (TDU, TDUR et TDV). L'adsorption de ces deux colorants a été effectuée en système batch (25 mg d'adsorbant sont introduits dans 50 mL de la solution de colorants de concentration 100 mg/L). Ils ont constaté que le pH n'a pas une influence sur l'adsorption des deux colorants sur la TDUR comme le montre la figure I.13.

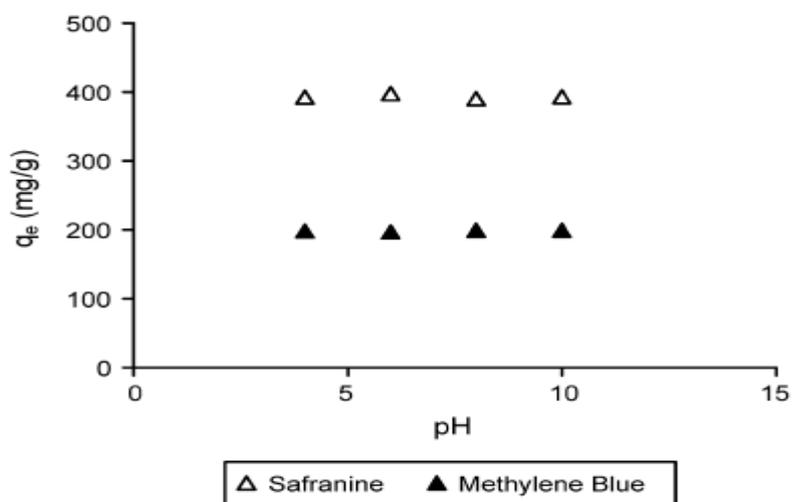


Figure 1.13: effet du pH de la solution initiale du bleu de méthylène et du safranine sur la quantité de colorants adsorbés sur la TDUR

L'étude de l'influence du temps de contact adsorbant-adsorbat sur les quantités de colorants adsorbés sur la TDUR, la TDV et la TDU (figure I.14) a permis de constater que l'équilibre d'adsorption du safranine et du bleu de méthylène est atteint après 40 et 300 min respectivement, sur le premier matériau, après 180 et 240 min respectivement pour le deuxième matériau et après 240 et 300 min respectivement pour le troisième matériau. Les résultats de l'étude cinétique ont montré que la TDU a retrouvé ses capacités d'adsorption après sa régénération. En effet, sa capacité d'adsorption exprimée en pourcentage est de 99 % (199 mg/g) et de faibles capacités d'adsorption sont observées pour la terre non traitée (57 et 40 % respectivement pour l'adsorption du safranine et du bleu de méthylène). La capacité d'adsorption de la TDV est de 192 mg/g pour le safranine et 199 mg/g pour le bleu de méthylène.

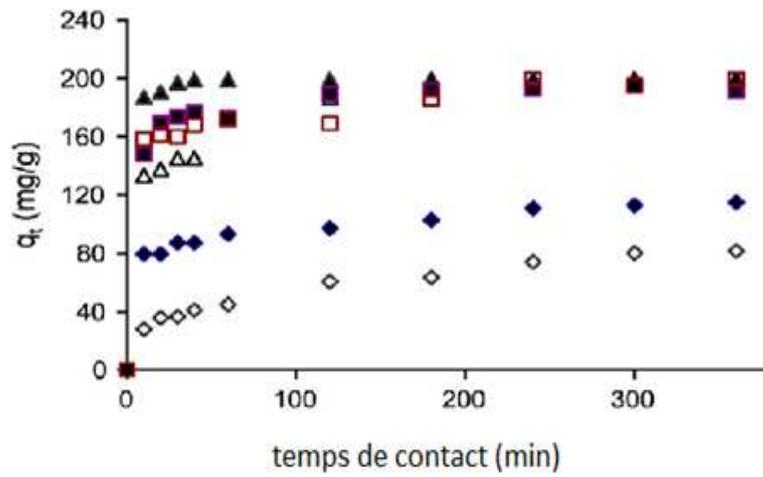


Figure 1.14: Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption des deux colorants sur la TDV, TDU, et TDUR

◆ saf sur TDU ◇ BM sur TDU ▲ saf sur TDUR
 △ BM sur TDUR ■ saf sur TDV □ BM sur TDV

Chapitre II

*MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE
ET METHODES DE
CARACTERISATION ET D'ANALYSE*

CHAPITRE II

MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE ET METHODES DE CARACTERISATION ET D'ANALYSE

Ce chapitre a pour objectif de présenter les matériels utilisés dans le cadre de cette étude sans omettre, bien sur, d'exposer les diverses techniques utilisées pour caractériser les matériaux adsorbants, les méthodes d'analyse ainsi que les protocoles expérimentaux.

II.1 Réactifs utilisés

- Produits chimiques :

- ✚ Soude (NaOH), pureté 97 % ;
- ✚ Potasse (KOH), pureté 85 % ;
- ✚ Acide chlorhydrique (HCl), pureté 37 % et de densité 1,181.
- ✚ Acide sulfurique (H₂SO₄), pureté 98 % et de densité 1,84. .

-Les terres décolorantes vierge (TDV) et usée (TDU) utilisées dans cette étude, nous ont été fournies par l'unité de raffinage des huiles alimentaires du groupe CEVITAL sis à Béjaia.

Les composants chimiques majeurs de la TDV et ses caractéristiques physico-chimiques essentielles mentionnés sur la fiche technique de l'entreprise, sont présentés dans les tableaux II.1 et II.2, respectivement :

Tableau II.1: Composition chimique de la Terre Décolorante Vierge (TDV) (source de l'entreprise CEVITAL).

Composants de la TDV	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O ₃	K ₂ O
% massique	74,2	12,3	3,1	1,1	1,1	0,4	0,5

Tableau II.2: Caractéristiques physico-chimiques de la TDV (source de l'entreprise CEVITAL).

Propriétés	Conditions de mesure	Valeur moyenne
Humidité	103±2 °C, 2heures	5,9 % massique
pH	2 % en massique	3,1
Masse volumique apparente	/	520 Kg/m ³
Surface spécifique par la méthode de BET	/	186 m ² /g
Taille des particules	< 45 µm	70 % massique
	45 – 75 µm	82,2 % massique
	75 – 150 µm	97,8 % massique

- Le colorant jaune viocryle a été fourni par l'entreprise de Fabrication de Divers Textiles (Alfaditex) de Remila (Béjaia). Il appartient à la famille des colorants textiles basiques. Sa structure chimique est la suivante :

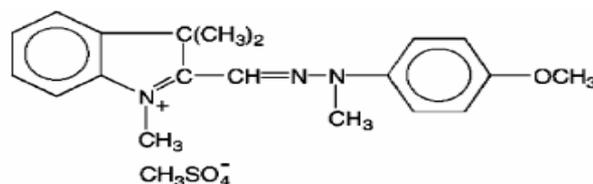


Figure II.1 : Structure chimique du jaune viocryle

-Le bleu de méthylène est un colorant cationique qui appartient à la famille des Xanthines. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne. Sa structure chimique est la suivante :

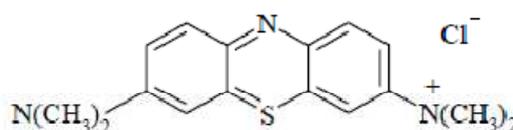


Figure II.2 : Structure chimique du bleu de méthylène

Tableau II.3: Caractéristiques du jaune viocryl et du bleu de méthylène

Nom commercial	NOM	Numéro C.I	M (g/mol)	λ_{\max} (nm)
Jaune viocryle 8GLS 200% basique	Jaune Basique 28 (JB28)	48054	433	412
Bleu de méthylène	Bleu de Méthylène (BM)	52030	333.6	664

C.I: Color Index.

II.2 Préparation et caractérisation physico-chimique des matériaux adsorbants

Dans ce travail nous avons utilisé six matériaux adsorbants:

- Une Terre Décolorante Usée Lavée: TDUL ;
- Une Terre Décolorante Usée Lavée Activée avec KOH: TDULA-KOH;
- Une Terre Décolorante Usée Lavée Activée avec NaOH : TDULA-NaOH ;
- Une Terre Décolorante Usée Lavée Activée avec HCl : TDULA-HCl ;
- Une Terre Décolorante Usée Lavée Activée avec H₂SO₄ : TDULA-H₂SO₄ ;
- Une Terre Décolorante Vierge : TDV.

Les techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation de ces matériaux sont : l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

II.2.1 Préparation des adsorbants :

❖ Lavage de la terre décolorante usée

La terre décolorante usée subit une série de lavages à l'eau chaude pour la débarrasser des huiles et de toutes les substances qui sont solubles dans l'eau chaude. Le matériau lavé

est ensuite filtré, séché dans une étuve à une température de 105 °C pendant 24 h, le matériau récupéré est ensuite broyé puis mis dans un endroit sec, à l'abri de l'humidité.

❖ Activation chimique de la terre décolorante lavée

L'activation de la terre décolorante lavée a été réalisée avec le KOH, le NaOH, le HCl et le H₂SO₄ afin de mettre en évidence le meilleur agent permettant de récupérer les bonnes caractéristiques d'adsorption de la terre décolorante.

L'influence de la concentration en agent et du temps de modification sur le rendement et la capacité d'adsorption des adsorbants en été étudiés. Pour ce faire, des échantillons de 20 g du matériau ont été traités avec des solutions aqueuses de différentes concentrations en NaOH, KOH, HCl et H₂SO₄. L'ensemble matériau-solution est porté à ébullition pendant un certain temps en utilisant le montage présenté en figure II.3. Le mélange est ensuite filtré et le matériau modifié est lavé abondamment à l'eau distillée. Le lavage est arrêté lorsque la conductivité de l'eau de lavage est pratiquement identique à celle de l'eau distillée utilisée. Cette étape de lavage a pour objectif d'éliminer le reste de l'agent d'oxydation utilisé. Le matériau lavé est ensuite séché dans une étuve à 105 °C pendant 24 heures.

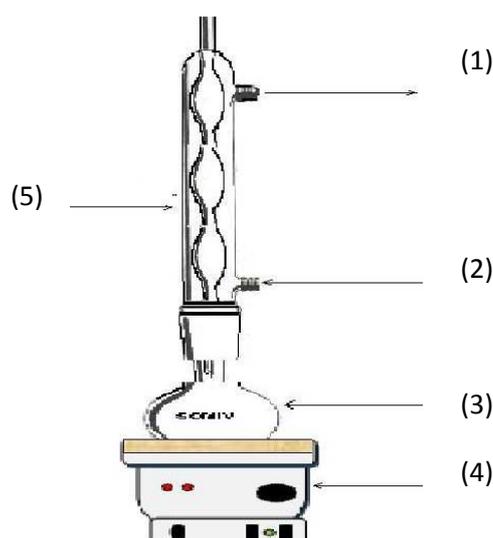


Figure II.3 : Schéma de l'installation utilisée pour l'activation des matériaux.

- 1- sortie de l'eau de refroidissement ;
- 2- l'entrée de l'eau de refroidissement ;
- 3- Ballon ;
- 4- Chauffe ballon ;
- 5- Système de réfrigération.

II.2.2 Techniques de caractérisation du matériau

Le lavage et le traitement chimique de la terre décolorante usée peuvent induire des modifications dans la structure du matériau. Les techniques de caractérisation utilisées sont la spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

II.2.2.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est une méthode d'analyse basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [66].

Les spectres des échantillons analysés ont été obtenus grâce à un spectromètre SHIMADZUE FTIR 8400S, sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . Au préalable, les échantillons analysés ont été conditionnés sous forme de dispersion (1 % massique) dans une pastille de KBr (99 %).

II.2.2.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La structure des argiles a été caractérisée par diffraction des rayons X, qui est une méthode d'analyse non destructive utilisée en général pour déterminer la structure cristalline d'un échantillon. Les analyses de diffraction de rayons X ont été effectuées sur un appareil de type X pert Pro Panalytical en utilisant la raie K du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$. Les diffractogrammes ont été enregistrés de 0° à 8° (2θ) avec un pas de 0,017.

II.2.2.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode d'analyse qui permet de déterminer la morphologie et l'état de surface d'un matériau. Elle fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié [68]. Les observations en microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur un microscope de type philips. Les échantillons analysés ont été dispersés sur une pastille dont la surface est adhésive.

II.3 Application de la terre décolorante usée régénérée pour l'élimination de deux colorants textiles

Après avoir régénérée la terre décolorante usée et caractérisé la terre décolorante vierge (TDV), la terre décolorante usée (TDU), la terre décolorante usée lavée (TDUL) et la terre décolorante usée lavée et activée, nous les avons testées dans l'adsorption de deux colorants textiles en solutions aqueuses.

II.3.1 Protocole expérimental

Toutes les expériences, quel que soit le paramètre étudié, ont été réalisées dans un réacteur batch agité (figure II.4) en mettant en contact une masse de 0,5 g d'adsorbant avec 500 mL d'une solution de colorant de concentration C_0 (mg/L) et portée préalablement à des valeurs de température et de pH désirées. Ce mélange est soumis à une agitation fixe de 720 tr/min à l'air libre et des prélèvements sont effectués à intervalles réguliers.

Les échantillons prélevés sont centrifugés et la concentration résiduelle est déterminée grâce à un spectrophotomètre UV-Visible, après établissement d'une courbe d'étalonnage (annexe 1).



Figure II.4 : Dispositif expérimental utilisé pour les tests d'adsorption.

Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre UV-Visible de marque NANOCOLOR UV/VIS piloté par un ordinateur. Les échantillons sont analysés à la longueur d'onde maximale λ_{\max} correspondant au maximum d'absorption du colorant. λ_{\max} est déterminée après balayage du domaine de longueurs d'ondes comprises entre 400 et 800 nm sur un échantillon de solution concernant le colorant. La concentration résiduelle en colorant est obtenue en mesurant son absorbance à λ_{\max} et en utilisant la courbe d'étalonnage absorbance- concentration.

II.3.2 Détermination des courbes d'étalonnage

Des étalons de concentrations connues ont été préparés à partir d'une solution mère à 1 g/L de colorant. Ces étalons sont ensuite analysés par spectrophotomètre UV-Visible à $\lambda_{\max} = 412$ nm pour le jaune viocryle et $\lambda_{\max} = 664$ nm pour le bleu de méthylène. On a tracé ensuite les droites d'étalonnage donnant l'absorbance (abs) en fonction des concentrations (C) des solutions (annexe 1) dans le domaine de concentrations qui obéit à la loi de Beer Lamber :

$$\text{abs} = \epsilon \cdot L \cdot C$$

abs : Absorbance ;

ϵ : Coefficient d'absorption spécifique de l'élément à doser (soluté) ;

L : Epaisseur de la cellule optique ;

C : Concentration en soluté.

II.3.3 Calcul des quantités adsorbées

Nous avons utilisé pour le calcul de la quantité du colorant adsorbé à l' instant t l'équation suivante :

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

q_t : quantité adsorbée (mg/g) ;

V : volume de la solution (L) ;

m: masse de l'adsorbant (g) ;

C_0 : concentration initiale de la solution (mg/L) ;

C_t : concentration résiduelle de la solution à l'instant t (mg/L).

II.3.4 Pourcentage de décoloration

Le pourcentage de décoloration est estimé en utilisant :

$$R (\%) = 100 * (C_0 - C_e) / C_0$$

C_0 : Concentration initiale en mg/L.

C_e : Concentration à l'équilibre en mg/L.

Chapitre III

*CARACTERISATION DES ARGILES
VIERGES ET REGENEREES*

CHAPITRE III

CARACTERISATION DES ARGILES VIERGE ET REGENEREES

La caractérisation physico-chimique des argiles testées est essentielle car les propriétés d'adsorption sont étroitement liées à la taille et la configuration des cavités (pores) et la nature chimique des groupements fonctionnels de surface des adsorbants. Différentes techniques telles que la Diffraction des Rayons X (DRX), la Spectroscopie Infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ont été utilisées.

III.1 Caractérisation physico-chimique des adsorbants utilisés

III.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X nous a permis d'identifier les différentes phases minéralogiques qui constituent les poudres minérales étudiées. La DRX est la technique la plus largement utilisée pour identifier les phases cristallines présentes dans les échantillons d'argiles [68-70].

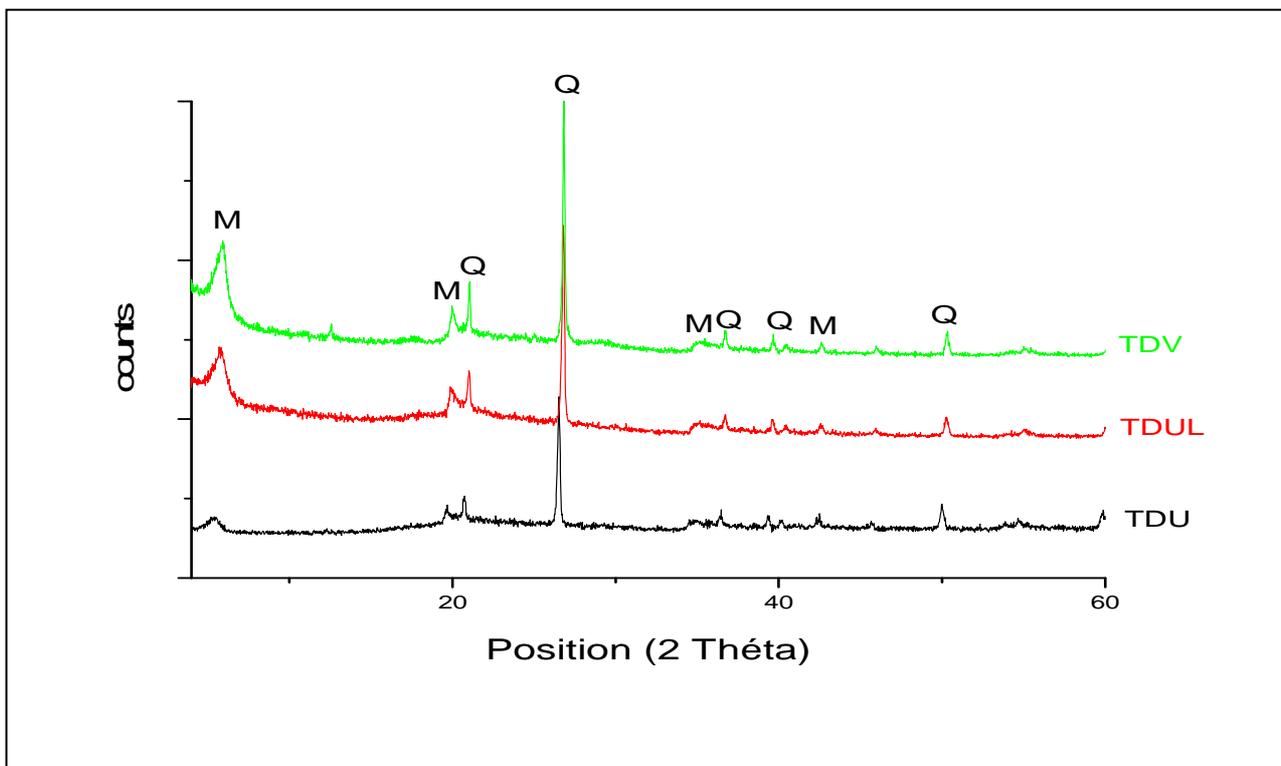


Figure III.1: Spectres DRX des terres décolorantes vierge (TDV), utilisée lavée (TDUL) et usée (TDU)

L'analyse des diffractogrammes (Figure III.1) relatifs aux matériaux TDV, TDUL et TDU montre qu'il n'y a pas de différence notable entre les trois spectres. L'adsorption des colorants comme la chlorophylle, le β carotène... des huiles traitées et le lavage de la terre décolorante avec l'eau chaude n'affectent pas la structure cristallographique principale de l'argile. Ces diffractogrammes montrent la présence d'un certain nombre de pics qui correspondent à:

- $6,2^\circ$, $19,94^\circ$ et $35,8^\circ$ qui caractérisent la montmorillonite (M) [56, 61] ;
- $20,89^\circ$, $26,65^\circ$, $37,5^\circ$ et $50,78^\circ$ qui caractérisent le quartz (Q) [57].

Nous avons également soumis les terres décolorantes usées lavées et activées en présence d'une solution acide (Figure III.2) et en présence d'une solution basique (Figure III.3). Une comparaison des spectres de la TDV, de la TDUL et des TDULA a été réalisée.

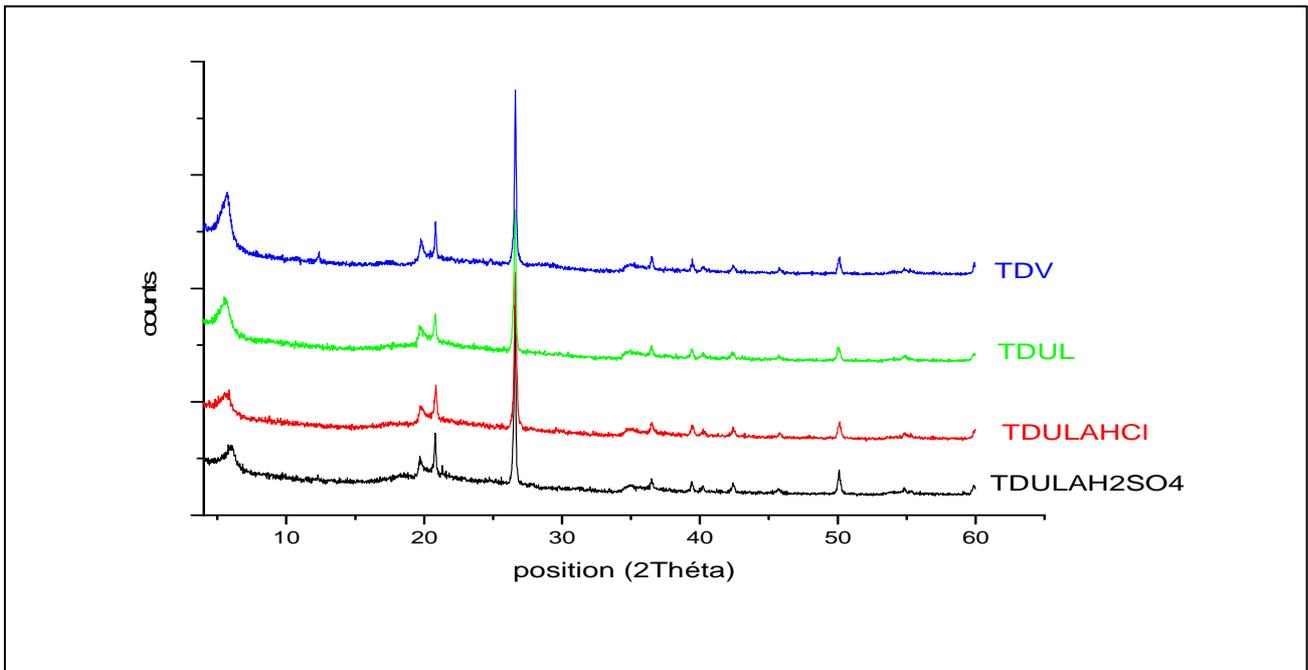


Figure III.2: Spectres DRX des terres décolorantes vierge (TDV) et usée lavée (TDUL) et des terres décolorantes lavées modifiées avec HCl et H₂SO₄

L'analyse des diffractogrammes relatifs aux argiles TDV, TDUL, TDULA-HCl et TDULA-H₂SO₄ (Figure III.2) montre que le premier pic ($6,2^\circ$) correspondant à la montmorillonite dans la TDV s'atténue dans la TDULA traitée avec les deux acides (HCl et H₂SO₄) car son intensité a diminué par rapport à celui de la TDV. Durant l'attaque acide, les cations interfoliaires sont remplacés par les protons de l'acide et provoquent la dissolution des cations octaédriques (Al³⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺) [72-74]. Fernandes et al. [75] rapportent également que l'attaque acide diminue les impuretés.

De cette observation, nous déduisons que le traitement chimique de la terre décolorante usée puis lavée avec les deux acides HCl et H₂SO₄ n'affecte pratiquement pas la structure principale de la terre décolorante [42, 75].

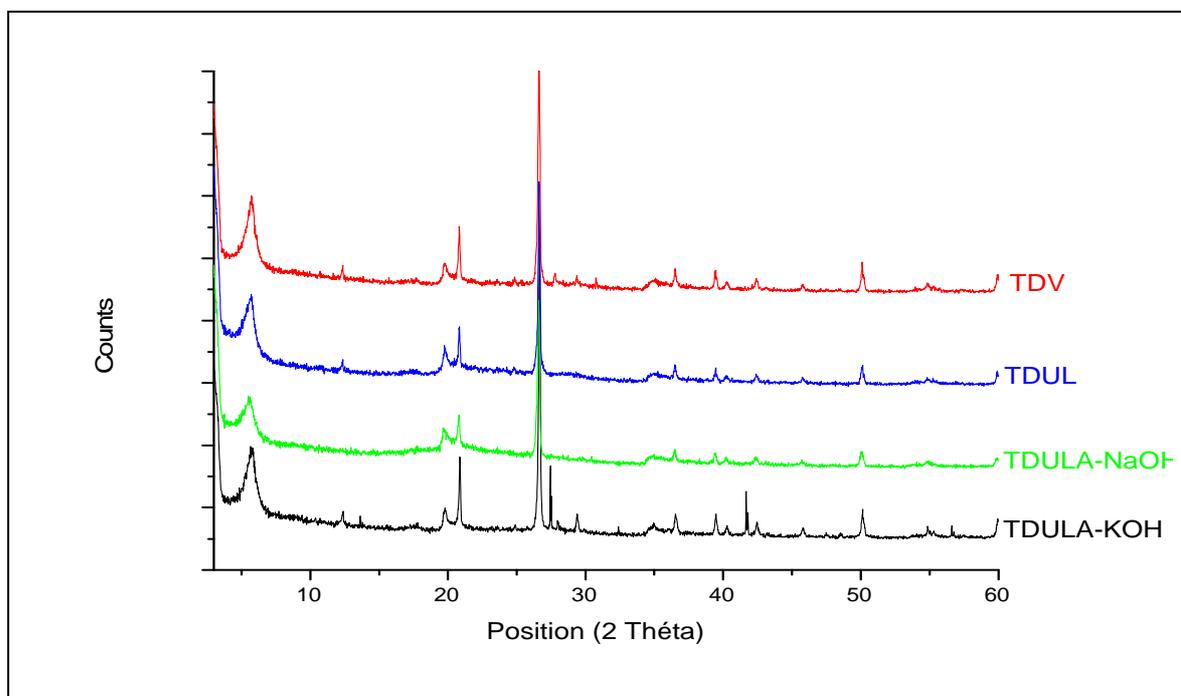


Figure III.3 : Spectres DRX des terres décolorantes vierge (TDV) et usée lavée (TDUL) et des terres décolorantes lavées modifiées avec KOH et NaOH

L'analyse des diffractogrammes (Figure III.3) correspondant à la TDV, TDUL et TDULA-NaOH indique que les spectres obtenus sont identiques et seule une légère diminution de l'intensité de certains pics (TDULA-NaOH) est observée.

Concernant le spectre de la TDULA-KOH, une intensification de tous les pics et l'apparition de nouveaux pics sont constatées.

III.1.2. Analyse par spectroscopie IRTF

Afin de mettre en évidence les groupements fonctionnels de surface présents dans les adsorbants préparés, nous avons fait appel à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier où nous avons fait une comparaison entre les spectres de la terre décolorante vierge (TDV) et les terres régénérées.

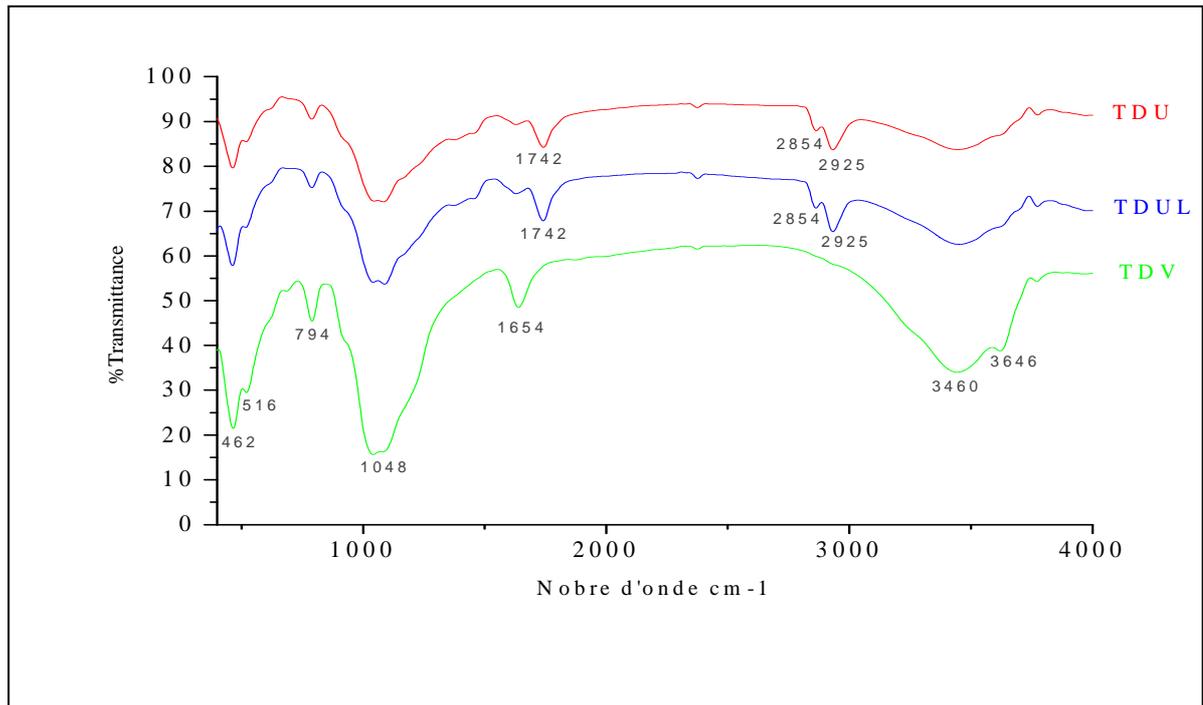


Figure III.4 : Spectres IRTF des terres décolorantes usée (TDU) usée lavée(TDUL) et la terre vierge (TDV)

L'examen du spectre de la terre décolorante vierge (TDV) fait apparaître des bandes d'absorption que nous attribuons aux:

➤ **Groupements OH :**

- la bande d'absorption proche de 3460 cm^{-1} est attribuée à la présence d'eau entre les feuillets de la TDV.
- la bande d'absorption proche de 3646 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des structures d'hydroxyles.
- la bande centrée vers 1654 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des molécules de H_2O adsorbées entre les feuillets.

➤ **Liaisons Si-O :**

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'absorption suivantes:

- Les vibrations de valence de la liaison Si-O sont caractérisées par la bande 1048 cm^{-1} .
- La bande d'absorption située à 794 cm^{-1} correspond à la vibration de la liaison Si-O des impuretés du quartz.

- Les bandes situées à 516 et 462 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al et Si-O-Si [56,77,78].

La comparaison des deux spectres IRTF de la TDU et la TDUL (Figure III.4) montre que leurs spectres sont identiques ce qui confirme que le lavage seul à l'eau chaude n'élimine pas les huiles et les acides gras présents dans la TDU.

La comparaison des trois spectres IRTF représentés sur la même figure (Figure III.4) montre l'apparition de trois nouvelles bandes dans les spectres de la TDU et TDUL qui n'apparaissent pas dans le spectre de la TDV. Ces bandes sont caractéristiques de l'huile résiduelle. Les deux bandes situées à 2854 et 2925 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C-H des chaînes carbonées saturées de l'huile et des acides gras libres [60, 55, 56] et la bande à 1742 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation du carbonyle d'ester de l'huile résiduelle [56, 57,61, 79].

La comparaison des spectres IRTF des (TDULA-NaOH, 1M) et (TDULA-KOH, 1M) avec ceux de la TDUL et la TDV représentés sur la Figure III.5 montre qu'il n'y a pas de différence notable entre ces spectres. L'intensité des bandes situées à 2854 et 2925 cm^{-1} qui sont caractéristiques des liaisons C-H des chaînes carbonées saturées de l'huile et des acides gras libres diminue après le traitement de la TDUL avec KOH et NaOH menant au sel de sodium des acides gras, qui est totalement éliminé après lavage [56].

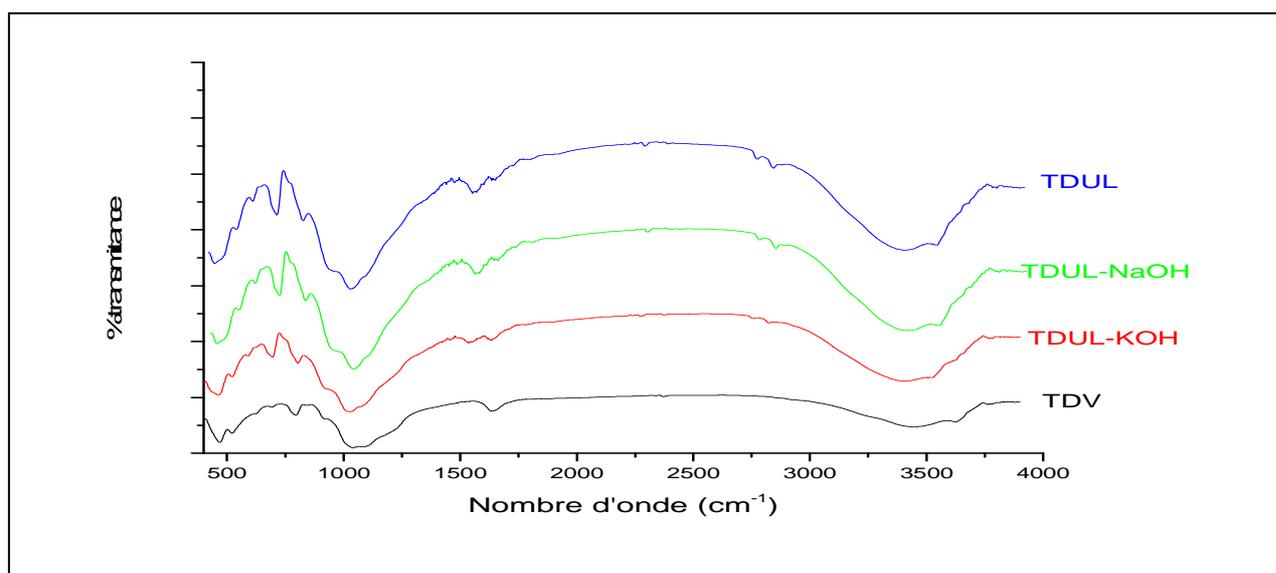


Figure III.5 : Spectres IRTF des (TDUL), (TDULA-KOH), (TDULA-NaOH) et vierge (TDV)

La comparaison des spectres IRTF des (TDULA-HCl, 1M) et (TDULA-H₂SO₄, 1M) Avec ceux de la TDUL et la TDV représentés sur la Figure III.6 montre qu'il n'y a pas de différence notable entre ces spectres. Les bandes d'adsorption caractéristiques des liaisons C-H des chaînes carbonées saturées de l'huile et des acides gras libres ont pratiquement disparues après le traitement acide et plus particulièrement avec HCl. Le spectre de la terre décolorante activée avec HCl est similaire à celui de la terre vierge,

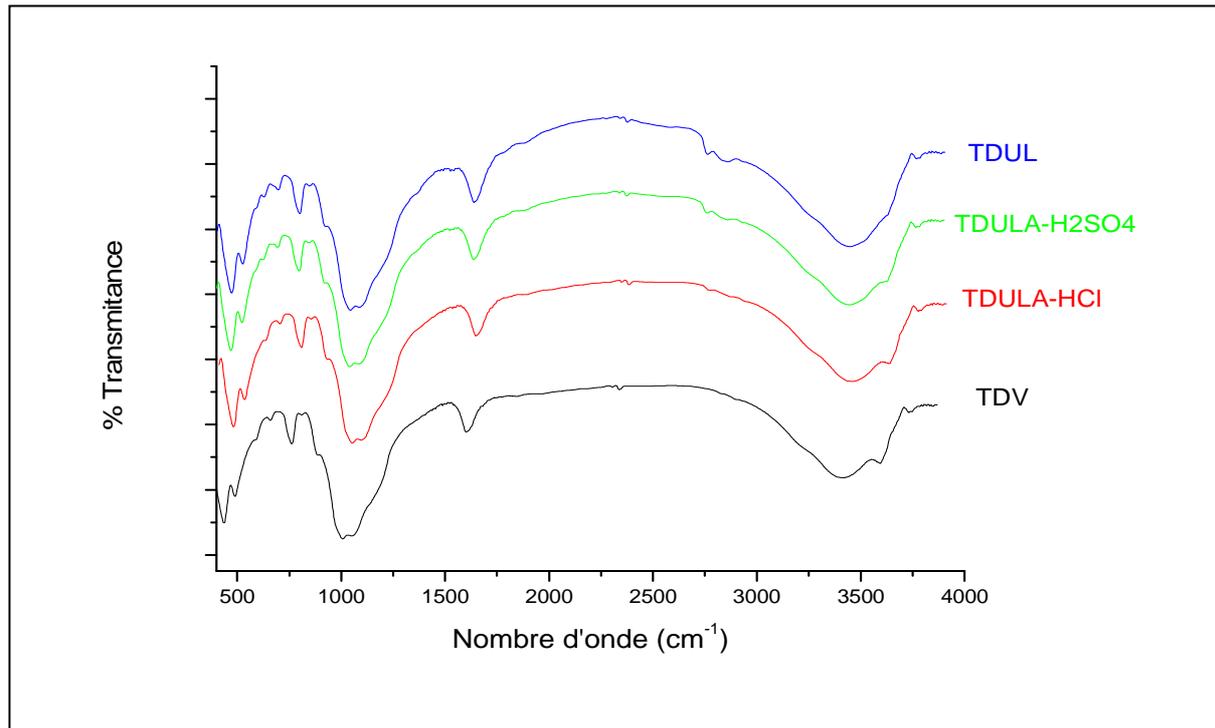


Figure III.6 : Spectres IRTF des (TDUL), (TDULA-HCl), (TDULA-H₂SO₄) et de la (TDV)

III.1.3. Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage

Cette analyse nous permet de visualiser la morphologie des différents adsorbants :

- Terre Décolorante Vierge (TDV);
- Terre Décolorante Usée Lavée (TDUL);
- Terre Décolorante Usée Lavée, Activée avec 1 mol/L (NaOH) pendant 30 min (TDULA NaOH) ;
- Terre Décolorante Usée Lavée, Activée avec 1 mol/L (KOH) pendant 30 min (TDULA KOH);
- Terre Décolorante Usée Lavée, Activée avec 1 mol/L (HCl) pendant 30 min (TDULA HCl);

- Terre Décolorante Usée Lavée, Activée avec 1 mol/L (H_2SO_4) pendant 30 min (TDULA H_2SO_4).

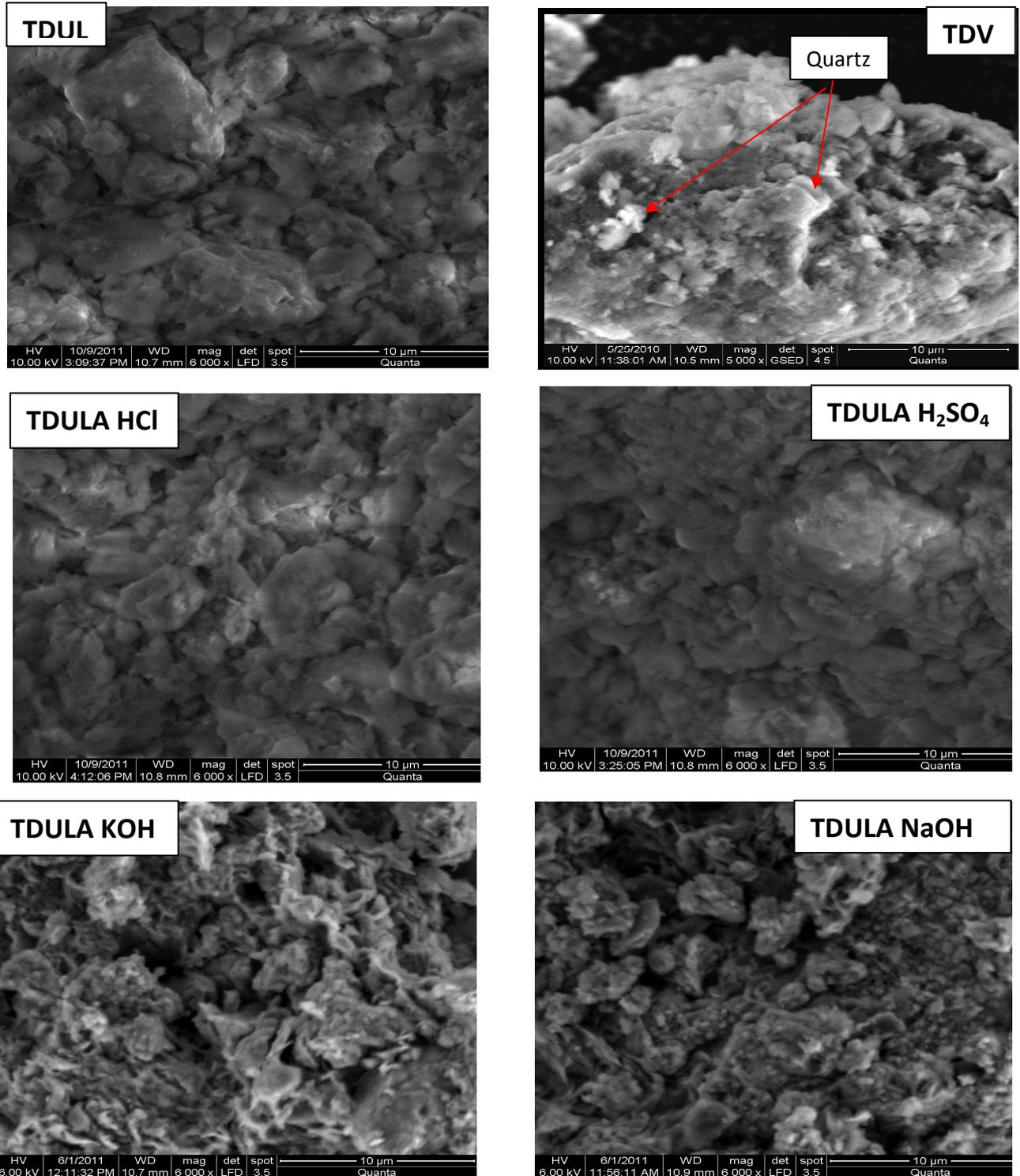


Figure III.7: Micrographies des différentes argiles

L'observation au microscope électronique à balayage de la TDV montre une structure en feuillets de cette argile qui résulte de l'empilement de couches tétraédriques (T) et octaédriques (O) d'oxygènes. Et on remarque aussi que sa couleur est blanche contrairement aux autres argiles car ces derniers ont été utilisés dans la décoloration des huiles végétales sans oublier l'effet des agents de modification [80].

La micrographie obtenue à partir de la TDUL montre la structure originale de la terre décolorante lavée à l'eau chaude. Cette micrographie montre que la structure originale est conservée cependant, sa porosité semble moins développée que celle de la TDV. Nous pensons que ceci est dû à la présence de composés fixés sur sa surface suite à son utilisation dans la décoloration de l'huile de tournesol et que le lavage n'a pas pu entièrement éliminer.

D'après les micrographies de la TDUL activée avec le NaOH et le KOH, on constate que l'activation avec ces composés semble avoir dissociées partiellement les feuillets de l'argile. La porosité de (TDULA KOH, 1M) paraît plus importante que celle de la (TDULA-NaOH, 1M).

Pour la TDULA-HCl (1M) et la TDULA-H₂SO₄ (1M) on remarque que la morphologie est différente de celle de la terre décolorante vierge. La porosité de la TDULA-HCl (1M) et la TDULA-H₂SO₄ (1M) semble plus importante que celle de la (TDULA-NaOH, 1M) et (TDULA-KOH, 1M).

Chapitre IV

*ADSORPTION DU JAUNE VIOCRYLE
ET DU BLEU DE METHYLENE SUR
LES ARGILES VIERGE ET
REGENEREES*

CHAPITRE IV

ADSORPTION DU JAUNE VIOCRYLE ET DU BLEU DE METHYLENE SUR LES ARGILES VIERGE ET REGENEREES

Ce chapitre a pour objectif l'étude de l'adsorption du jaune viocryle et du bleu de méthylène sur les adsorbants préparés, ainsi que la modélisation de la cinétique et des isothermes d'adsorption.

IV.1 Influence des conditions opératoires

Pour mettre en évidence l'influence de certains paramètres susceptibles d'affecter le processus d'adsorption, nous avons fait varier successivement la nature du colorant (jaune viocryle et bleu de méthylène), la concentration initiale en colorant (100, 200 et 300 mg/L), la nature de l'agent d'activation de la terre décolorante (KOH, NaOH, HCl et H₂SO₄), le temps de contact agent d'activation-terre décolorante (30, 60 et 120 min) et la concentration en agent de modification (0,5, 1 et 3M).

IV.1.1 Modification de la terre décolorante lavée par traitement chimique

Quatre agents d'oxydation à savoir le KOH, NaOH, HCl et H₂SO₄ ont été utilisés et l'effet de leurs concentrations ainsi que le temps de contact solution-matériau ont été mis en évidence. Cette étape a pour effet d'améliorer les capacités d'adsorption de la TDUL.

IV.1.1.1 Influence de l'agent de modification et de la durée de traitement sur la perte de masse des adsorbants

Pour étudier l'influence de l'agent de modification et de la durée de traitement, nous avons introduit 20 g de la TDUL dans 500 mL de solution de KOH, NaOH, HCl ou de H₂SO₄ de concentration désirée. L'ensemble solution-matériau est porté à sa température d'ébullition puis maintenu à cette température pendant une durée déterminée. Le mélange solution-matériau est filtré, lavé, séché puis pesé. La perte de masse exprimée en (%) est calculée en utilisant la relation suivante :

$$\text{Perte (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100$$

Où m_1 : masse du matériau avant activation.

m_2 : masse du matériau après activation.

Les résultats des essais d'oxydation effectués en présence de solutions 1M et pour trois durées de contact argile-solution sont rassemblés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1: pertes de masses des argiles lors des modifications

concentration	Durée modification (min)	Perte de masse (HCl) (%)	Perte de masse (H ₂ SO ₄) (%)	Perte de masse (NaOH) (%)	Perte de masse (KOH) (%)
1M	30	17,50	19,00	26,20	30,00
	60	21,25	24,00	38,40	42,20
	120	23,50	28,75	49,81	47,00

Les résultats obtenus montrent que la perte de masse dépend de la nature de l'agent d'oxydation utilisé ainsi que de la durée du traitement. En effet :

- Pour la même durée de traitement, la perte de masse est beaucoup plus importante en présence de KOH et de NaOH qu'en présence de HCl et de H₂SO₄ ;
- Pour le même agent d'oxydation, l'augmentation de la durée du traitement augmente la perte de masse.

La perte de masse est attribuée d'une part, à l'extraction de composés solubles, et d'autre part, à la perte en matériau durant les différents lavages permettant d'éliminer l'ensemble de l'agent de modification.

IV.1.1.2 adsorption des deux colorants sur les adsorbants préparés

Des essais d'adsorption du colorant jaune viocryle et du bleu de méthylène à partir d'une solution à 100 mg/L, pH 6,7, $w = 720$ tr/min et à 25 °C sur les différentes argiles modifiées ou pas ont conduit aux figures 1 à 16 (annexe 2).

Les résultats obtenus nous ont permis d'optimiser les conditions de préparation des adsorbants (figure IV.1 et figure IV.2).

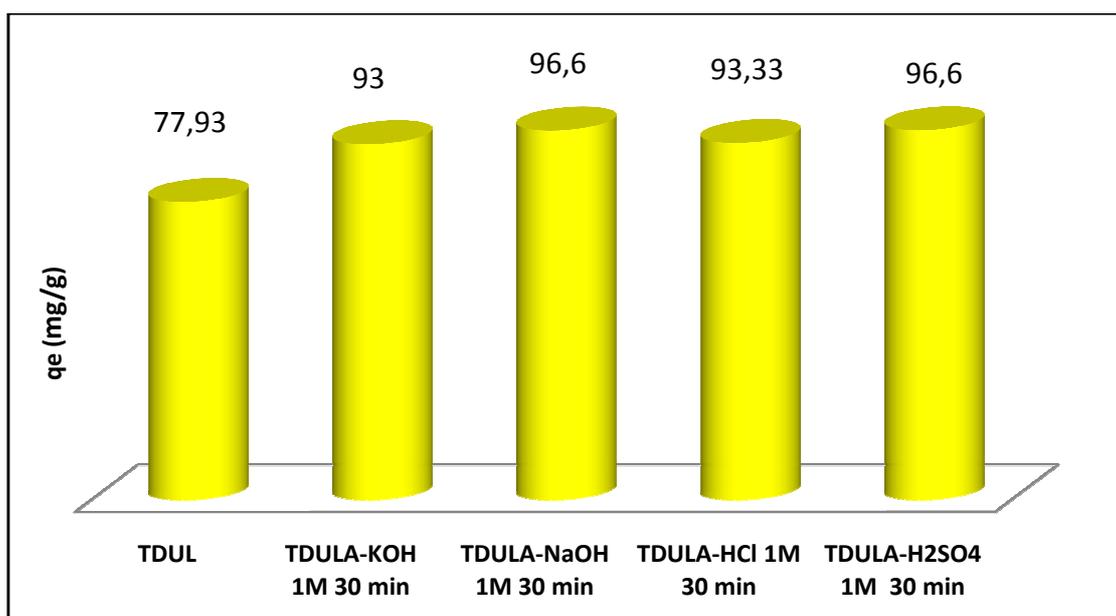


Figure IV.1 : Quantité de jaune viocryle adsorbé par les différentes argiles

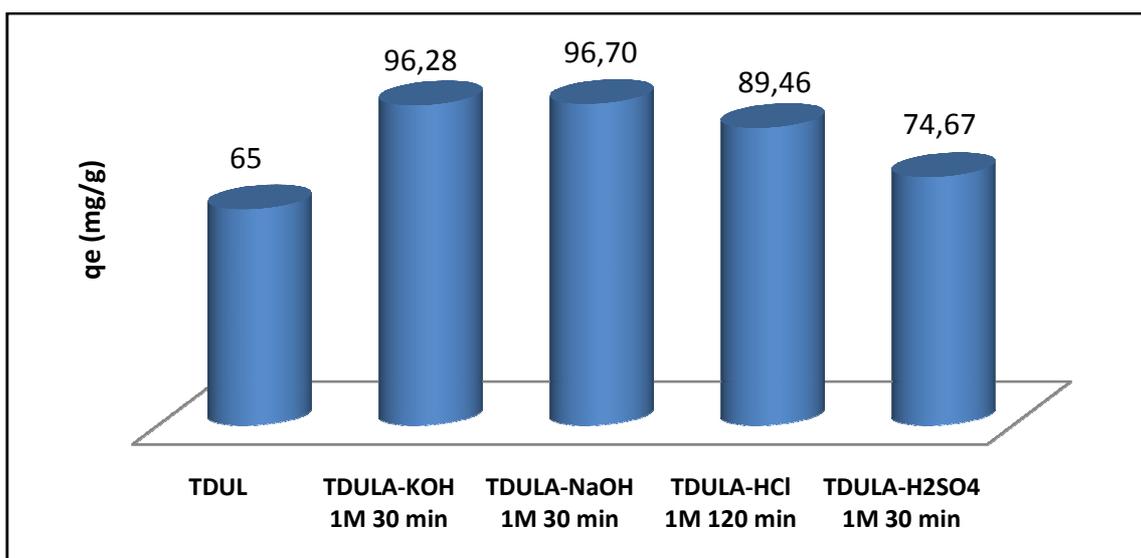


Figure IV.2 : Quantité de bleu de méthylène adsorbé par les différentes argiles

Il apparait d'après ces résultats que le traitement de la terre décolorante usée et lavée avec les différents agents de modification améliore sa capacité d'adsorption vis-à-vis du jaune viocryle et du bleu de méthylène.

La quantité maximale de jaune viocryle adsorbé est obtenue avec la TDULA-NaOH (1M, 30 min) et la TDULA-H₂SO₄ (1M, 30 min) elle est de 96,6 mg/g. Concernant le bleu de méthylène, c'est la TDULA- NaOH (1M, 30 min) qui donne la meilleure quantité fixée elle est de 96,7 mg/g.

IV.1.1.3 Influence de la modification sur la chimie de surface

On attribue la réactivité d'un adsorbant à la nature de sa surface, autrement dit à la nature des de groupements fonctionnels présents en surface.

La chimie de surface des adsorbants se dessine après l'opération de modification puisque des fonctions sont introduites lors de cette étape. En réalité, la nature chimique est liée à la composition du précurseur et au mode de modification. Ces fonctions peuvent être acides, basiques ou neutres.

Le processus d'oxydation de la TDUL en présence de NaOH, KOH, HCl et de H₂SO₄ engendre des modifications physico-chimiques des terres. Afin de connaître l'acidité des différentes terres utilisées, nous avons déterminé le pH_{PZC} (point de charge nulle).

Le point de charge nulle pH_{PZC} correspondant au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. Nous avons utilisé la méthode décrite par Gautier [26] et Chun et al. [81] pour déterminer le pH_{PZC} des différentes argiles.

Cette méthode consiste à ajouter une solution d'acide chlorhydrique (1N) ou de soude (1N), à une solution de NaNO₃ (0,01 M) de volume 50 mL, contenue dans une cellule thermostatée maintenue à 25°C. Lorsque le pH de la solution de NaNO₃ est fixe, on y additionne 0,05g d'adsorbant. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 6 heures et le pH final est alors mesuré. Sur les figures IV.3-IV.7 nous avons tracé l'évolution du pH final (après addition de la terre décolorante activée ou pas) en fonction du pH initial. Le point d'intersection entre la courbe obtenue et la bissectrice correspond au pH_{PZC} de notre terre.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau IV.2.

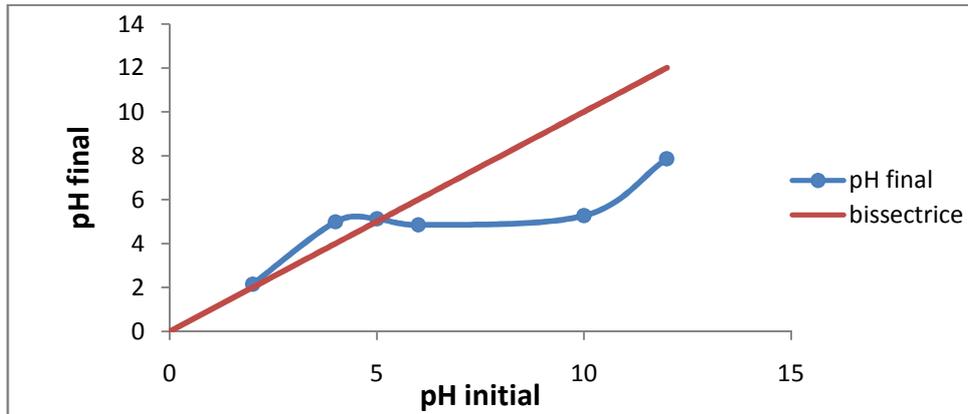


Figure IV.3: Evolution du pH final en fonction du pH initial pour la TDUL

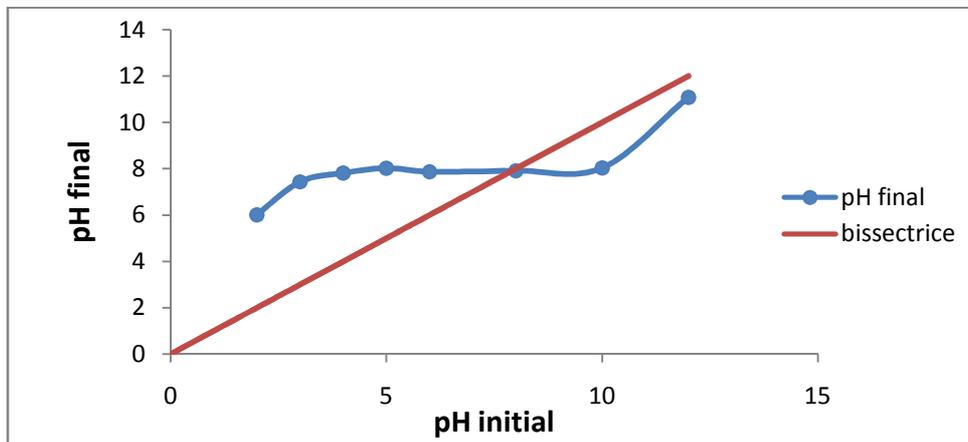


Figure IV.4: Evolution du pH final en fonction du pH initial pour la TDUL-KOH
(1M, 30 min)

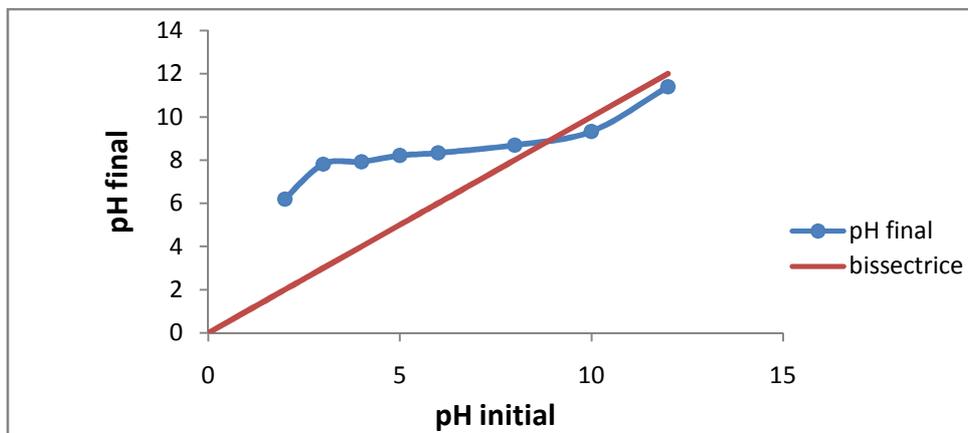


Figure IV.5 : Evolution du pH final en fonction du pH initial pour la TDUL-NaOH
(1M, 30 min)

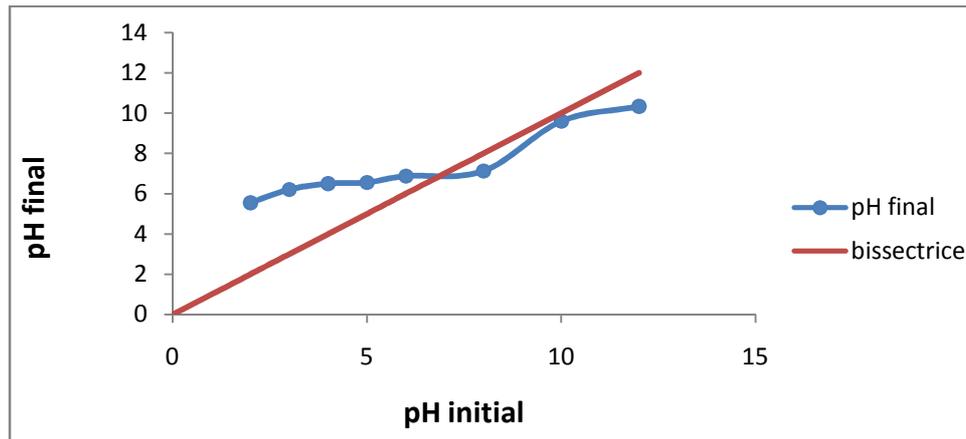


Figure IV.6 : Evolution du pH final en fonction du pH initial pour la TDUL-HCl (1M, 30 min)

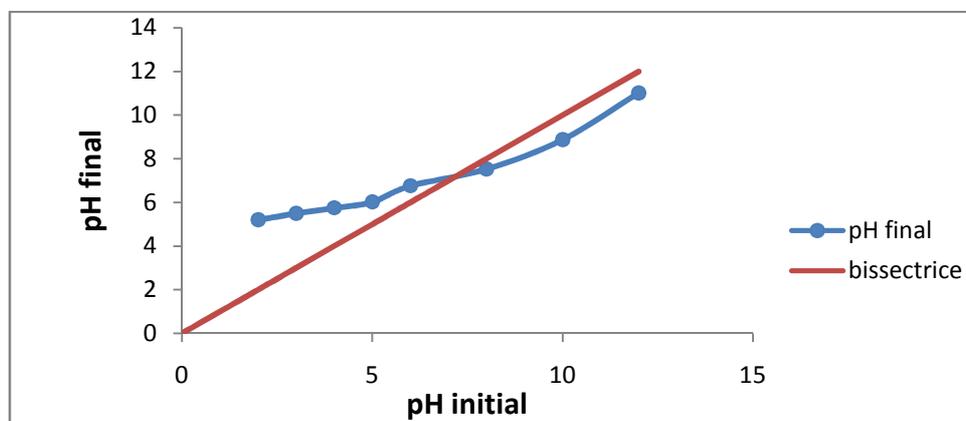


Figure IV.7 : Evolution du pH final en fonction du pH initial pour la TDUL-H₂SO₄ (1M, 30 min)

Tableau IV.2: le pH point charge zéro pour les différentes terres décolorantes

matériaux	pH _{pzc}	q _e (mg/g) (jaune viocryle)	q _e (mg/g) (bleu de méthylène)
TDUL	5,0	77,13	65
TDULA-KOH	8,0	93	96,28
TDULA-NaOH	8,5	96,6	96,7
TDULA-HCl	6,87	93,33	89,46
TDULA-H ₂ SO ₄	6,77	96,6	74,67

Les résultats obtenus (tableau IV.2) indiquent que le pH charge point zéro dépend de l'agent de modification. En effet, le pH_{pzc} des terres traitées avec KOH et NaOH est supérieur à celui des terres modifiées avec HCl et H₂SO₄ et de la terre non modifiée. Donc, la modification de la terre décolorante usée lavée ($pH_{pzc} = 5$) en milieu basique conduit à des terres de pH_{pzc} basique alors que la modification en milieu acide conduit à des terres de pH_{pzc} pratiquement neutre.

Pour des $pH > pH_{pzc}$, la surface de la terre décolorante modifiée se charge négativement alors que pour des $pH < pH_{pzc}$, la surface de la terre décolorante se charge positivement.

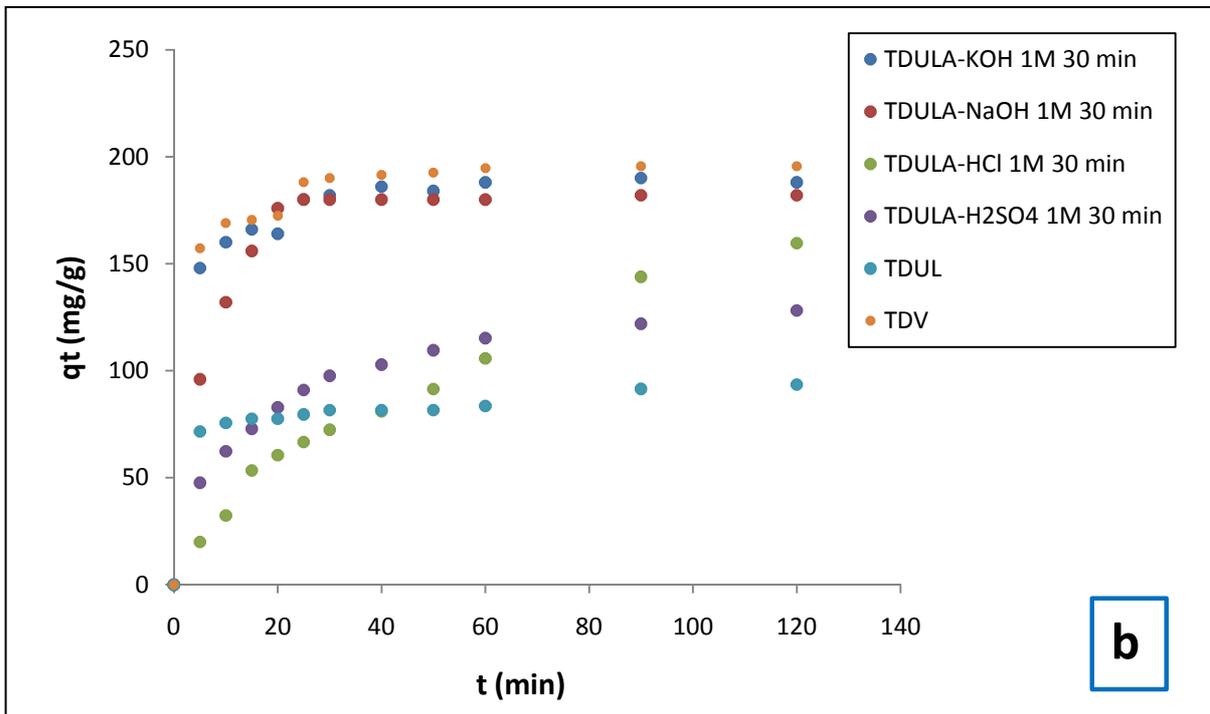
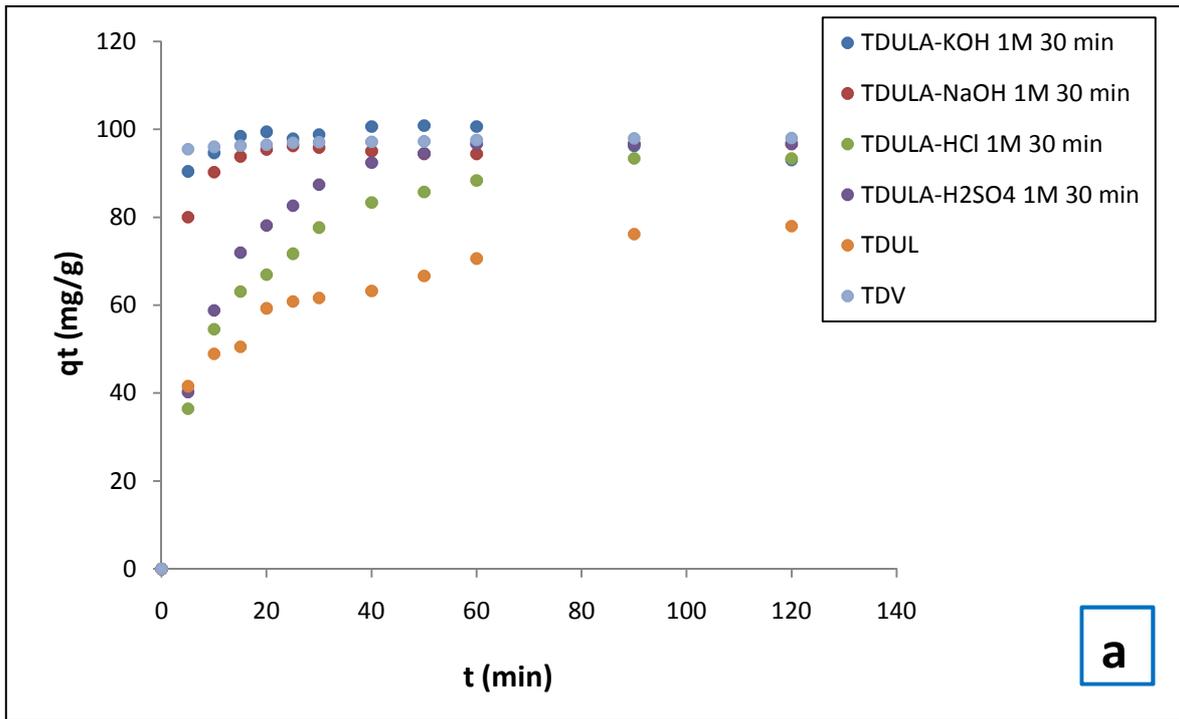
IV.1.1.4 Effet des différents adsorbants préparés sur la quantité de colorant adsorbé

Nous avons représenté sur les figures IV.8. a. b. c .d l'évolution de la quantité de jaune viocryle et de bleu de méthylène adsorbé par les différentes terres décolorantes.

Les résultats obtenus montrent que la terre usée lavée est celle qui présente la plus faible quantité de colorant adsorbé, ce qui semble indiquer que le lavage seul ne permet pas d'éliminer tous les pigments et l'huile retenue dans la structure poreuse de l'argile. D'autre part, l'activation de la TDUL aussi bien en milieu acide que basique permet d'améliorer la capacité d'adsorption de la terre.

Les capacités d'adsorption des deux colorants par la TDULA-NaOH (1M, 30 min) et TDULA-KOH (1M, 30 min) rejoignent celle de la TDV au bout d'environ 15 à 20 min de contact adsorbant solution traitée quel que soit la concentration en colorant.

En ce qui concerne la TDULA-H₂SO₄ et la TDULA-HCl le colorant Jaune Viocryle est mieux adsorbé que le Bleu de Méthylène quel que soit l'agent d'activation acide. Ce résultat est lié à la nature et à la taille des molécules des deux colorants testés.



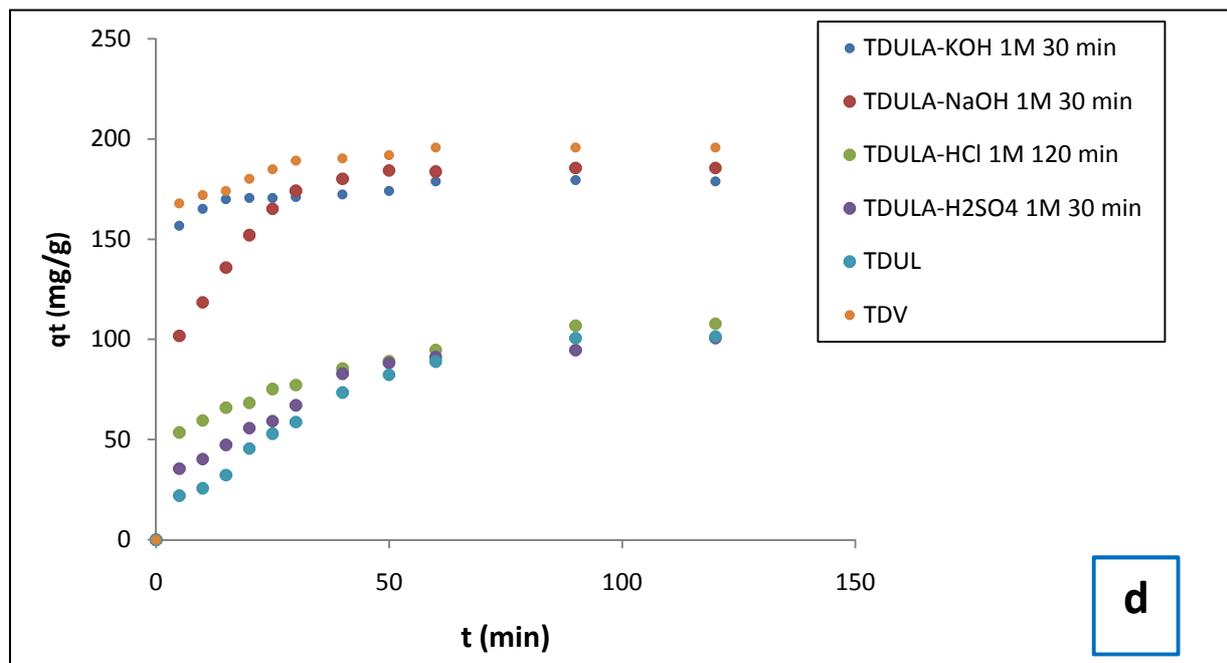
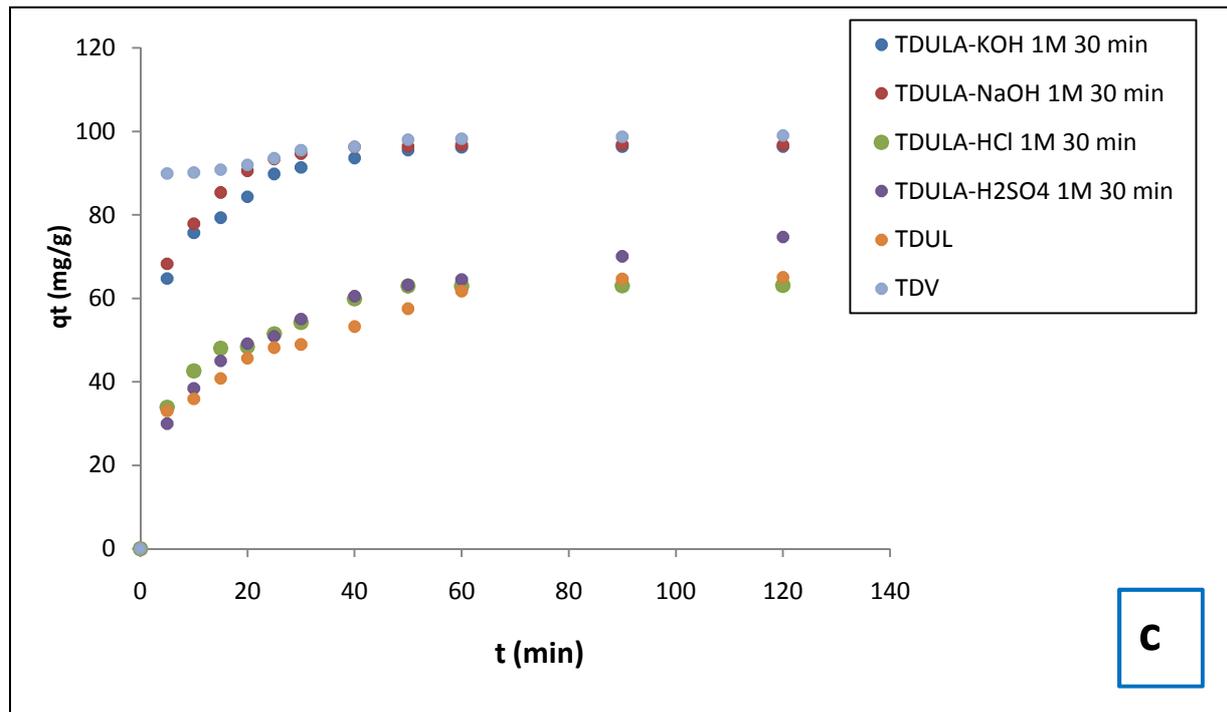


Figure IV.8 : Evolution de la quantité de colorant adsorbé sur les différentes terres décolorantes préparées

a: concentration en jaune viocryle = 100 mg/L, pH 6,7, $w = 720$ t/min, $t = 30$ min ;

b: concentration en jaune viocryle = 200 mg/L, pH 6,7, $w = 720$ t/min, $t = 30$ min ;

c: concentration en bleu de méthylène = 100 mg/L, pH 6,7, $w = 720$ t/min, $t = 30$ min ;

d: concentration en bleu de méthylène = 200 mg/L, pH 6,7, $w = 720$ t/min, $t = 30$ min.

V.1.1.5. Influence du temps de contact et de la concentration initiale sur la quantité de colorant adsorbé

L'étude de l'influence du temps de contact sur l'adsorption des deux colorants par les différents adsorbants est une étape très importante car elle permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre. Cette étude a été réalisée pour des concentrations variables en soluté.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures IV.9 à IV.16 qui illustrent l'évolution de la quantité du colorant adsorbée (q_t en mg/g) sur les différents matériaux en fonction du temps de contact (t en min).

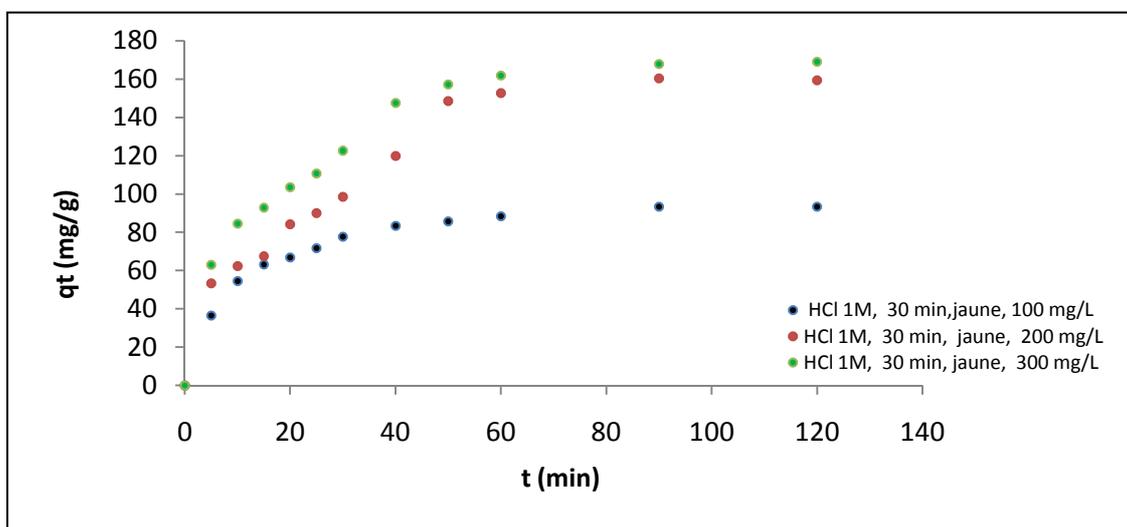


Figure IV.9: Evolution de la quantité de jaune viocryle adsorbée par la TDULA-HCl en fonction du temps de contact (pH=6,7 ; m=0,5g ; w=720 tr/min)

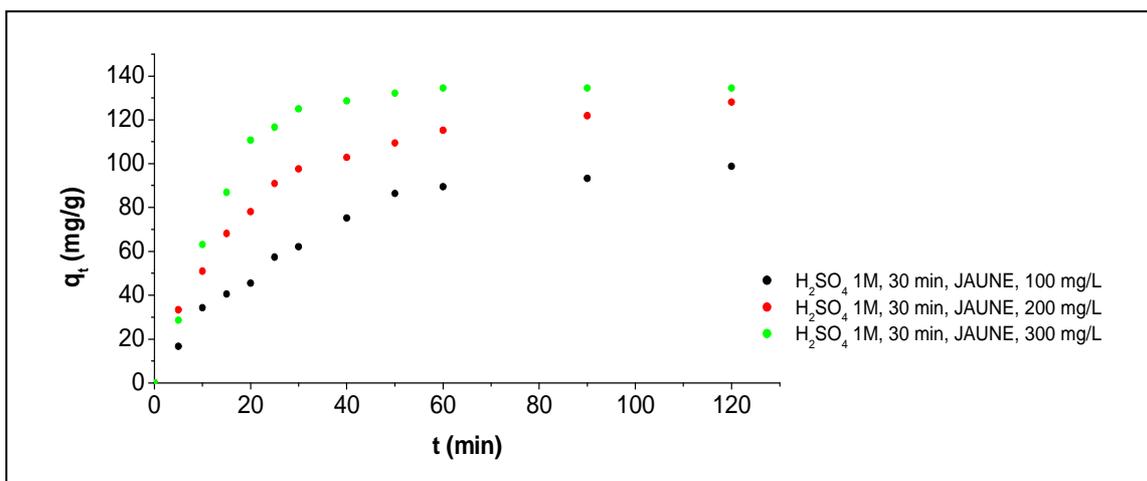


Figure IV.10: Evolution de la quantité de jaune viocryle adsorbée par la TDULA-H₂SO₄ en fonction du temps de contact (pH=6,7 ; m=0,5g ; w=720 tr/min)

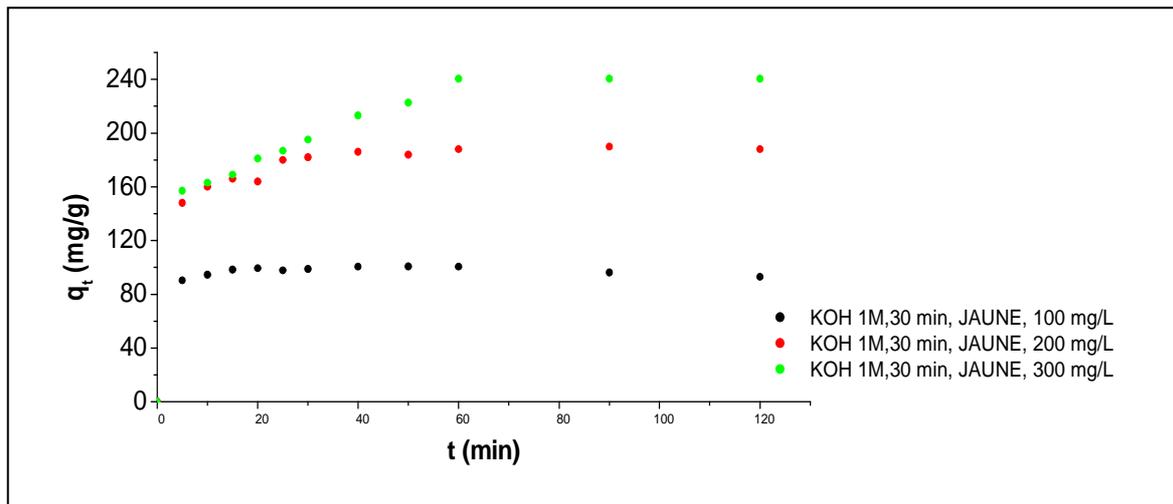


Figure IV.11: Evolution de la quantité de jaune viocryle adsorbée par la TDULA-KOH en fonction du temps de contact (pH=6,7 ; m=0,5g ; w=720 tr/min)

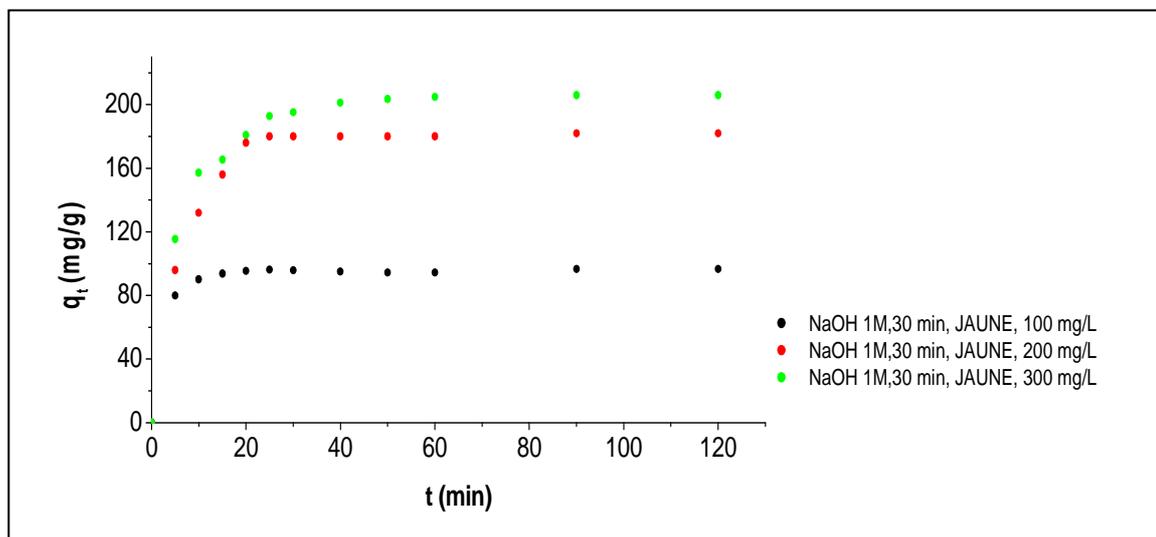


Figure IV.12: Evolution de la quantité de jaune viocryle adsorbée par la TDULA-NaOH en fonction du temps de contact (pH=6,7 ; m=0,5g ; w=720 tr/min)

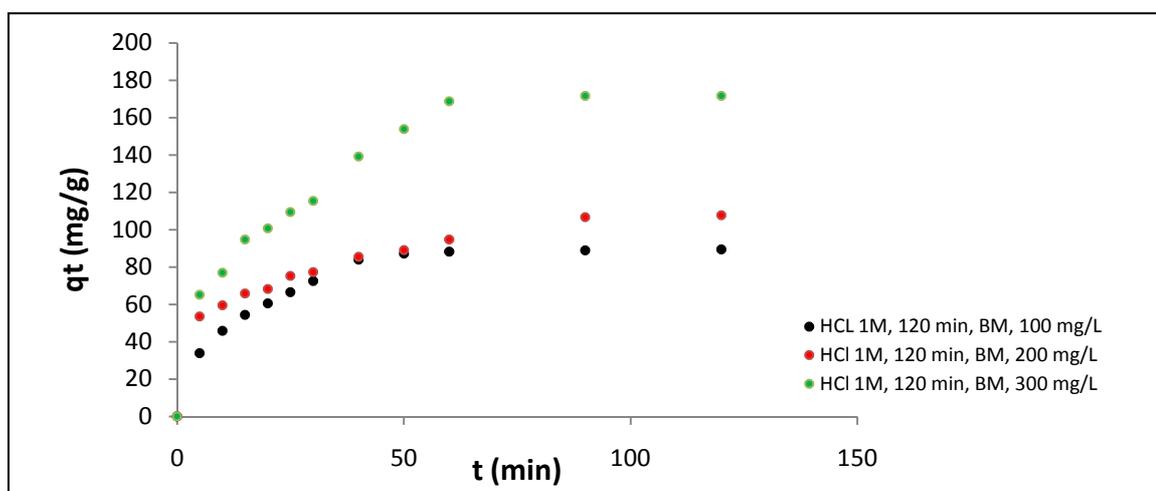


Figure IV.13: Evolution de la quantité de bleu de méthylène adsorbée par la TDULA-HCl en fonction du temps de contact (pH=6,7 ; m=0,5g ; w=720 tr/min)

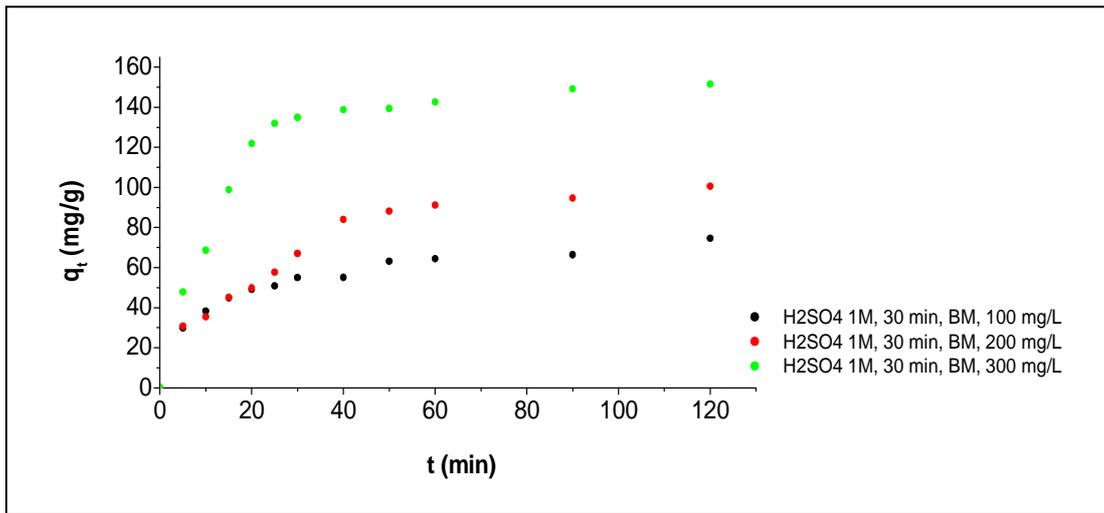


Figure IV.14: Evolution de la quantité de bleu de méthylène adsorbée par la TDULA-H₂SO₄ en fonction du temps de contact (pH=6,7 ; m=0,5g ; w=720 tr/min)

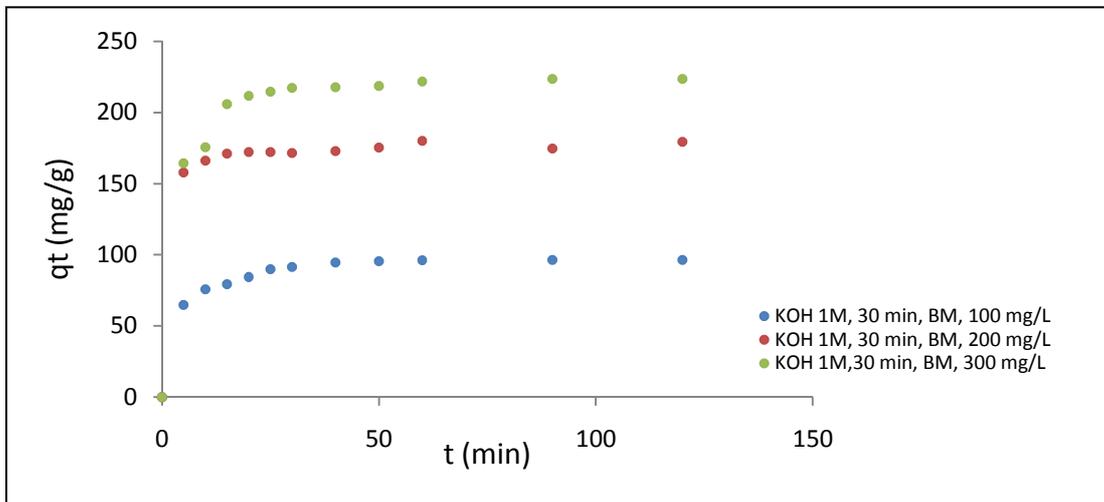


Figure IV.15: Evolution de la quantité de bleu de méthylène adsorbée par la TDULA-KOH en fonction du temps de contact (pH=6,7 ; m=0,5g ; w=720 tr/min)

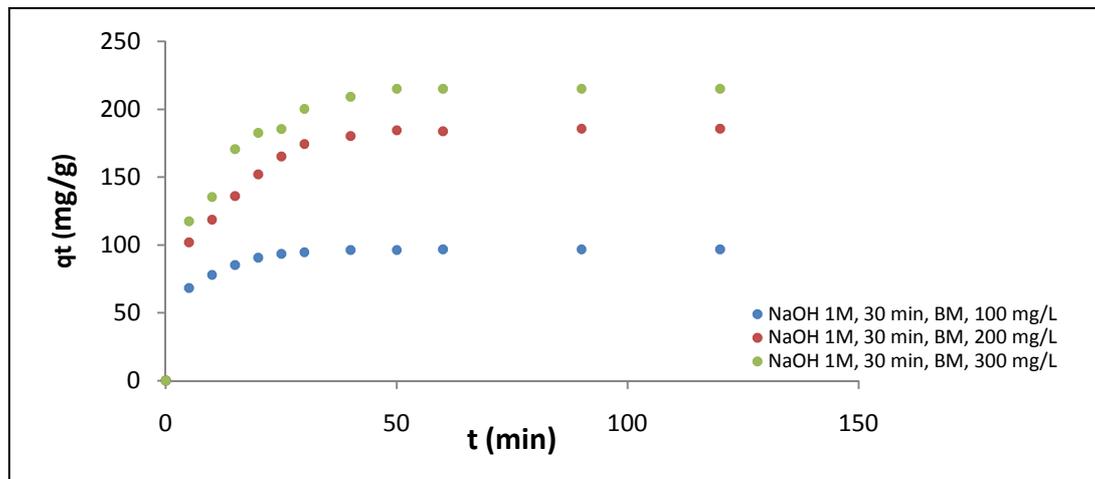


Figure IV.16: Evolution de la quantité de bleu de méthylène adsorbée par la TDULA-NaOH en fonction du temps de contact (pH=6,7 ; m=0,5g ; w=720 tr/min)

L'analyse des courbes montre que la vitesse d'adsorption des deux colorants par les adsorbants préparés évolue rapidement pendant les 25 premières minutes, puis diminue au cours du temps jusqu'à atteindre un palier.

La cinétique d'adsorption rapide enregistrée pendant les premières minutes peut être expliquée par la disponibilité d'un nombre important de sites actifs à la surface du matériau au début du processus d'adsorption. La diminution de la vitesse d'adsorption au cours du temps est due à l'occupation des sites encore vacants [82] mais difficilement accessibles

L'allure des courbes montre que la quantité de colorant adsorbée pour les adsorbants augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant que ce soit pour le jaune viocryle ou le bleu de méthylène. Cet effet est lié à la présence d'un fort gradient de concentration en soluté entre la solution et la surface du solide [83, 84].

Pour le jaune viocryle, le temps d'équilibre est atteint après 90 minutes en présence de la TDULA-HCl, après 20 min en présence de la TDULA- NaOH et après 60 min pour les deux autres adsorbants.

Pour le bleu de méthylène le temps d'équilibre est atteint après 40 min pour la TDULA-H₂SO₄ et TDULA-NaOH et après 60 min et 15 min pour la TDULA-HCl la TDULA- KOH, respectivement.

IV.1.2 Isothermes d'adsorption

IV.1.2.1 Détermination expérimentale des isothermes d'adsorption des deux colorants (JV et BM) par les terres modifiées et non modifiée

Dans le but de définir le type d'isotherme d'adsorption, nous avons déterminé les isothermes d'adsorption pour les terres décolorantes lavée (TDUL) et modifiées avec NaOH (TDLUA- NaOH, 1M), KOH (TDULA-KOH, 1M), HCl (TDULA-HCl, 1M) et H₂SO₄ (TDULA-H₂SO₄, 1M) pour les deux colorants testés à 25 °C. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures (VI.17 à VI.21).

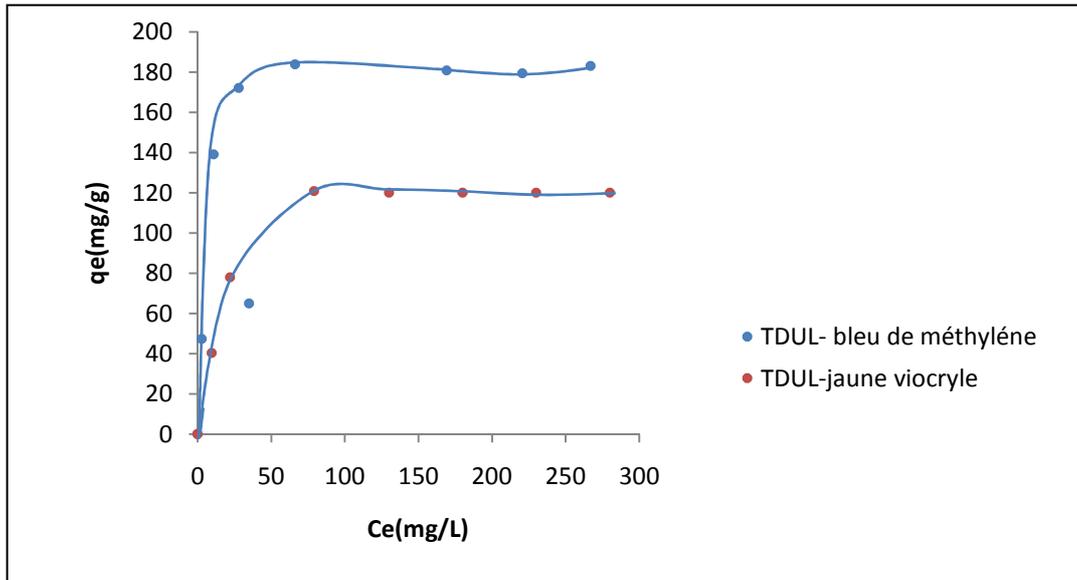


Figure VI.17: Isothermes d'adsorption du jaune viocryle et du bleu de méthylène par la terre décolorante lavée (TDUL)

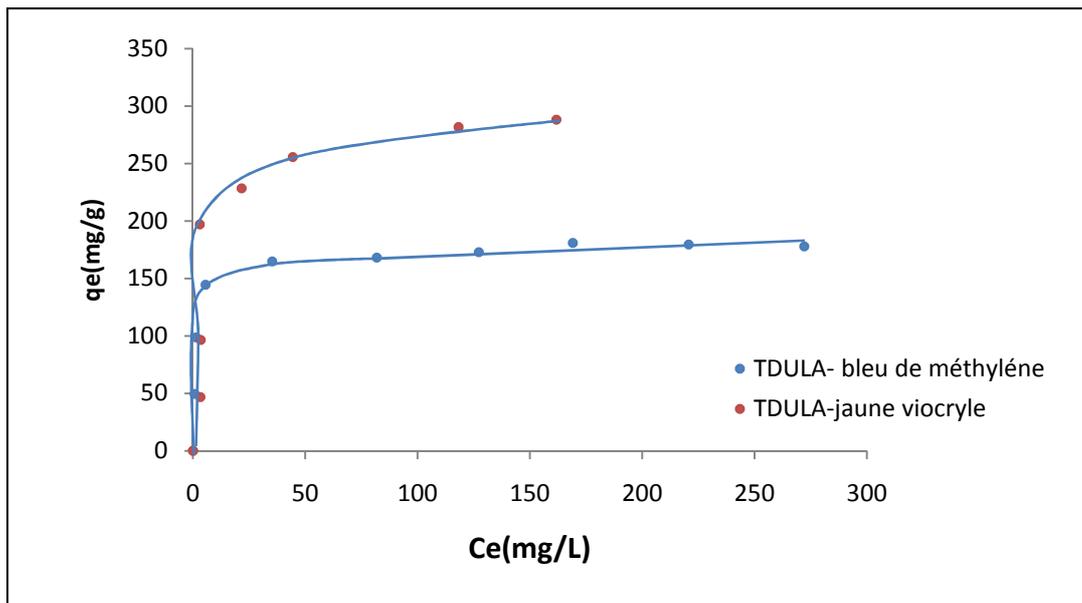


Figure VI.18: Isothermes d'adsorption du jaune viocryle et du bleu de méthylène par la terre décolorante lavée et activée avec du KOH (TDULA-KOH, 1M)

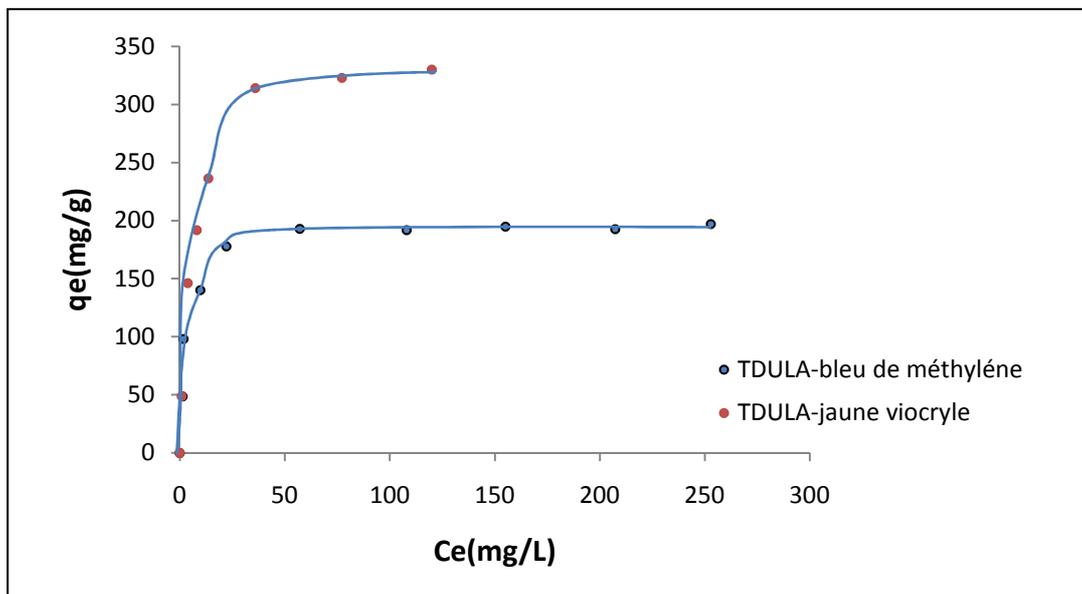


Figure VI.19: Isothermes d'adsorption du jaune viocryle et du bleu de méthylène par la terre décolorante lavée et activée avec du NaOH (TDULA-NaOH, 1M).

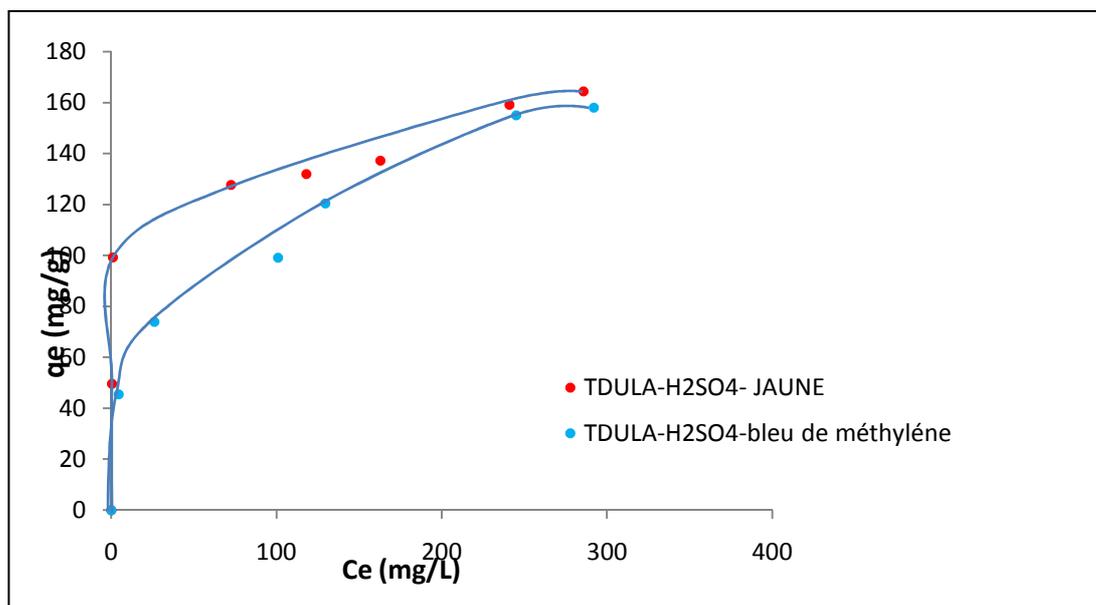


Figure VI.20: Isothermes d'adsorption du jaune viocryle et du bleu de méthylène par la terre décolorante lavée et activée avec du H₂SO₄ (TDULA- H₂SO₄, 1M).

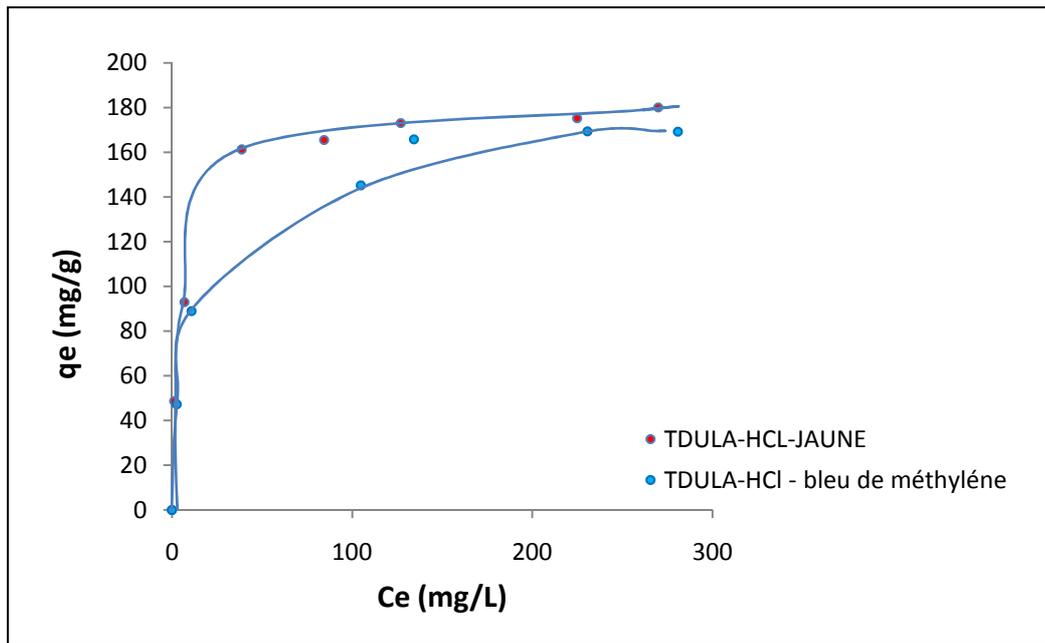


Figure VI.21: Isothermes d'adsorption du jaune viocryle et du bleu de méthylène par la terre décolorante lavée et activée avec du HCl (TDULA-HCl, 1M).

La représentation de la répartition à l'équilibre des molécules de colorants en solution aqueuse et celles retenues par les différents adsorbants conduit aux tracés des isothermes d'adsorption (Figures IV.17-21) obtenues à 25 °C, à pH 6,7 et $w = 720$ tr/min. L'allure des isothermes est de type L d'après la classification de Gills et al. [11]. La forme de ces isothermes indique que l'espèce adsorbée se fixe sur un site bien défini de l'adsorbant, que chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule molécule et que l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence d'autres molécules adsorbées sur les sites voisins.

Au vu des isothermes obtenues, nous constatons une meilleure affinité du jaune viocryle vis-à-vis des terres modifiées quel que soit l'agent de modification (Figures IV.17, IV.18, IV.19 et IV.20) alors que pour la terre non modifiée (TDUL), c'est le bleu de méthylène qui est le mieux adsorbé comparé au jaune viocryle pour des concentrations supérieures à 100 mg/L (Figure IV.21).

IV.1.3 Modélisation des isothermes d'adsorption

Cette partie traite la modélisation des résultats d'adsorption en système batch des Deux colorants basiques par les différents adsorbants argileux. Les différents modèles utilisés dans cette étude sont: les modèles de Langmuir, de Freundlich, de Temkin, de Redlich - Peterson, de Sips et le modèle généralisé (Tableau IV.3).

Tableau IV.3: Equations des différents modèles testés

Les Modèles	Equations non linéaire
Langmuir	$q_e = q_m \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$
Freundlich	$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$
Temkin	$q_e = B \cdot \ln(A \cdot C_e)$ avec $B = \frac{RT}{b}$
Redlich -Peterson	$q_e = \frac{A_R \cdot C_e}{1 + K_F \cdot C_e^\beta}$
Sips	$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e^{1/n}}{1 + K_L \cdot C_e^{1/n}}$
Modèle Généralisé	$q_e = q_m \left(\frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \right)^{1/n}$

Afin de déterminer les constantes de ces modèles, nous avons procédé par la méthode non linéaire en utilisant la fonction Solveur du Microsoft Excel. Les constantes retenues pour nos modèles sont celles qui correspondent à la valeur minimale de la somme des écarts entre les valeurs de q_e donné par le modèle et q_e expérimental $(\Delta q_e^2)_{min}$. L'écart entre les q_e théorique et expérimental est calculé par la relation ci-dessous :

$$\Delta q_e^2 = \sum_{i=1}^N (q_e^{th} - q_e^{exp})_i^2$$

q_e^{th} : Quantité de soluté adsorbé calculée à partir du modèle théorique.

q_e^{exp} : Quantité de soluté adsorbé déterminée expérimentalement.

N : nombre de points expérimentaux.

La modélisation de nos résultats expérimentaux par les six modèles choisis ont conduit aux résultats présentés dans les tableaux IV.4 et IV. 5 dans lesquels nous avons rassemblé toutes les constantes des modèles ainsi que les $(\Delta q_e^2)_{min}$ et les coefficients de corrélation R^2 . La détermination des constantes nous a permis de trouver les équations des modèles des différents systèmes adsorbat-adsorbant étudiés (Tableau IV.6).

IV.1.3.1 Modélisation des isothermes TDUL-jaune viocryle et TDUL- bleu de méthylène

Il apparait d'après les résultats mentionnés dans les tableaux IV. 4 et IV. 5 que les modèles susceptibles de décrire nos systèmes sont ceux de Langmuir, Redlich-Peterson et le modèle généralisé si on se base sur les valeurs de R^2 et $(\Delta q_e^2)_{min}$. C'est pour cette raison que nous n'avons représenté que les courbes théoriques relatives à ces modèles (Figures IV.22 et IV.27).

Dans le cas du système TDUL-jaune viocryle, les trois modèles conduisent à trois courbes confondues, ce qui semble cohérent puisque les constantes β et $1/n$ des modèles de Redlich-Peterson et du modèle généralisé sont égales à 1.

Dans le cas du système TDUL-bleu de méthylène, les mêmes modèles que ceux obtenus pour le système TDUL-jaune viocryle décrivent de manière satisfaisante les résultats expérimentaux. Le léger décalage observé entre la courbe tracée à partir du modèle de Redlich-Peterson et les autres courbes est dû au fait que q_m ($q_m = A_R / K_F = 196$ mg/g) estimé à partir de ce modèle est légèrement supérieur à celui donné par le modèle de Langmuir et le modèle Généralisé ($q_m = 188$ mg/g). Ce décalage est également prévisible compte tenu de la grande valeur de $(\Delta q_e^2)_{min}$ obtenue avec le modèle de Redlich-Peterson.

IV.1.3.2 Modélisation des isothermes (TDULA-KOH)-jaune viocryle et (TDULA-KOH)- bleu de méthylène

Les modèles de Langmuir, de Redlich-Peterson ainsi que le modèle généralisé sont ceux qui décrivent de manière satisfaisante ces deux systèmes. Compte tenu des coefficients de corrélation élevés obtenus avec le modèle de Langmuir et le modèle généralisé, ce sont ces deux modèles qui décrivent le mieux nos deux systèmes à savoir les systèmes (TDULA-KOH)-jaune viocryle et (TDULA-KOH)-bleu de méthylène (Fig. IV.24 et IV.25).

Il est intéressant de signaler que la modification chimique de la terre avec le KOH améliore de manière significative la capacité d'adsorption de la terre décolorante en présence du jaune viocryle ce qui n'est pas le cas en présence du bleu de méthylène. C'est donc la modification avec KOH qui conduit à une meilleure affinité entre le jaune viocryle et l'adsorbant.

IV.1.3.3 Modélisation des isothermes (TDULA-NaOH)-jaune viocryle et (TDULA-NaOH)- bleu de méthylène

Les modèles de Langmuir généralisé et de Redlich-Peterson décrivent de manière très satisfaisante l'adsorption des deux colorants par la (TDULA-NaOH) (Figure IV.26 et 27).

Au vu des résultats obtenus, il est intéressant de signaler que la modification chimique de la terre avec NaOH améliore là aussi de manière appréciable la capacité d'adsorption du jaune viocryle par la terre régénérée.

En conclusion et de manière générale, c'est le modèle de Langmuir et le modèle généralisé qui décrivent les processus d'adsorption de nos colorants par la terre modifiée ou pas d'une part, et d'autre part, c'est le NaOH qui améliore de manière considérable la capacité d'adsorption de la terre décolorante.

Sur les bases de ces résultats, les argiles modifiées ou pas présentent des sites de surface énergétiquement homogènes puisque c'est le modèle de Langmuir qui décrit de manière satisfaisante le processus d'adsorption des colorants testés par les différentes argiles.

Tableau IV.4: Constantes des différentes modèles pour les différents matériaux et le jaune viocryle.

		TDUL	TDULA-KOH, 1M	TDULA-NaOH, 1M	TDULA-HCl, 1M	TDULA-H ₂ SO ₄ , 1M
Langmuir	q_m	135,11	291,36	350,22	175,26	234
	K_L	0,05	0,18	0,16	0,20	1
	$(\Delta q_e^2)_{min}$	271,76	13287,67	473,87	295,86	1183,37
	R^2	0,97	0,98	1	1	1
Freundlich	$1/n$	0,21	0,29	0,29	0,17	0,12
	K_f	39,80	70,79	70,79	69,11	76,16
	$(\Delta q_e^2)_{min}$	1377,09	18129,57	29097,9	2140,80	1999,85
	R^2	0,89	0,97	0,75	0,89	0,94
Temkin	A	1,02	4,00	3,60	8,30	3,62
	B	23,65	46,50	57,31	23,86	57,5
	$(\Delta q_e^2)_{min}$	888,09	13649,42	2291,41	1087,53	24326,41
	R^2	0,92	0,84	0,86	0,93	0,90
Redlich-Peterson	K_F	0,058	0,22	0,17	0,20	0,25
	A_R	7,88	58,65	60,15	35,89	45,46
	β	1	0,22	0,99	1	0,98
	$(\Delta q_e^2)_{min}$	271,76	13159,05	639,42	295,84	1989,85
	R^2	0,94	0,94	0,924	1	0,97
Sips	q_m	121	315	330	172	179
	K_L	1,10	1,43	1,05	0,95	1,10
	$1/n$	0,98	0,98	0,99	0,45	0,44
	$(\Delta q_e^2)_{min}$	4207,48	36197,78	34645,46	3400,96	21566,60
	R^2	0,67	0,44	1,63	0,73	0,71
Modèle généralisé	q_m	135,11	291,64	342,52	178,27	178,15
	K_L	0,05	0,18	0,15	0,086	0,09
	$1/n$	1	0,98	0,91	0,59	0,58
	$(\Delta q_e^2)_{min}$	271,76	13269,85	622,08	967,56	1432,19
	R^2	0,97	0,98	0,94	0,99	1

Tableau IV.5: Constantes des différents modèles pour différents matériaux avec le bleu de méthylène

		TDUL	TDULA-KOH,1M	TDULA-NaOH, 1M	TDULA-HCl,1M	TDULAH2SO4,1M
Langmuir	q_m	187,64	189	198	179,88	245
	K_L	0,30	0,69	0,34	0,22	0,99
	(Δq_e²)_{min}	737,12	359,76	834,61	356,56	456,87
	R²	0,97	1	0,99	1	1
Freundlich	1/n	0,13	0,13	0,15	0,16	0,14
	K_f	92,86	90,89	88,63	75,32	79,78
	(Δq_e²)_{min}	6033,34	2644,44	4319,82	2235,56	2543,89
	R²	0,82	0,95	0,84	0,76	0,84
Temkin	A	37,01	32,39	23,99	7,45	4,11
	B	21,62	1,56	23,55	26,54	61,56
	(Δq_e²)_{min}	5065,90	14638,28	2870,69	1054,02	20123,51
	R²	0,78	0,71	0,86	0,94	0,89
Redlich-Peterson	K_F	0,30	0,85	0,38	0,18	0,26
	A_R	58,72	141,22	73,32	37,34	50,21
	β	1	0,98	0,99	0,99	0,99
	(Δq_e²)_{min}	3390,55	276,04	96,24	456	987
	R²	0,98	0,98	0,85	0,99	1
Sips	q_m	185	181	198	180,54	221
	K_L	0,95	1,03	1,07	0,99	1,21
	1/n	0,47	1	0,99	0,23	0,1
	(Δq_e²)_{min}	5852,81	5344,52	5560,95	2453	6543,23
	R²	0,71	0,78	0,69	0,76	0,81
Modèle généralisé	q_m	187,64	181	198	186,32	220,43
	K_L	0,30	1	0,34	0,20	0,27
	1/n	1	1	1	0,90	0,94
	(Δq_e²)_{min}	937,12	968,46	832,46	923,65	1000,21
	R²	0,98	0,97	1	1	1

Tableau IV.6: Les équations des modèles des différents systèmes adsorbat-adsorbant étudiés

Modèle	adsorbant	équation (JV)	équation (BM)
Langmuir	TDUL	$q_e = 135 \frac{0,05 \cdot C_e}{1 + 0,05 \cdot C_e}$	$q_e = 187,64 \cdot \frac{0,3 \cdot C_e}{1 + 0,3 \cdot C_e}$
	TDULA-KOH, 1M	$q_e = 291,39 \cdot \frac{0,18 \cdot C_e}{1 + 0,18 \cdot C_e}$	$q_e = 181 \cdot \frac{0,69 \cdot C_e}{1 + 0,69 \cdot C_e}$
	TDULA-NaOH, 1M	$q_e = 350,22 \cdot \frac{0,16 \cdot C_e}{1 + 0,16 \cdot C_e}$	$q_e = 198 \cdot \frac{0,34 \cdot C_e}{1 + 0,34 \cdot C_e}$
Redlich Peterson	TDUL	$q_e = \frac{7,88 \cdot C_e}{1 + 0,058 \cdot C_e^1}$	$q_e = \frac{58,72 \cdot C_e}{1 + 0,3 \cdot C_e^{0,47}}$
	TDULA-KOH, 1M	$q_e = \frac{58,65 \cdot C_e}{1 + 0,22 \cdot C_e^{0,22}}$	$q_e = \frac{141,22 \cdot C_e}{1 + 0,85 \cdot C_e^1}$
	TDULA-NaOH, 1M	$q_e = \frac{60,15 \cdot C_e}{1 + 0,17 \cdot C_e^{0,99}}$	$q_e = \frac{73,32 \cdot C_e}{1 + 0,058 \cdot C_e^{0,99}}$
Modèle Généralisé	TDUL	$q_e = 135,11 \cdot \left(\frac{0,05 \cdot C_e}{1 + 0,05 \cdot C_e}\right)^1$	$q_e = 187,64 \cdot \left(\frac{0,3 \cdot C_e}{1 + 0,3 \cdot C_e}\right)^1$
	TDULA-KOH, 1M	$q_e = 291,64 \cdot \left(\frac{0,18 \cdot C_e}{1 + 0,18 \cdot C_e}\right)^{0,98}$	$q_e = 181 \cdot \left(\frac{1 \cdot C_e}{1 + 1 \cdot C_e}\right)^1$
	TDULA-NaOH, 1M	$q_e = 342,52 \cdot \left(\frac{0,15 \cdot C_e}{1 + 0,15 \cdot C_e}\right)^{0,99}$	$q_e = 198 \cdot \left(\frac{0,34 \cdot C_e}{1 + 0,34 \cdot C_e}\right)^1$

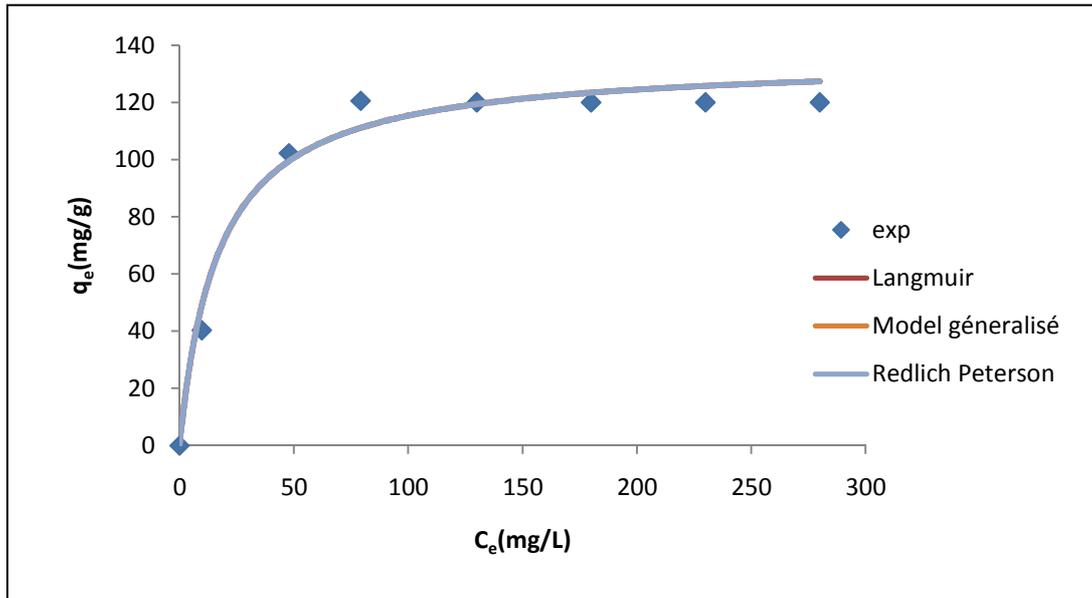


Figure VI.22: Comparaison entre la courbe expérimentale et les courbes théoriques pour le système TDUL - jaune viocryle.

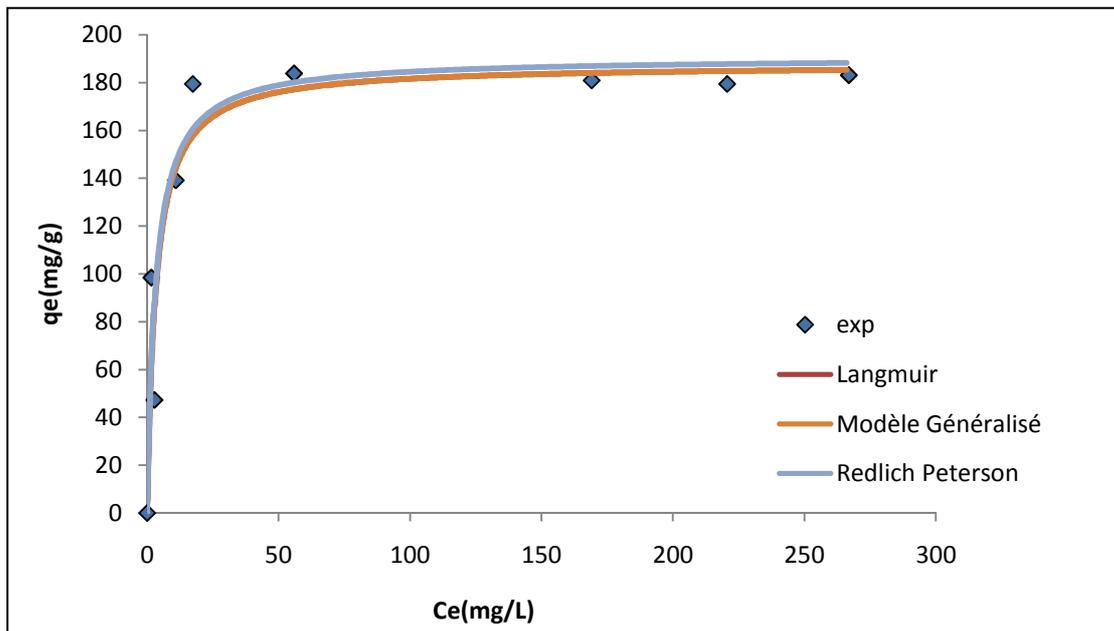


Figure VI. 23 : Comparaison entre la courbe expérimentale et les courbes théoriques pour la TDUL - bleu de méthylène

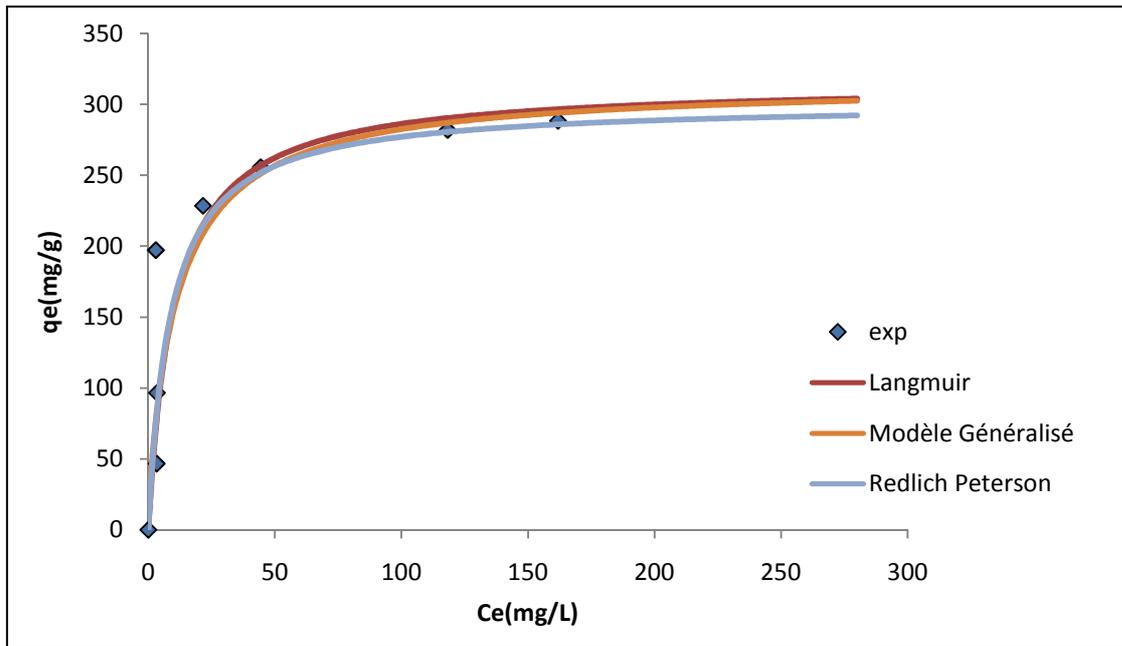


Figure VI.24 : Comparaison entre la courbe expérimentale et les courbes théoriques pour le système (TDULA-KOH, 1M) - jaune viocryle.

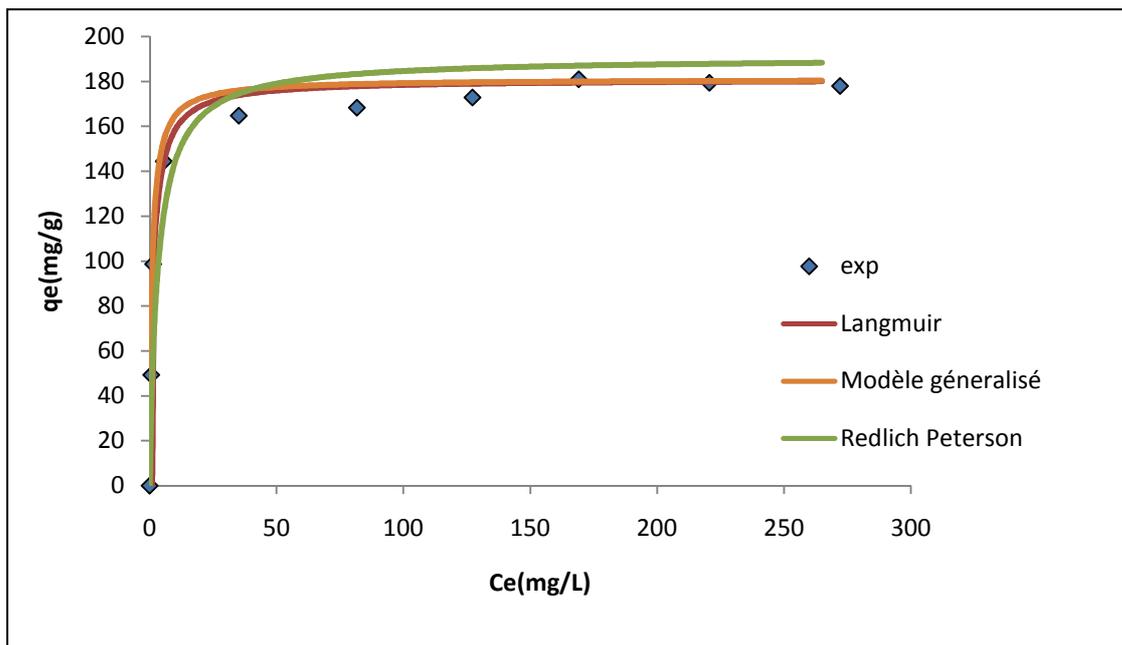


Figure VI. 25 : Comparaison entre la courbe expérimentale et les courbes théoriques pour le système (TDULA-KOH, 1M) – bleu de méthylène

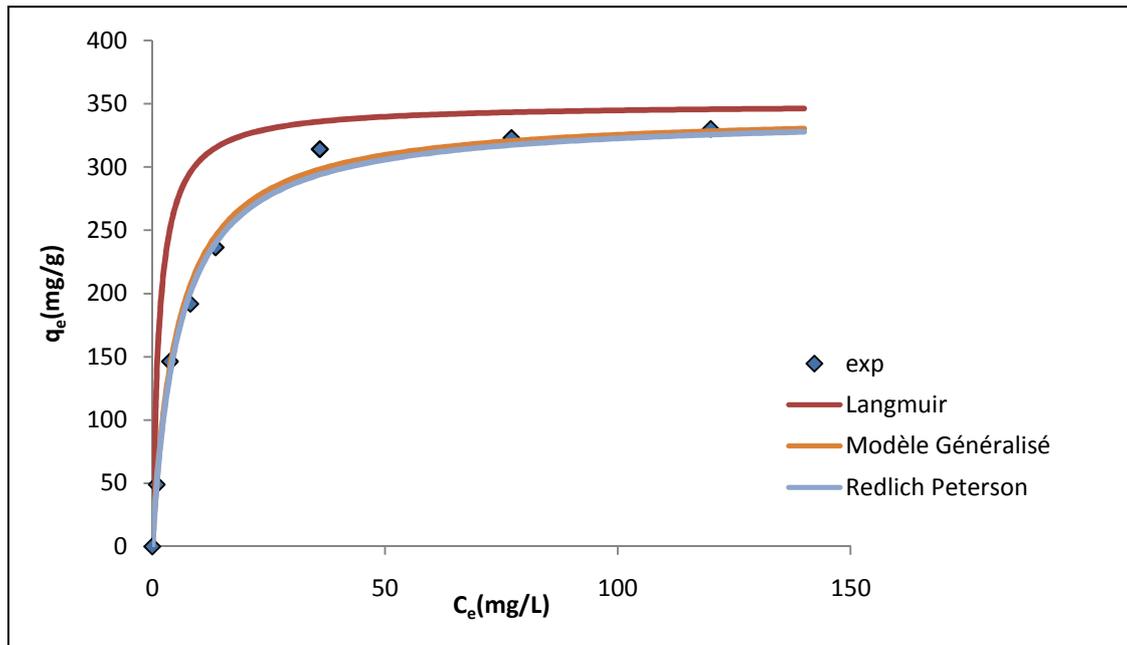


Figure VI.26 : Comparaison entre la courbe expérimentale et les courbes théoriques pour le système (TDULA-NaOH, 1M) - jaune viocryle.

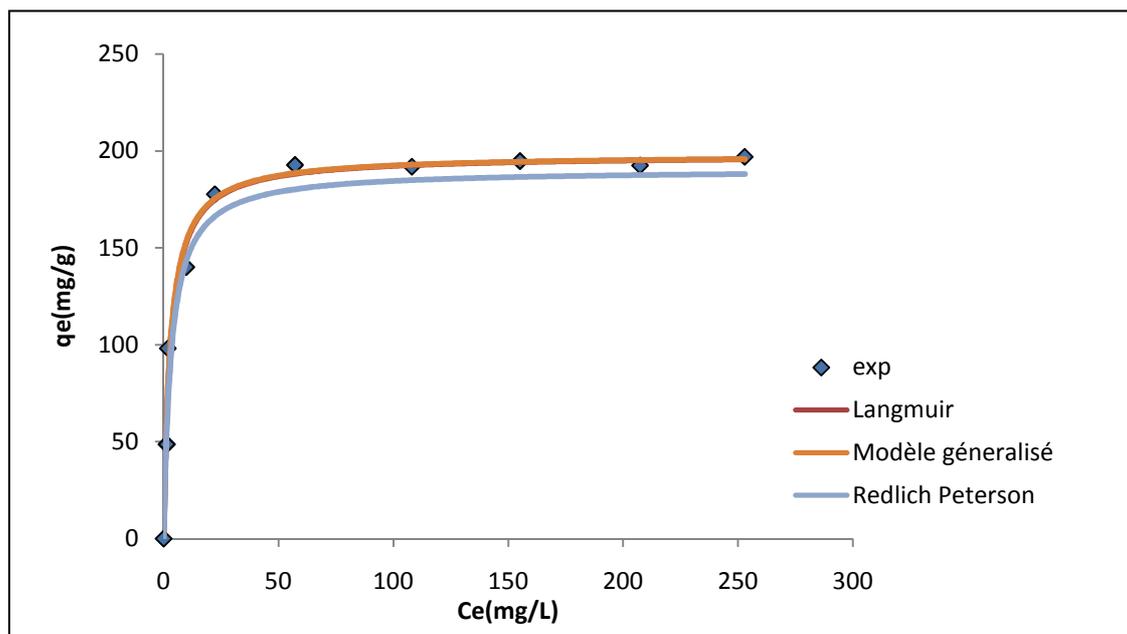


Figure VI.27 : Comparaison entre la courbe expérimentale et les courbes théoriques pour le système (TDULA-NaOH, 1M) - bleu de méthylène

IV.1.4 Modélisation de la cinétique de l'adsorption

Les cinétiques d'adsorption sont liées d'une part, aux réactions d'adsorption et d'autre part, à la diffusion externe des espèces dans la solution ou à la diffusion interne. Différents modèles sont décrits dans la littérature pour rendre compte des cinétiques d'adsorption. Les

plus couramment utilisés sont le modèle de première ordre, le modèle de second ordre dépendant des réactions d'adsorption et le modèle de diffusion intra-particulaire. Ces trois modèles sont utilisés dans cette étude

IV.1.4.1 Modèle cinétique de pseudo -premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre a été testé pour les différents couples adsorbat-adsorbant étudiés pour deux concentrations initiales en colorant (100 et 200 mg/L). Les différentes constantes de ce modèle (q_e^{th} (mg/g), K_1 (min)⁻¹, Δq_e^2 , R^2) ont été rassemblées dans les tableaux IV.7 et IV.8.

$$\Delta q_e^2 = \sum_{i=1}^N (q_{ti}^{th} - q_{ti}^{exp})^2$$

Avec :

q_t^{th} : Quantité de colorant adsorbé à l'instant t calculée à partir du modèle testé;

q_t^{exp} : Quantité de colorant adsorbé à l'instant t mesurée expérimentalement;

Les faibles valeurs des coefficients de corrélation et l'écart important entre q_e^{exp} et q_e^{th} permet de conclure que la cinétique d'adsorption des deux colorants (jaune viocryle, et bleu de méthylène) sur les trois matériaux testés n'est pas du premier ordre.

IV.1.3.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo-second ordre inclut toutes les étapes d'adsorption telle que la diffusion à travers le film externe et la diffusion dans les pores, d'où pseudo modèle [87].

Ce modèle est testé sur les cinq matériaux pour des concentrations initiales en colorants (jaune viocryle, et bleu de méthylène) de 100 et 200 mg/L.

Le calcul des différentes constantes de ce modèle sont présentées dans les tableaux IV.7 et IV.8.

Tableau IV.7: Constantes des deux modèles cinétiques pour le jaune viocryle

Jaune Viocryle (JV)										
matériaux	C_0 en JV (mg/L)	q_e^{exp} (mg/g)	Cinétique de pseudo- premier ordre				Cinétique de pseudo-second ordre			
			q_e^{th} (mg/g)	K_1 (min^{-1})	Δq_t^2	R^2	q_e^{th} (mg/g)	K_2 ($g/mg.min$)	Δq_e^2	R^2
TDUL	100	77.93	52.45	0.035	0.41	0.95	47.62	0.004	$8.51 \cdot 10^{-3}$	0.99
	200	93.43	34.46	0.03	1.90	0.75	100.00	0.2103	$5.90 \cdot 10^{-3}$	0.99
TDULA- KOH ,1M	100	93.00	25.03	0.11	4.91	0.78	103.09	0.0136	0.0310^{-3}	0.99
	200	188	80.64	0.07	2.35	0.84	196.07	0.0035	$0.12 \cdot 10^{-3}$	0.99
TDULA- NaOH ,1M	100	96.60	10.17	0.04	15.23	0.33	100.00	0.0330	$0.70 \cdot 10^{-3}$	1.00
	200	182	68.71	0.08	7.89	0.73	188.67	0.0021	$0.42 \cdot 10^{-3}$	0.99
TDULA- HCl ,1M	100	93,33	69,4	0,045	0,18	0,97	111,11	0,0009	0,600	0,99
	200	159,52	165,671	0,022	0,27	0,93	250,00	0,00006	0,100	0,98
TDULA- H₂SO₄ ,1M	100	96,66	84,26	0074	0042	0,99	111,00	0,0013	0,013	0,99
	200	128,1	92,66	0,031	0,19	0,97	142,85	0,0005	1,650	0,99

Tableau IV.8: Constantes des deux modèles cinétiques pour le bleu de méthylène

Bleu de méthylène (BM)										
matériaux	C₀ en BM (mg/L)	q_e^{exp} (mg/g)	Cinétique de pseudo- premier ordre				Cinétique de pseudo-second ordre			
			q_e^{th} (mg/g)	K_1 (min ⁻¹)	Δq_t^2	R^2	q_e^{th} (mg/g)	K_2 (g/mg.min)	Δq_e^2	R^2
TDUL	100	65	59.56	0.05	0.96	0.95	70.92	0.0013	9.7 10 ⁻³	0.99
	200	101.47	154.86	0.05	1.63	0.91	140.84	0.0002	21.2 10 ⁻³	0.96
TDULA-KOH ,1M	100	96.28	74.41	0.09	1.17	0.96	100.00	0.0035	0.40 10 ⁻³	0.99
	200	179.04	38.29	0.05	3.81	0.59	181.81	0.0047	0.07 10 ⁻³	0.98
TDULA-NaOH ,1M	100	96.70	53.12	0.11	0.95	0.96	101,0	3.0098	2.70 10 ⁻³	0.99
	200	185.62	156.69	0.08	0.89	0.96	196.07	0.2073	0.40 10 ⁻³	0.99
TDULA-HCl ,1M	100	89,46	80,4	0,061	1,24	0,95	100	0,00098	0,016	0,99
	200	107,81	96,64	0,043	1,49	0,90	125	0,0006	0,027	0,99
TDULA-H₂SO₄ ,1M	100	74,67	57,85	0,036	0,35	0,96	83,33	0,00097	0,04	0,99
	200	100,59	69,68	0,032	0,34	0,96	125	0,0004	0,048	0,98

D'après les résultats de ces deux tableaux, les coefficients de corrélation sont tous supérieurs à 0.96, et les quantités de colorant adsorbées à l'équilibre, calculées à l'aide du modèle de second ordre sont proches des valeurs observées expérimentalement.

Ces résultats expérimentaux suggèrent que le modèle de second ordre se révèle le plus adapté pour décrire la cinétique d'adsorption des deux colorants sur les matériaux argileux.

IV.1.4.1 Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire

La cinétique d'ordre deux ne donne qu'un aperçu général sur l'adsorption du colorant considéré. En effet, le procédé d'adsorption global est composé de plusieurs processus élémentaires. Les molécules de l'adsorbat sont d'abord transportées du sein de la solution, qui est dans notre cas parfaitement agitée, vers la surface externe de la particule à travers le film stagnant qui l'entoure. Elles seront ensuite amenées à traverser la porosité du matériau pour enfin s'adsorber sur leur surface interne.

Le modèle de diffusion intra-particulaire proposé par Weber et Morris, dans lequel la quantité adsorbée est reliée au temps s'exprime comme suit :

$$q_t = K_d t^{1/2} + \theta$$

K_d : Constante de diffusion intra-particulaire ;

θ : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite.

L'application de cette équation aux résultats expérimentaux conduit à la détermination de la constante de diffusion K_d et θ .

D'après Weber et Morris [90] si cette courbe est une droite passant par l'origine, la diffusion intra-particulaire est l'unique étape limitante du processus d'adsorption. Dans le cas contraire, c'est-à-dire lorsque la droite ne passe pas par l'origine, il existe une résistance au transfert de masse dans le film liquide qui entoure l'adsorbant. Plus la déviation est grande, plus importante sera l'effet du transfert de masse sur la cinétique du processus d'adsorption. La diffusion intraparticulaire n'est donc pas la seule étape limitante et par conséquent d'autres mécanismes influents sur la cinétique d'adsorption.

Pour les cinq matériaux sélectionnés et pour les deux concentrations testées (100 et 200 mg/L), le tracé de q_t en fonction de $t^{1/2}$ (Figures. IV. 28 à IV.37) présente en général deux segments de droite.

Le premier segment dont la constante de vitesse est la plus élevée est relatif à la diffusion du soluté à travers les pores d'adsorbant tandis que le second, correspond à l'établissement d'un équilibre [92]. L'existence de deux segments de droite dans le tracé de q_t en fonction de $t^{1/2}$ (Figures IV.28 à IV.37) indique que le processus d'adsorption de nos colorants n'est pas limité par la seule diffusion de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant.

D'autres étapes telles que la diffusion à travers la couche limite, semble avoir une influence sur la cinétique d'adsorption.

En conclusion, on peut dire que la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape limitante du processus d'adsorption des colorants par les cinq adsorbants testés ce qui est confirmé par les travaux rapportés dans la littérature [56,92].

Tableau IV.9: Constantes du modèle de la diffusion intra-particulaire pour les deux colorants et les cinq matériaux testés.

Diffusion intra-particulaire							
matériaux	C ₀ (mg/L)	Jaune Viocryle			Bleu de Méthylène		
		K _{d1} (mg/g.min ^{1/2})	K _{d2} (mg/g.min ^{1/2})	θ	K _{d1} (mg/g.min ^{1/2})	K _{d2} (mg/g.min ^{1/2})	θ
TDUL	100	4.75	1.21	32.75	5.24	1.05	20.76
	200	1.95	3.14	69.02	11.52	0.50	3.25
TDULA-KOH -1M	100	4.20	0.80	81.26	8.16	0.79	47.87
	200	9.49	0.79	127.99	8.09	1.58	139.05
TDULA-NaOH ,1M	100	8.55	0.22	61.55	8.40	0.28	51.07
	200	35.72	0.64	17.26	20.78	0.53	56.16
TDULA-HCl ,1M	100	15,47	2,81	16,52	11,18	0,96	11,52
	200	8,71	2,91	28,71	7,79	3,48	35,35
TDULA-H ₂ SO ₄ , 1M	100	15,46	1,59	5,076	5,88	3,54	22,24
	200	15,66	5,54	12,61	9,51	3,48	62,54

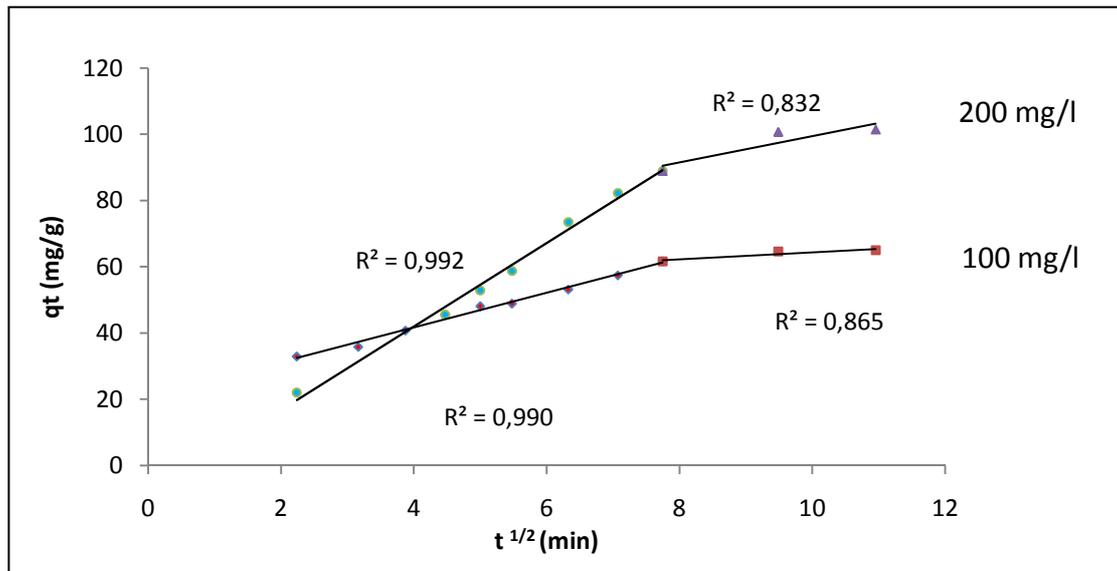


Figure IV. 28 : Cinétique d'adsorption du colorant bleu de méthylène sur la TDUL :
Modèle de diffusion intra-particulaire.

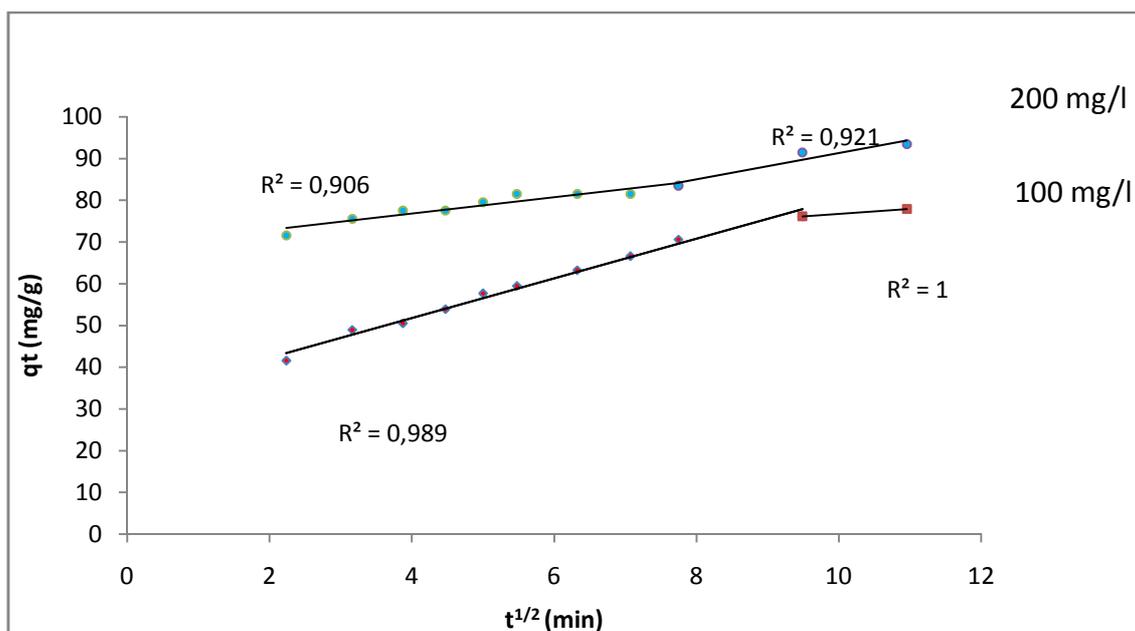


Figure IV. 29 : Cinétique d'adsorption du colorant jaune viocryle sur la TDUL :
Modèle de diffusion intra-particulaire

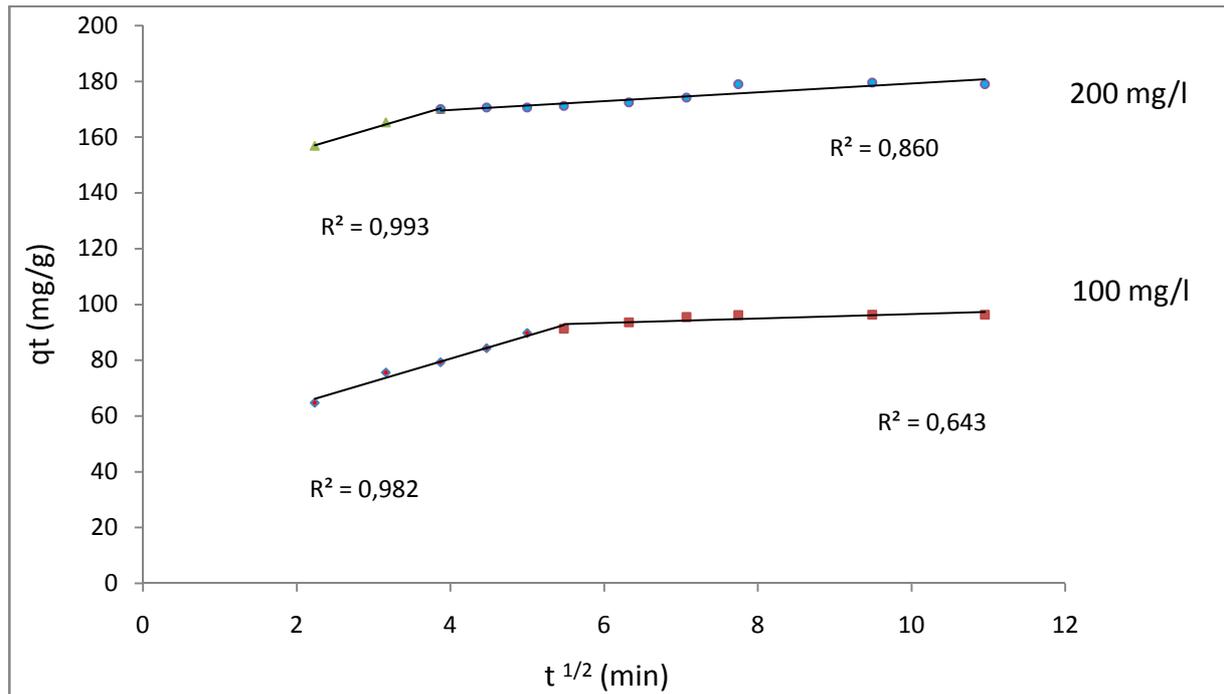


Figure IV. 30 : Cinétique d'adsorption du colorant bleu de méthylène sur la (TDULA-KOH, 1M) : Modèle de diffusion intra-particulaire.

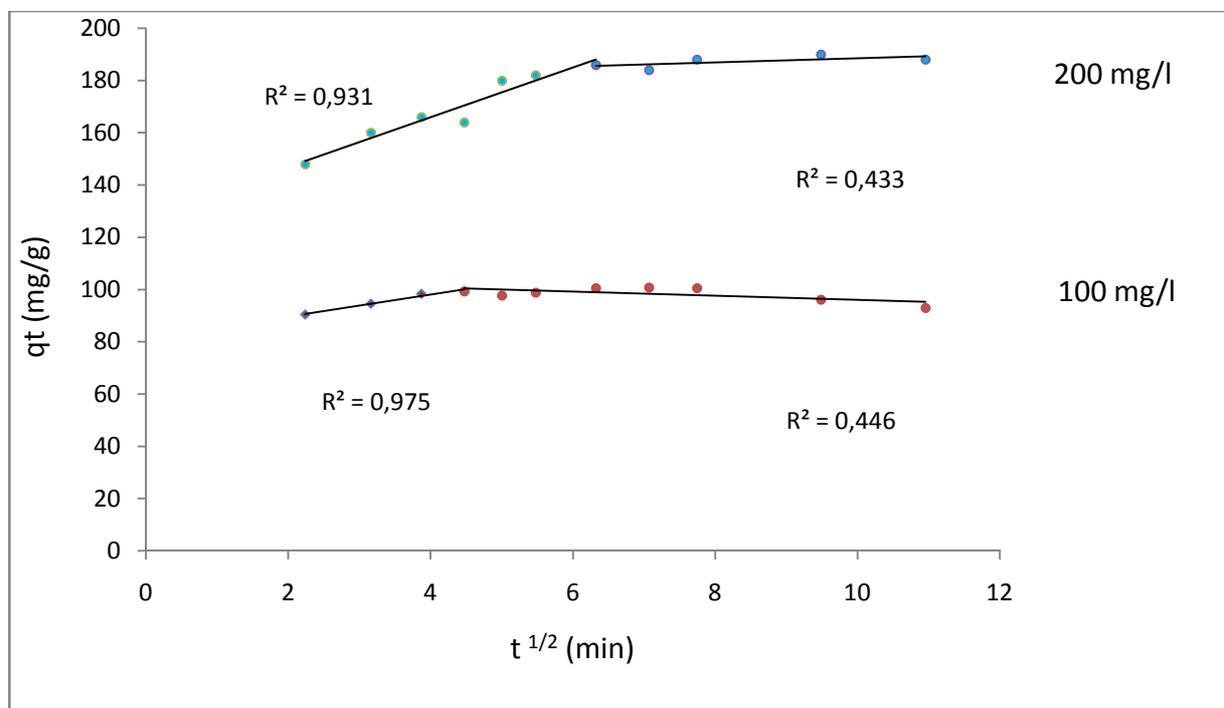


Figure IV. 31: Cinétique d'adsorption du colorant jaune viocryle sur la (TDULA-KOH, 1M) : Modèle de diffusion intra-particulaire.

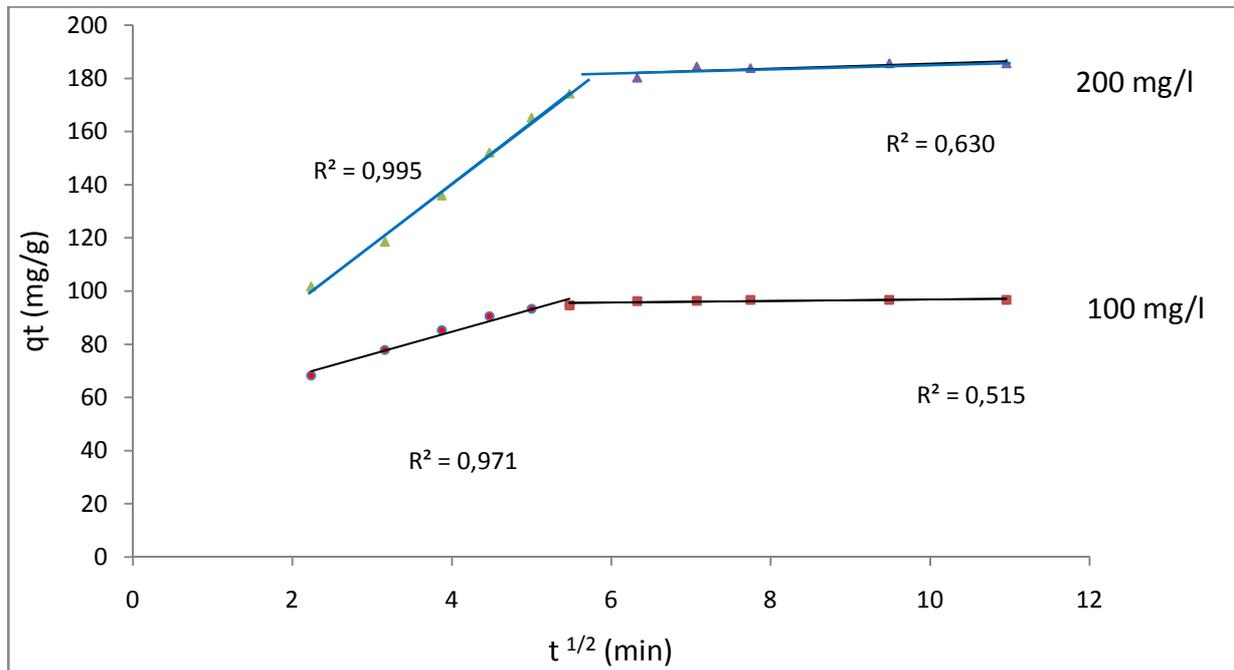


Figure IV. 32 : Cinétique d’adsorption du colorant bleu de méthylène sur la (TDULA-NaOH, 1M) : Modèle de diffusion intra-particulaire.

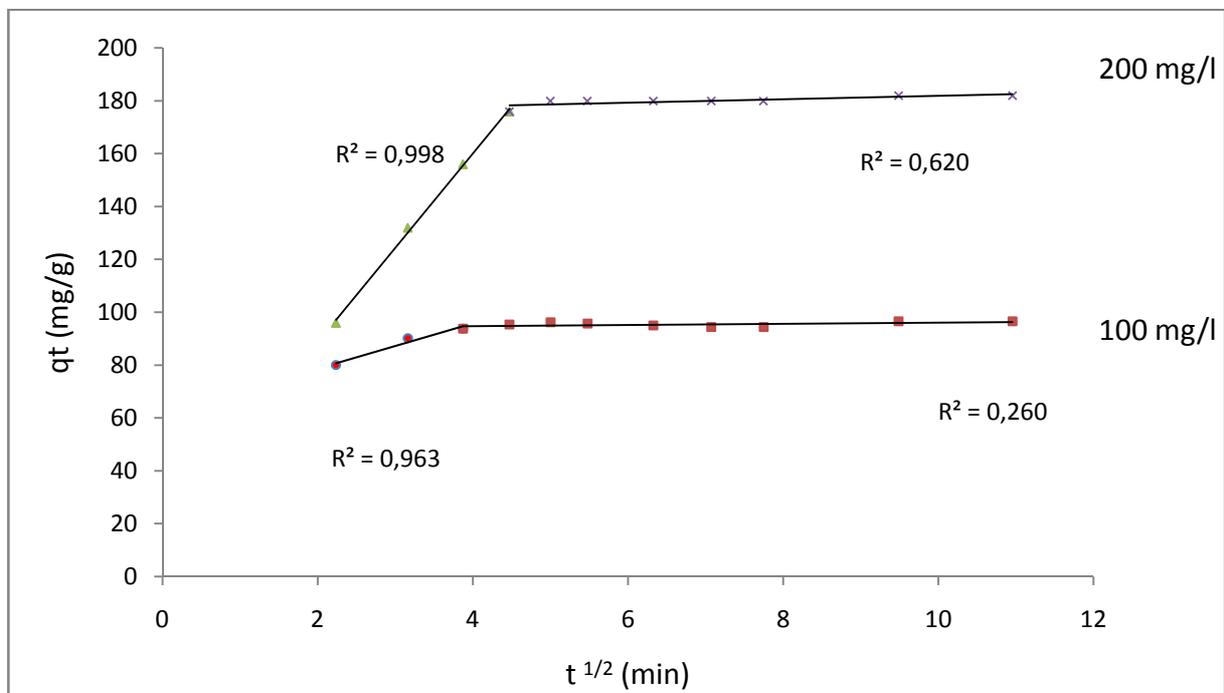


Figure IV. 33: Cinétique d’adsorption du colorant jaune viocryle sur la (TDULA-NaOH, 1M) : Modèle de diffusion intra-particulaire

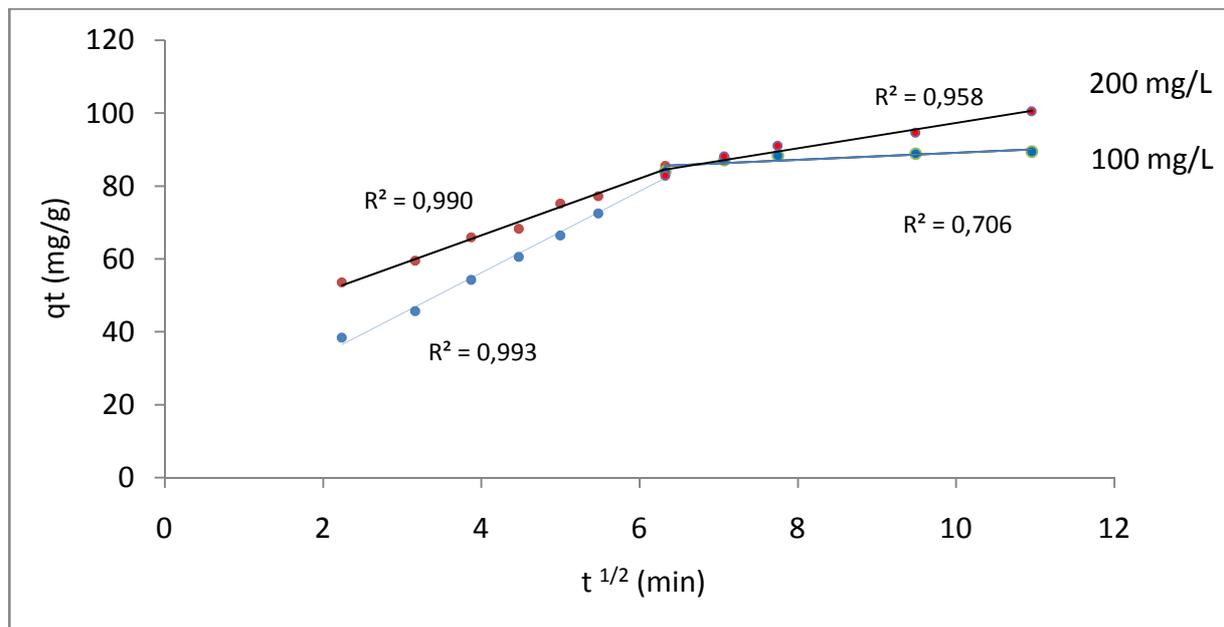


Figure IV. 34 : Cinétique d'adsorption du colorant bleu de méthylène sur la (TDULA-HCl, 1M) : Modèle de diffusion intra-particulaire

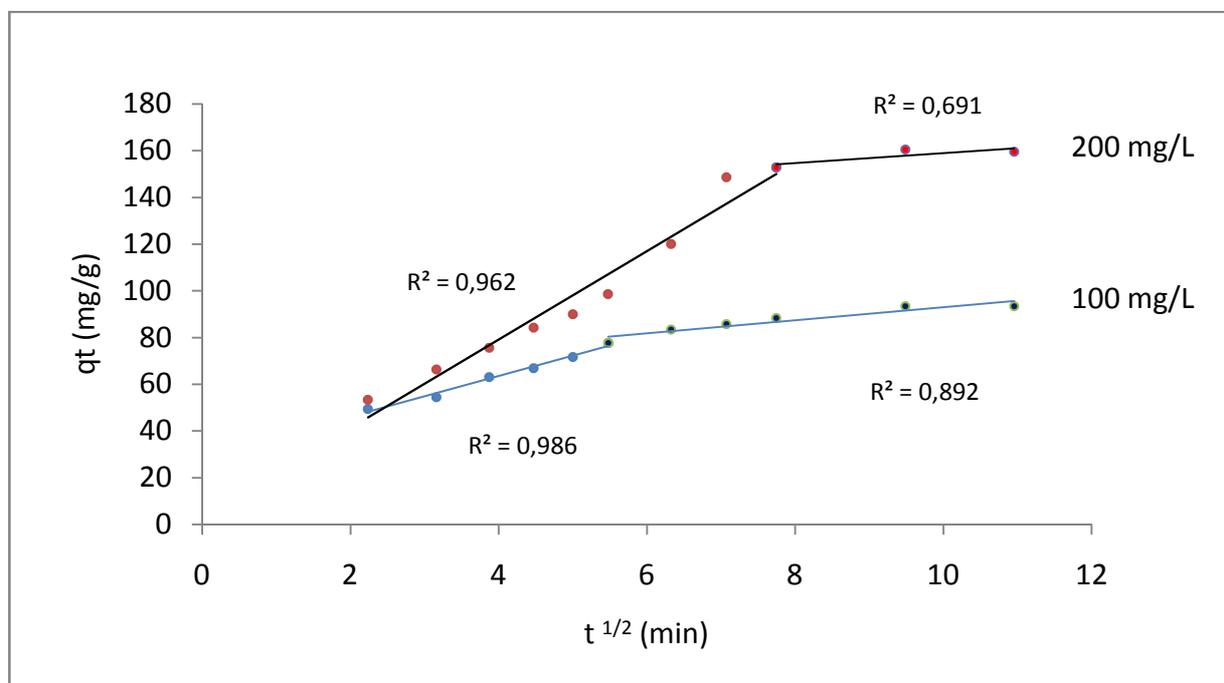


Figure IV. 35 : Cinétique d'adsorption du colorant jaune viocryle sur la (TDULA-HCl, 1M) : Modèle de diffusion intra-particulaire

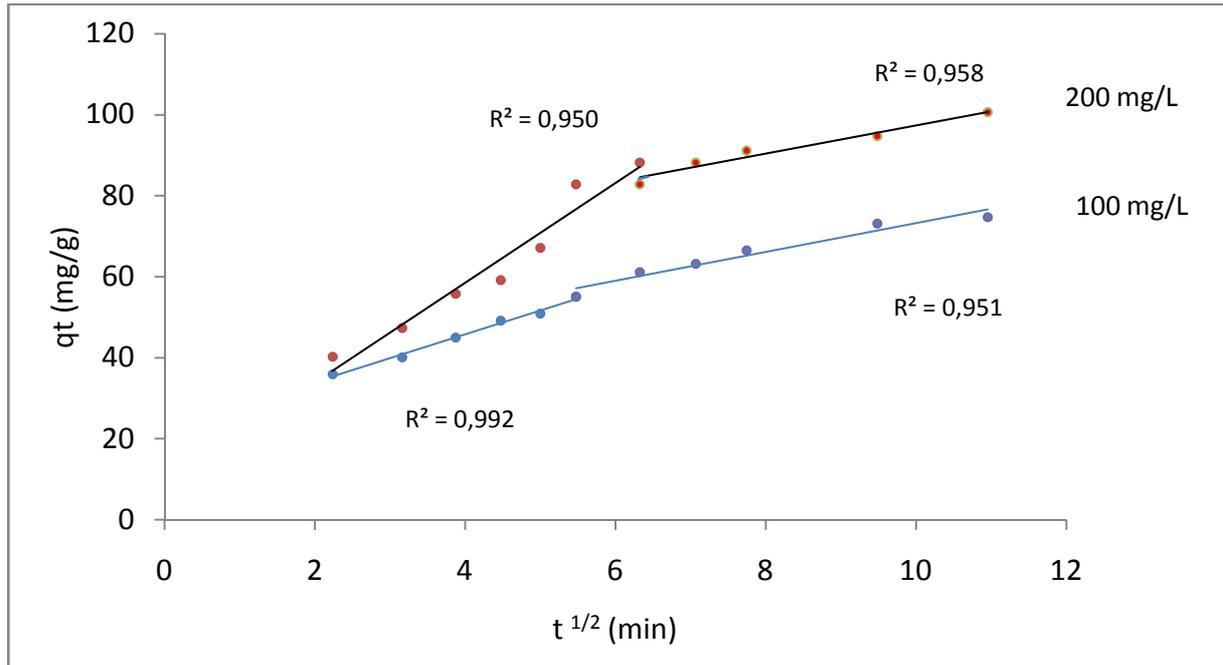


Figure IV. 36: Cinétique d’adsorption du colorant bleu de méthylène sur la (TDULA-H₂SO₄, 1M) : Modèle de diffusion intra-particulaire.

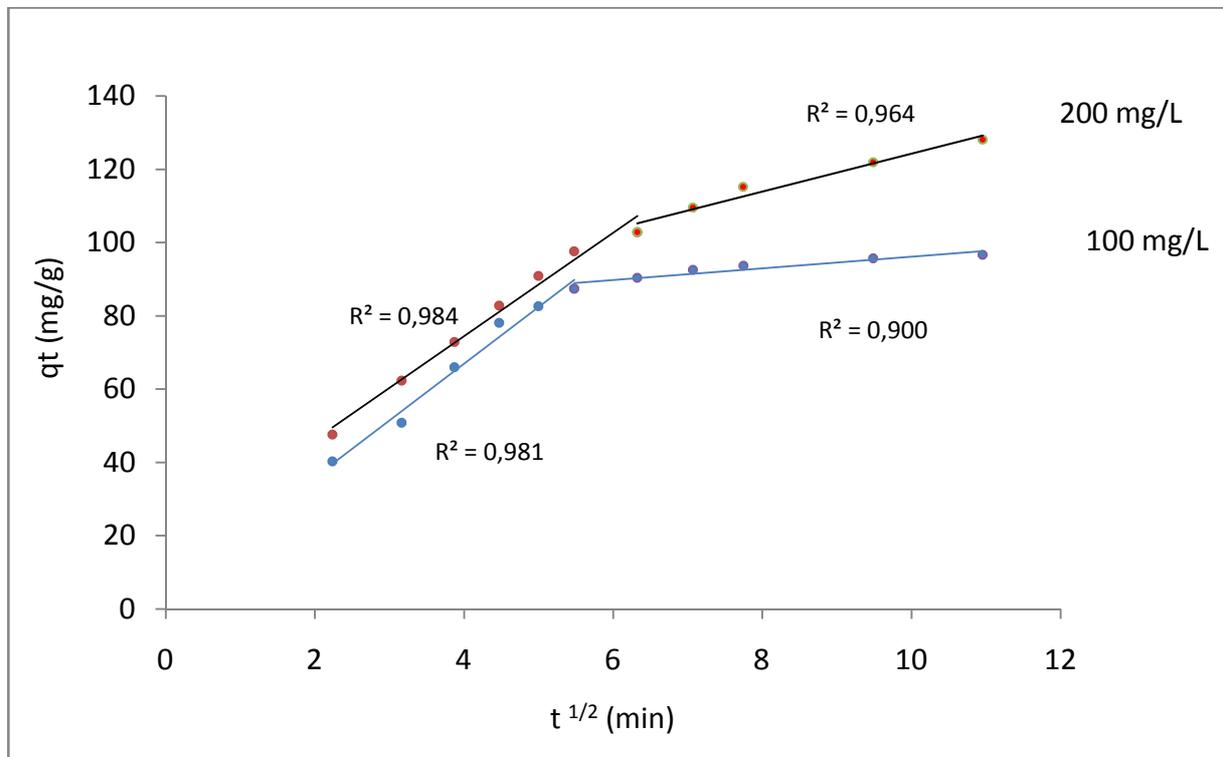


Figure IV. 37 : Cinétique d’adsorption du colorant jaune viocryle sur la (TDULA-H₂SO₄, 1M): Modèle de diffusion intra-particulaire

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Ce travail réalisé au Laboratoire de Génie de l'Environnement avait pour objectifs d'une part, de réduire la pollution engendrée par la terre décolorante usée utilisée par l'entreprise CEVITAL dans le raffinage des huiles alimentaires en la régénérant après son utilisation et d'autre part, utiliser la terre régénérée dans l'épuration des effluents contenant des colorants synthétiques rejetés par l'industrie du textile.

La régénération de la terre usée est d'abord lavée à l'eau chaude afin de la débarrasser de l'excès d'huile avant de lui faire subir une activation chimique en présence de NaOH, de KOH, de H₂SO₄ ou de HCl. La modification chimique de la terre décolorante usée et lavée améliore sa capacité d'adsorption et cette dernière dépend de la nature de l'agent d'activation.

La caractérisation des différentes terres préparées dans les conditions optimales (concentration en agent d'activation = 1M et durée de contact agent d'activation-terre = 30 min) par diffraction de rayons X (DRX) a montré que globalement la structure de la terre régénérée n'est pas altérée par la modification chimique, toutefois une intensification de tous les pics de la terre usée lavée et l'apparition de nouveaux pics sont observés sur le spectre DRX de la terre usée lavée traitée avec KOH.

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) n'a pas montré de différences notables entre les spectres des différentes terres préparées. Seules les bandes d'absorption caractéristiques des liaisons C-H des chaînes carbonées saturées de l'huile et des acides gras libres ont disparues après traitement acide et plus particulièrement lorsque le HCl est utilisé.

La réactivité d'un adsorbant étant également liée à la nature chimique des groupements fonctionnels de surface et comme ces derniers peuvent être acides, basiques ou neutres, nous avons donc déterminé le pH point de charge nulle (pH_{pzc}). Il a été constaté que la modification en milieu basique conduit à des (pH_{pzc}) basiques et que la modification en milieu acide conduit à des (pH_{pzc}) proches de 7. Le (pH_{pzc}) de la terre usée uniquement lavée est de 5.

L'étude de l'influence de différents paramètres opératoires sur l'adsorption du jaune viocryle et du bleu de méthylène par les terres régénérées a révélé que :

- La quantité de colorant adsorbé augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant quel que soit la nature du colorant et que le jaune viocryle est mieux adsorbé que le bleu de méthylène. Ce résultat est lié à la taille de la molécule de colorant.
 - Pour le jaune viocryle, l'équilibre entre la quantité adsorbée et le colorant en solution est atteint au bout de 90 min en présence de la TDULA-HCl, 20 min en présence de la TDULA-NaOH et 60 min pour les TDULA-KOH et TDULA-H₂SO₄.
 - Pour le bleu de méthylène, l'équilibre entre la quantité adsorbée et le colorant en solution est atteint au bout de 40 min en présence de la TDULA-H₂SO₄ et la TDULA-NaOH et après 60 et 15 min en présence de la TDULA-HCl et TDULA-KOH, respectivement.
- L'allure des isothermes d'adsorption déterminées à 25 °C est de types L, ce qui indique que l'espèce adsorbée se fixe sur un site bien défini, que chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule molécule et que tous les sites de l'adsorbant sont énergétiquement homogènes.
- La modélisation des isothermes d'adsorption a été réalisée par la méthode non linéaire en utilisant la fonction Solver de Microsoft Excel. Les modèles de Langmuir, de Redlich-Peterson et Généralisés décrivent de manière très satisfaisante les différents systèmes étudiés.
- La modélisation de la cinétique d'adsorption à quant à elle montré que c'est le modèle de pseudo-second-ordre qui décrit la cinétique d'adsorption. Le modèle de diffusion intraparticulaire a également été testé et il a montré que la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape limitante du processus d'adsorption de nos colorants sur les adsorbants testés.

Perspectives :

- ▶ Compléter la caractérisation des matériaux régénérés par la mesure des surfaces spécifiques et de la microporosité ;
- ▶ Tester d'autres agents de modification chimique ;
- ▶ Optimiser d'autres paramètres tels que le pH de la solution, la température et la vitesse d'agitation ;
- ▶ Etudier leurs propriétés de régénération après adsorption des colorants ;
- ▶ Tester d'autres adsorbats organiques et minéraux ainsi que la décoloration de solution pouvant contenir plusieurs colorants afin de se rapprocher de la composition des effluents industriels.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

- [1] E. ERRAIS, « Réactivité de surface d'argiles naturelles, Etude de l'adsorption de colorants anioniques ». Thèse doctorat, Strasbourg, (2011).
- [2] J. DeLaat, « Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation », Thèse doctorat de 3ème cycle, Université de Poitiers (1988).
- [3] J.T. Cookson, « Adsorption Mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon, in "carbon adsorption Handbook" », Edited by Chrimisinoff P. N. and Ellerbusch F, Ann Arbor science, USA, (1978).
- [4] J. S. Matson, Mark H. B, « Activated carbon, Surface chemistry and adsorption from solution», Marcel Dekker, Inc. New York (1971)
- [5] J. S. Matson, Mark H. B, Malkin M.B and Weber W. J, Journal of colloid and Interface science 31, 1, 16 (1969).
- [6] C. Manole Creangă, « Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) », Thèse doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (2007).
- [7] F. Edeline, « L'épuration physico-chimique des eaux », Théorie et technologie 4 Ed Paris (1998) 287.
- [8] W. Masschelein, «Unit processes in drinking water treatment », CEBEDOC Editeur (1996) 978-2-87080-035-5.
- [9] R. Ubago-Pérez, F. Carrasco-Mari'n, D. Faire'n-Jime'nez, C. Moreno-Castilla, « Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones», Microporous and Mesoporous Materials 92 (2006) 64–70.
- [10] B. Noureddine., « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté », Thèse de doctorat, faculté des sciences Agadir, (2008).

-
- [11] C.H. Giles, D. Smith, « A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical», *Journal of Colloid and Interface Science* 47 (1974) 755-765.
- [12] M. Belmouden, «Contribution a l'étude de l'adsorption de deux familles de polluants organiques sur charbons actifs et sols», Thèse doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir (2000).
- [13] P. Balaz, A. Aláčová, J. Briančin, « Sensitivity of Freundlich equation constant $1/n$ for zinc sorption on changes induced in calcite by mechanical activation », *Chemical Engineering Journal*, 114: 115-121 (2005).
- [14] J. A. Mead, « A comparison of the Langmuir, Freundlich and Temkin equations to describe phosphate adsorption properties of soils », *Aust. J. Soil Res*, 19: 333-342 (1981).
- [15] C.W. Cheung, J.F. Porler, G. McKay, « Elovich equation and modified second-order equations for sorption of cadmium ions onto bone char », *J. Chem. Technol. Biotechnol*, 75 (2000) 963-970.
- [16] H.Y. Wang. Y.L. Zhang, H.W. Gao, « Preparation and characterization of silver thiocyanate – tetrabromo - tetrachlorofluorescein inclusion material and its adsorption to synthetic dye», *Colloids and surfaces A: Physicochemical. Engineering. Aspects*, 333 (2009) 126-132.
- [17] H. Zheng, D. Liu, Y. Zheng, S. Liang, Z. Liu, « Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite», *Journal of Hazardous Materials* (2009).
- [18] F.Boudrahem, F. Aissani-Benissad, H. Ait-Amar, «Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of lead ions from aqueous phase using activated carbon developed from coffee residue activated with zinc chloride», *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 3031-3039.
- [19] S.Hammami, « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels », Thèse, Paris (2008).
- [20] E.L.Cochrane et al, « A comparison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media », *Journal of Hazardous Materials* 137 (2006) 198-206.

-
- [21] F.A.Batzias et D.K.Sidiras, « Dye adsorption by prehydrolysed beech saw dust in batch and fixed-bed systems », *Bioresource Technology* 98 (2007) 1208-1217.
- [22] F.A.Batzias, D.K.Sidiras, «Dye adsorption by prehydrolysed beech saw dust in batch and fixed –bed systems », *Bioresource Technology* 98 (2007) 1208-1217.
- [23] V.C.Srivastava et al, « Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics », *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 272 (2006) 89-104.
- [24] F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly, « Handbook of Clay Science», 2006, de la Thèse doctorat Fayza GRIDI-BENNADJI Le 4 décembre (2007).
- [25] F. GRIDI-BENNADJI «Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d'assemblages muscovite - kaolinite», Thèse doctorat, Université de Limoges (2007).
- [26] M. Gautier, « Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes », Thèse de doctorat, Orléans, (2008).
- [27] B. Adel, « Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères », Thèse doctorat, École Doctorale Mathématiques, Sciences de l'Information et de l'Ingénieur, novembre (2006).
- [28] P. PIALY, « Étude de quelques matériaux argileux du site de Lembo (Cameroun) : minéralogie, comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité », Thèse de doctorat, Université de Limoges, mars (2009).
- [29] F. SALLES, « hydratation des argiles gonflantes : Séquence d'hydratation multi-échelle.Détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques », thèse de doctorat, Université Paris Vi- Pierre et Marie Curie, u.f.r. de sciences, Octobre (2006).
- [30] J. Wakim, «Influence des solutions aqueuses sur le comportement mécanique des roches argileuses», Thèse de doctorat de l'école nationale supérieure des mines de paris.France, (2005).
- [31] MARTY Nicolas, « Modélisation couplée (transport - réaction) des interactions fluides - argiles et de leurs effets en retour sur les propriétés physiques de barrières ouvragées en bentonite », Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg, Novembre (2006).

- [32] F.R. Valenzuela-Diaz, P. Souza-Santos, «Studies on the acid activation of Brazilian smectite clays», *Quim. Nova.* 24 (2001) 345–353.
- [33] M.A.V. Rodriguez, J.D.L. Gonzalez, M.A.B. Munoz, «Acid activation of a Spanish sepiolite: physicochemical characterization, free silica content and surface area of products obtained», *Clay Miner.* 29 (1994) 361–367.
- [34] I. Trac, P. Komadel, D. Muller, « Acid-treated montmorillonite: a study by Si and Al MAS NMR », *Clay Minerals* 29 (1994) 11-19.
- [35] P. Kumar, R. V. Jasra, T. S. G. BHAT, «Evolution of porosity and surface acidity in montmorillonite clay on acid activation», *Industrial and Engineering Chemistry Research* 34 (1995) 1440-1448.
- [36] E. Gonzalez-Pradas, E. Villafranca-Sanchez, M. Villafranca-Sanchez, F. Del del Rey-Bueno, A. Valverde-Garcia, A. Garcia-Rodriguez, «Evolution of surface properties in a bentonite as a function of acid and heat treatment», *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 52 (1991) 211-218.
- [37] W. P. Gates, J. S. Anderson, M.D. Raen, G. J. Churchman, « Mineralogy of a bentonite from Miles, Queensland, Austria and characterization of its acid activation products », *Applied Clay Science* 20 (2002)189-197
- [38] P. Komadel, D. Schmidt, J. Madejova, B. Cícel, «Alteration of smectites by treatments with hydrochloric acid and sodium carbonate solution», *Applied Clay Science* 5 (1990) 113-122.
- [39] W. J. MILES, «Crystalline silica analysis of Wyoming bentonite by x-ray diffraction after phosphoric acid digestion», *Analytica Chimica Acta* 286 (1994) 97-105
- [40] L. Kotai, B. Kazinczy, I. Gacs, K. Szentmihályi, A. Keszler, K. Szasz, «Utilization of nitric acid wastes from bleaching earth production», *Engineering Chemistry Research* 39 (2000) 3920-3925
- [41] A. Gil, G. Guiu, P. Grange, M. Montes, « Preparation and characterization of microporosity of silica-alumina pillared clays », *Journal of Physical Chemistry* 99 (1995) 301-312
- [42] F. Hussin, M.K. Aroua, Wan Mohd Ashri Wan Daud, « Textural characteristics, surface chemistry and activation of bleaching earth a review », *Chemical Engineering Journal* 170 (2011) 90–106.
- [43] Y. Sarikaya, M. Onal, B. Baran, T. Alemdaroglu, « The effect of thermal treatment on some of the physicochemical properties of a bentonite », *Clays and Clay Minerals* 18 (2000) 557-562.

-
- [44] E. Bojemueller, A. Nennemann, G. Lagaly, « Enhanced pesticide adsorption by thermally modified bentonites », *Applied Clay Science* 18 (2001) 277–284.
- [45] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, « Chimie des couleurs et des odeurs », Nantes, Culture et technique (1999).
- [46] Recueil des normes françaises de textiles. Code de solidité de teinture et impression. Tome 4^{ème} édition AFNOR (1985).
- [47] G.E. Walsh, L. H. Bahner, W. B. Hounig, *Env. Pollut. Ser, A* 21 (1980) 169-179
- [48] F. Meink, H. Stoof., H. Kohschuter, « Les eaux résiduaires industrielles ». Masson 2^{ème} édition (1977).
- [49] T.D. Balakina, L. A. Baktueva, Plerum Publishing Corporation (1987) 1264-1267
- [50] E.L.Foletto, C. C.A. alver, « Regeneration and utilization of spent bleaching clay », *lat. Am. Appl.res.v.32 n.2 Bahia Blanca* (2002) 1-6.
- [51] Al Zahrani et al, « Oil removal from spent bleaching clay by solvent extraction », *Journal of Environmental Science and Health A* 35 (2000) 1577- 1590.
- [52] W. Enos, Wambus et al, « Regeneration of spent bleaching earth and its adsorption of copper (II) ions from aqueous solutions », *Applied Clay Science* 46 (2009) 176–180
- [53] A. Boukerroui, M. S. Ouali, « Regeneration of a spent bleaching earth and its reuse in the refining of an edible oil », *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 75 (2000) 773- 776.
- [54] K. S. Low, C. K. Lee, L. Y. Kong, «Decolorisation of crude palm oil by acid activated spent bleaching earth », *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 72 (1998) 67-73.
- [55] M. Mana, M.S.Ouali, L.C. de Menorval, « Removal of basic dyes from aqueous solutions with a treated spent bleaching earth », *Journal of Colloid and Interface Science* 307 (2007) 9–16.
- [56] M. Mana, M. S. Ouali, M.Lindheimer, L.C. de Menorval , « Removal of lead from aqueous solutions with a treated spent bleaching earth », *Journal of Hazardous Materials* 159 (2008) 358–364.
- [57] M. Mana, M.S. Ouali, L.C. de Menorval, J.J. Zajac, C. Charnay, « Regeneration of spent bleaching earth by treatment with cethyltrimethylammonium bromide for application in elimination of acid dye », *Chemical Engineering Journal* (2011) 2-5.

- [58] W.T. Tsai, Y.M. Chang, C.W. Lai, C.C. Lo, « Adsorption of ethyl violet dye in aqueous solution by regenerated spent bleaching earth », *Journal of Colloid and Interface Science* 289 (2005) 333–338.
- [59] W. T. Tsai, C. Y. Chang, C. H. ING, C. F. Chang, « Adsorption of acid dyes from aqueous solution on activated bleaching earth », *Journal of Colloid and Interface Science* 275 (2004) 72–78.
- [60] C. Meziti, A. Boukerroui, « Regeneration of a solid waste from an edible oil refinery », *Ceramics International* 37 (2011) 1953–1957.
- [61] M. Ugurlu, « Adsorption of a textile dye onto activated sepiolite », *Microporous and Mesoporous Materials* 119 (2008) 276–283.
- [62] S. Kacha, M.S. Ouali, S. Elmaleh, « Élimination des colorants des eaux résiduaires de l'industrie textile par la bentonite et des sels d'aluminium », *Revue des Sciences de l'Eau* 2 (1997) 233-237.
- [63] A. Khenifi, Z. Bouberka, F. Sekrane, M. Kameche, Z. Derriche, « Adsorption study of an industrial dye by an organic clay », *Adsorption* 13 (2007) 149–158.
- [64] V. Dulman, S. Maria C. Man, « Sorption of some textile dyes by beech wood sawdust », *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 1457–1464.
- [65] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, « Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique », Edition Masson (1997).
- [66] J.P. Moulin, D. Pareau, M. Rakib, M. Stambouli, « Opérations compartimentées idéales », *Technique de l'ingénieur, Ecole Centrale de Paris*.
- [67] C. Le Gressus, « Microscopie électronique à balayage », *Technique de l'Ingénieur* P865.
- [68] J. Temuujin, Ts. Jadambaa, G. Burmaa, Sh. Erdenechimeg, J. Amarsanaa, K.J.D. MacKenzie, « Characterisation of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia) », *Ceramics Int.* 30 (2004) 251–255.
- [69] G.M. Habashy, A.M. Gadalla, T.M. Ghazi, W.E. Mourad, S. Nashed, « Characterization of some Egyptian clays to be used as bleaching agents », *Surf. Tech.* 15 (1982) 313–322.
- [70] W. Franus, J. Klinik, M. Franus, « Mineralogical characteristics and textural properties of acid-activated glauconite », *Miner. Polonica.* 35 (2004) 53–63.

- [71] J. Madejova, J. Bujdak, M. Janek, P. Komadel, «Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite», *Spectrochim. Acta A* 54 (1998) 1397–1409.
- [72] P. Komadel, J. Madejova, J.W. Stucki, «Structural Fe(III) reduction in smectites», *Appl. Clay Sci.* 34 (2006) 88–94.
- [73] C. Fernandes, C. Catrinescu, P. Castilho, P.A. Russo, M.R. Carrott, C. Breen, «Catalytic conversion of limonene over acid activated Serra de Dentro (SD) bentonite», *Appl. Catalysis A: Gen.* 318 (2007) 108–120.
- [74] Z. Dali-Youcef, H. Bouabdasselem, Nouredine Bettahar, « Élimination des composés organiques par des argiles locales», *C. R. Chimie* 9 (2006) 1295–1300.
- [75] S. Korichi, A. Elias, A. Mefti, «Characterization of smectite after acid activation with microwave irradiation», *Applied Clay Science* 42 (2009) 432–438.
- [76] E. Eren, « Removal of basic dye by modified Unye bentonite, Turkey », *Journal of Hazardous Materials* (2008) 235–244.
- [77] Omar Bouras, « Propriétés adsorbants d’argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation », Thèse doctorat, Université de limoges (2003).
- [78] W.T. Tsai, H.P. Chen, M.F. Hsieh, H.F. Sun, S.F. Chien, « Regeneration of spent bleaching earth by pyrolysis in a rotary furnace», *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 63 (2002) 157–170.
- [79] M. Gautier, « Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets.Cas de molécules à courtes chaînes», Thèse doctorat de l’université d’Orléans (2008).
- [80] C. Hu, Y. Tang, J. C. Yu, P. K. Wong, « Photocatalytic degradation of cation blue X-GRL adsorbed on TiO₂/SiO₂ photocatalyst», *Appl. Catal. B-Environ.* 40 (2003) 131-140.
- [81] L. Lian, L. Guo, C. Guo, « Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite », *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 126–131.
- [82] B. H. Hameed, « Spent tea leaves: A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions », *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 753–759.
- [83] Z. Boubarka, A. Khenifi, F. Sekrane, N. Bettahar, Z. Derriche, « Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide », *Chemical Engineering Journal* 136 (2008) 295-305.

- [84] A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak, «Adsorption of phenolic compounds by activated carbon--a critical review», *Chemosphere* 58 (2005) 1049-1070.
- [85] L. Khenniche and F. Aissani, «Preparation and characterization of carbons from coffee residue: Adsorption of salicylic acid on the prepared carbons», *Journal of Chemical & Engineering Data* 55 (2010), 728–734.
- [86] Kuleyin, «Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite», *Journal of Hazardous Material* 144 (2007) 307–315.
- [87] B. Benguella*, A. Yacouta-Nour, «Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin », *C. R. Chimie* 12 (2009) 762-771.
- [88] E. Eren, « Investigation of a basic dye removal from aqueous solution onto chemically modified Unye bentonite », *Journal of Hazardous Materials* 166 (2009) 88–93.
- [89] M.Y. Chang, R.S. Juang, « Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay», *Journal of Colloid and Interface Science* 278 (2004) 18–25.
- [90] WJ. Weber, JC. Morris, « Kinetics of adsorption on carbon from solution», *Sanit Eng Div ASCE* 1963; 89(SA2):31-59.
- [91] M. Doğan, Y.O. Zdemir, M. Alkan, «Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite», *Dyes and Pigments* 75 (2007) 701-713.
- [92] SJ .Allen, G. McKay, KYH. Khader, « Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat », *Environ Pollut* (1989) 56-39.

Annexe 1

Annexe 1

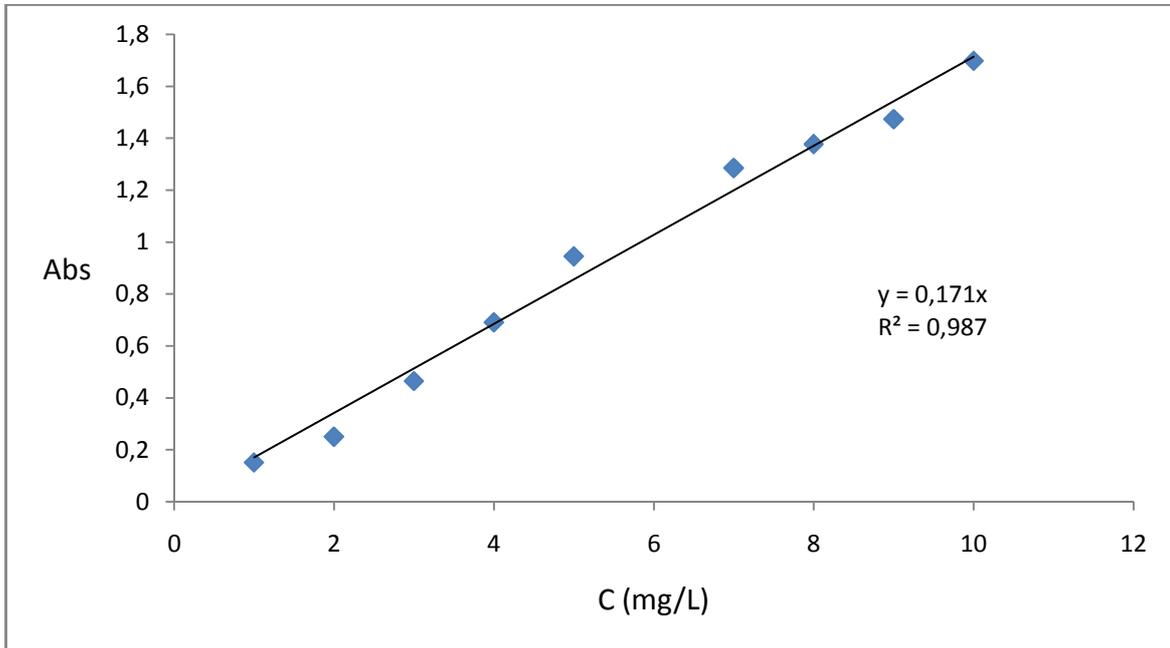


Figure 1 : courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

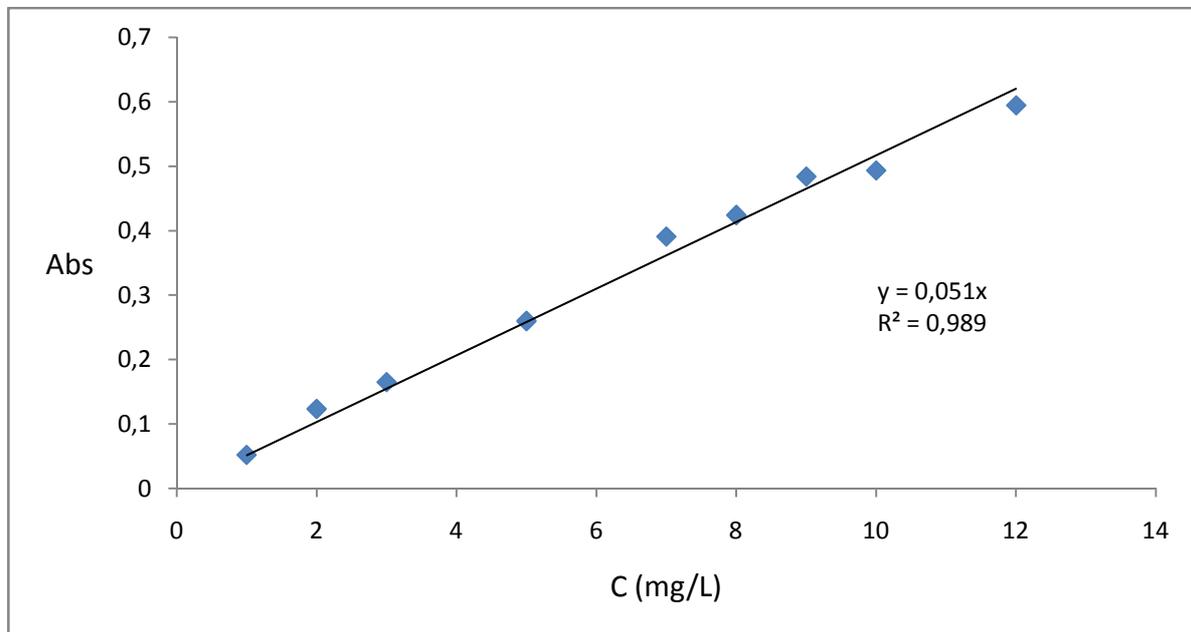


Figure 2: courbe d'étalonnage du jaune viocryl

Annexe 2

Annexe 2

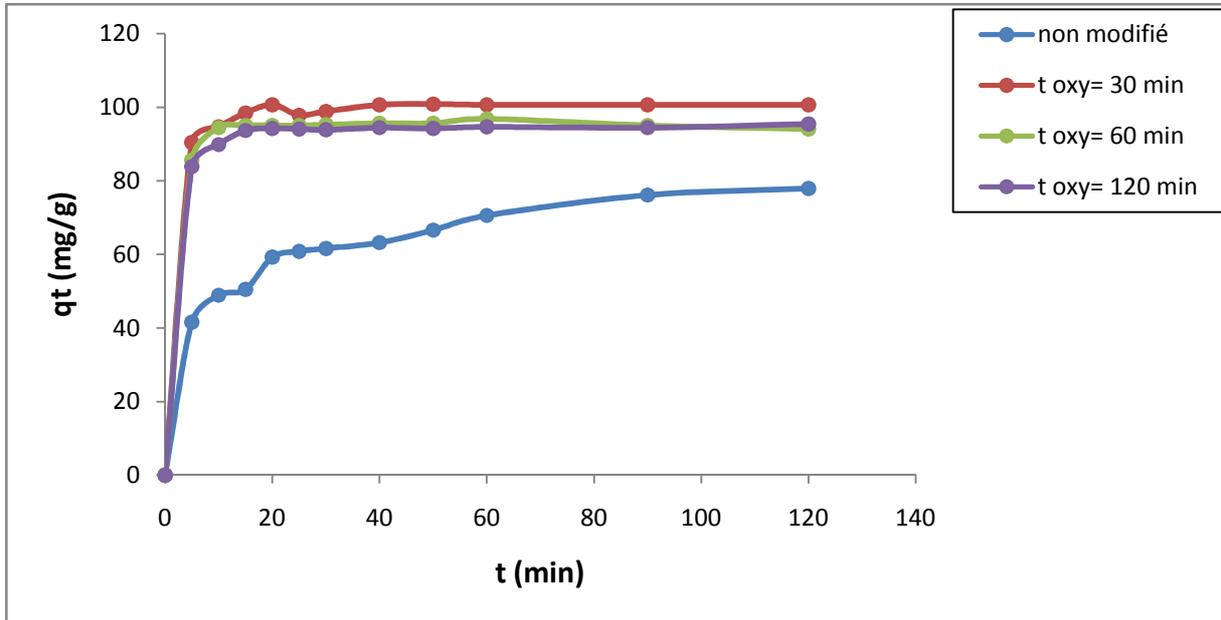


Figure 1 : Variation de la quantité de jaune viocryle adsorbée par la TDULA-KOH en fonction du temps de contact à pH=6,7, w=720 tour/min, C= 100 mg/L et T=25°C

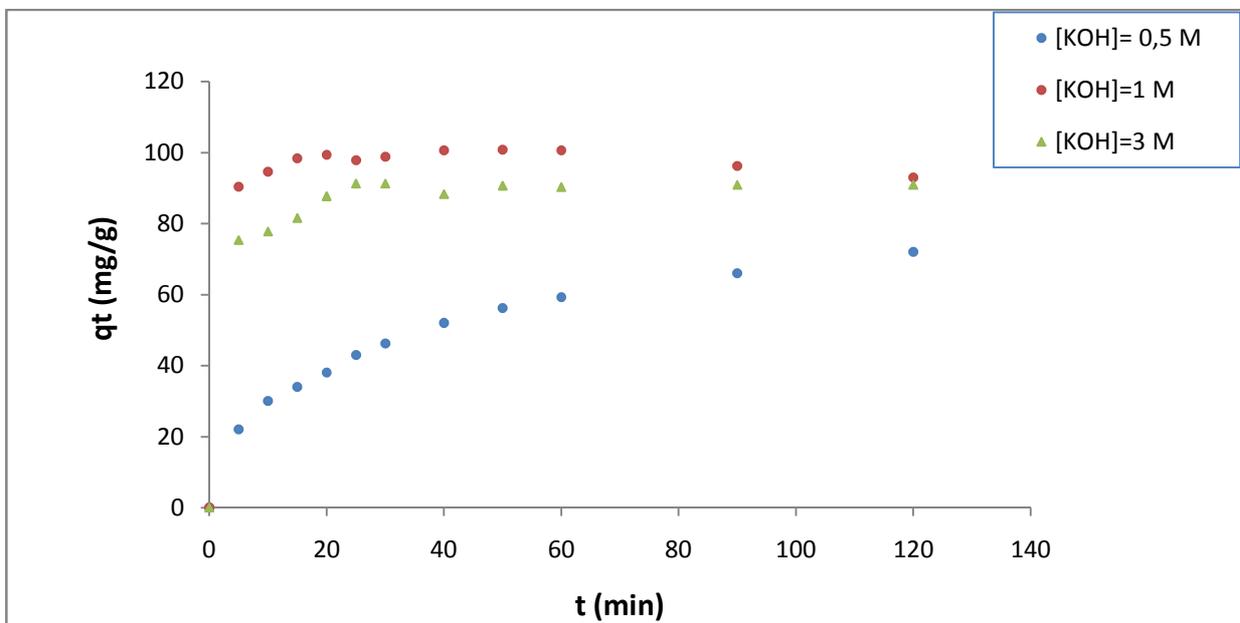


Figure 2 : Variation de la quantité de jaune viocryle adsorbée par la TDULA-KOH en fonction du temps de contact à pH=6,7, w=720 tour/min, C= 100 mg/L et T=25°C

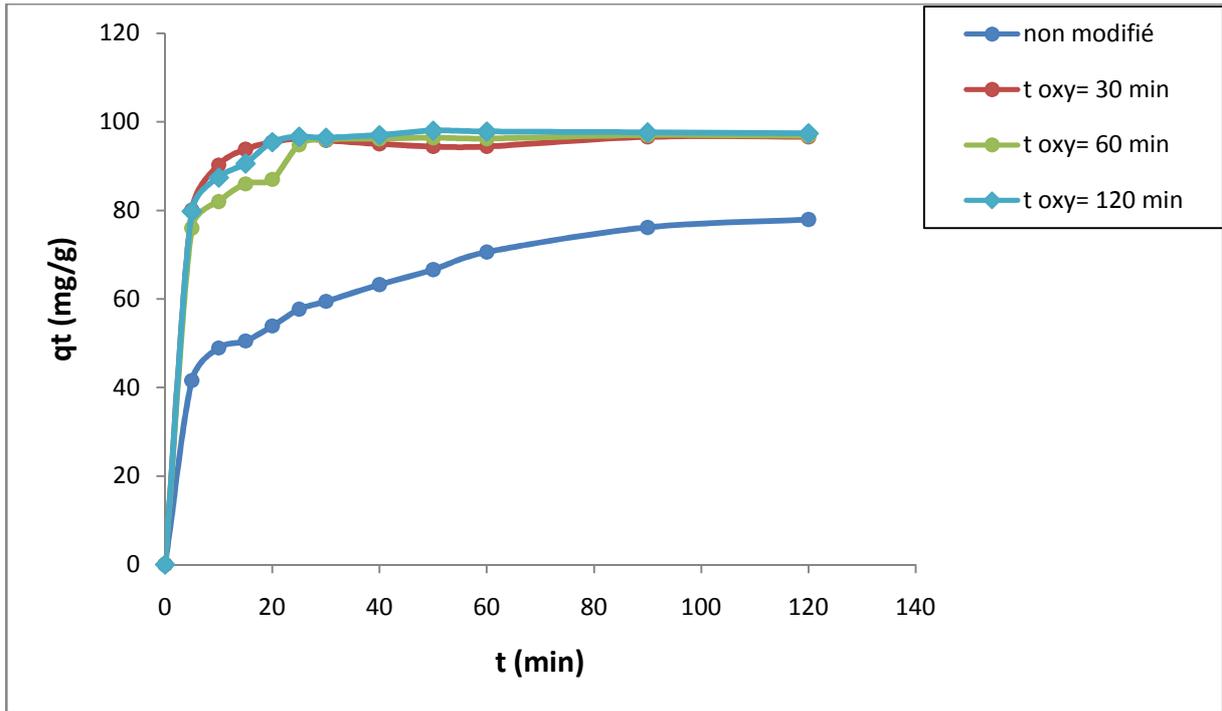


Figure 3 : Variation de la quantité de jaune viocryle adsorbée par la TDULA-NaOH en fonction du temps de contact à pH=6,7, $w=720$ tour/min, $C= 100$ mg/L et $T=25^\circ\text{C}$

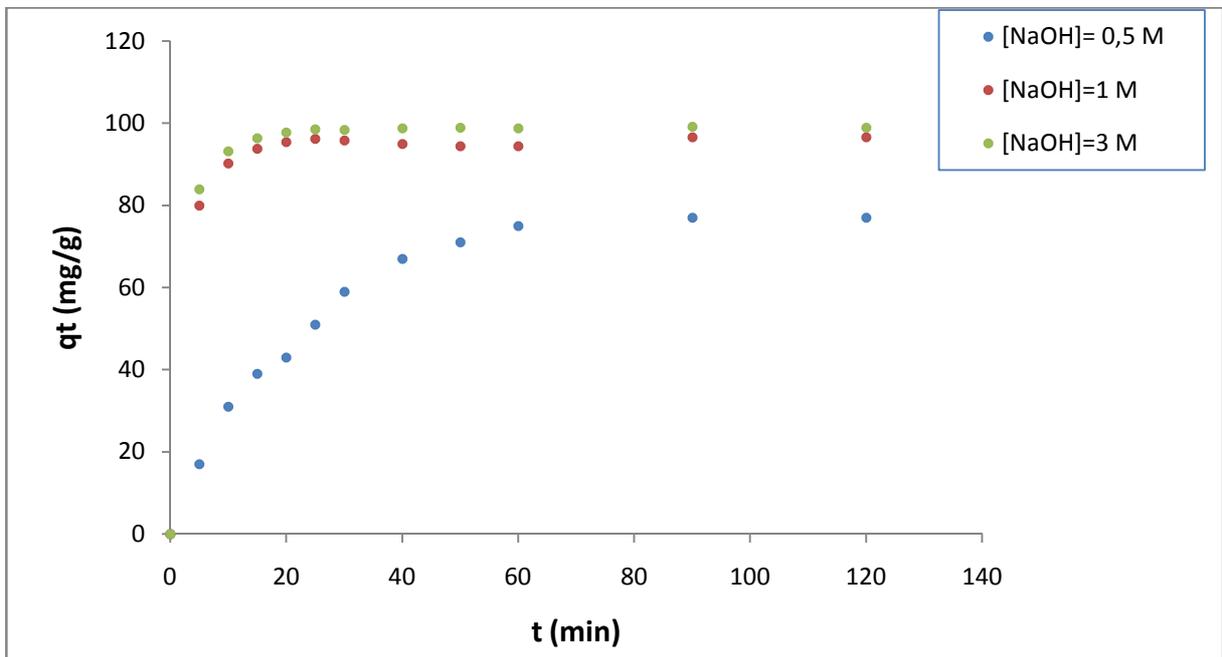


Figure 4 : Variation de la quantité de jaune viocryle adsorbée par la TDULA-NaOH en fonction du temps de contact à pH=6,7, $w=720$ tour/min, $C= 100$ mg/L et $T=25^\circ\text{C}$

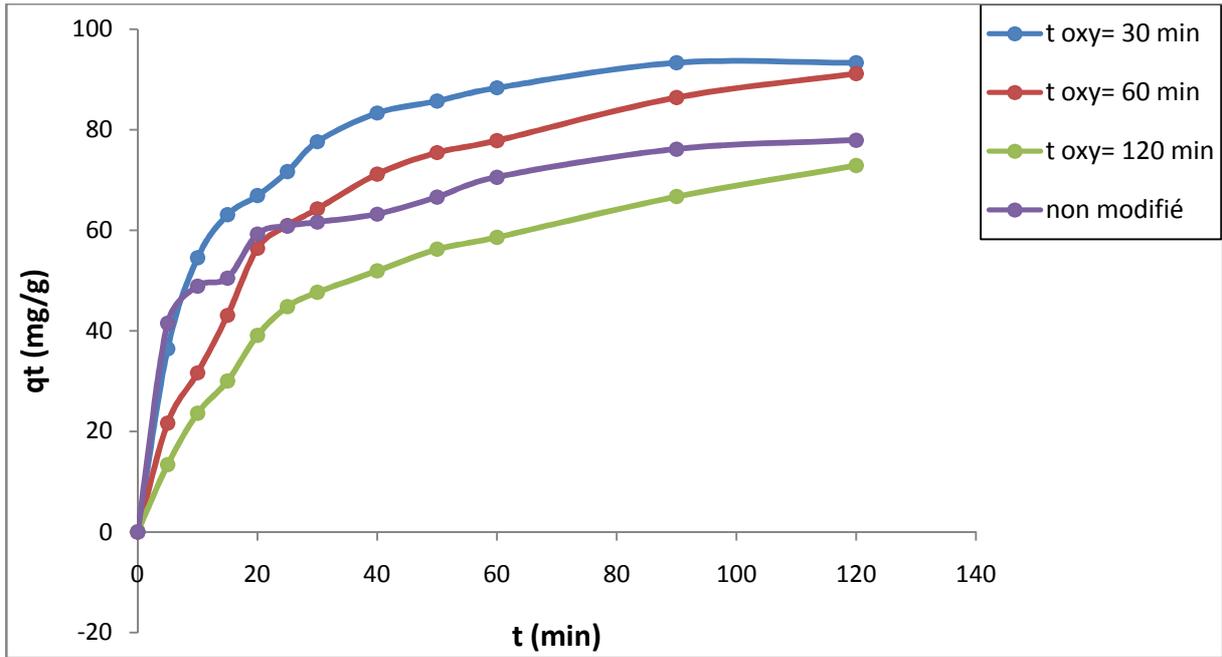


Figure 5 : Variation de la quantité de jaune viocryle adsorbée par la TDULA-HCl en fonction du temps de contact à pH=6,7, w=720 tour/min, C= 100 mg/L et T=25°C

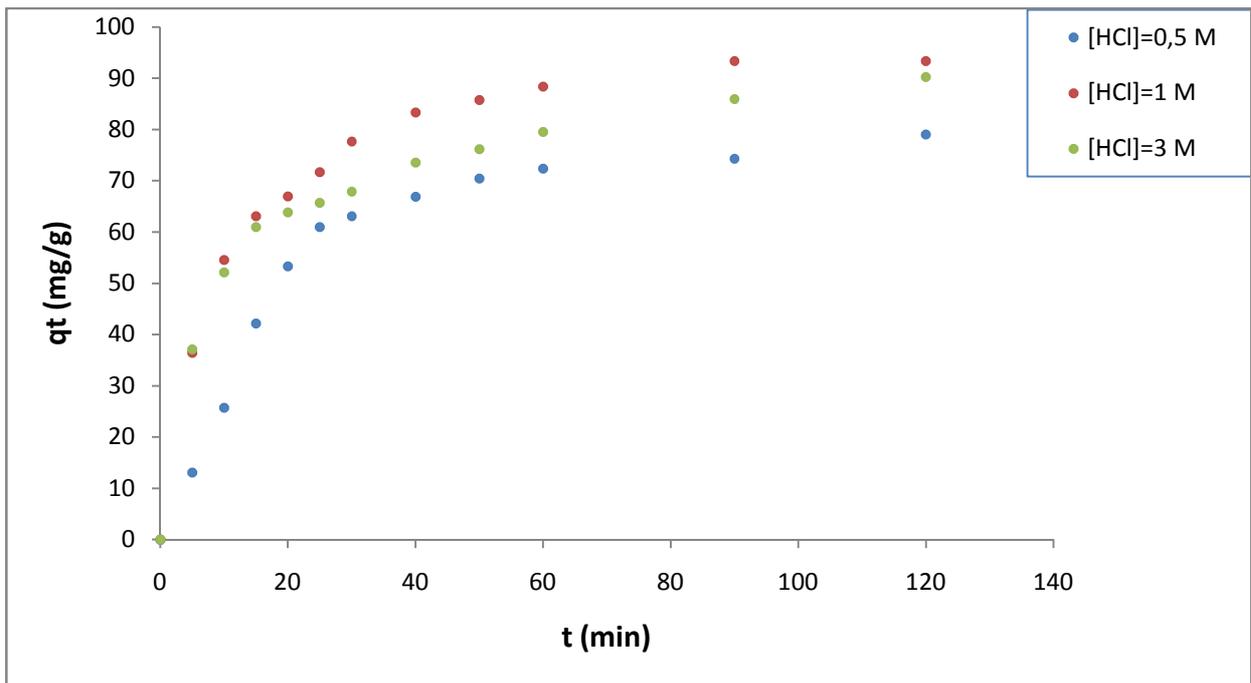


Figure 6 : Variation de la quantité de jaune viocryle adsorbée par la TDULA-HCl en fonction du temps de contact à pH=6,7, w=720 tour/min, C= 100 mg/L et T=25°C

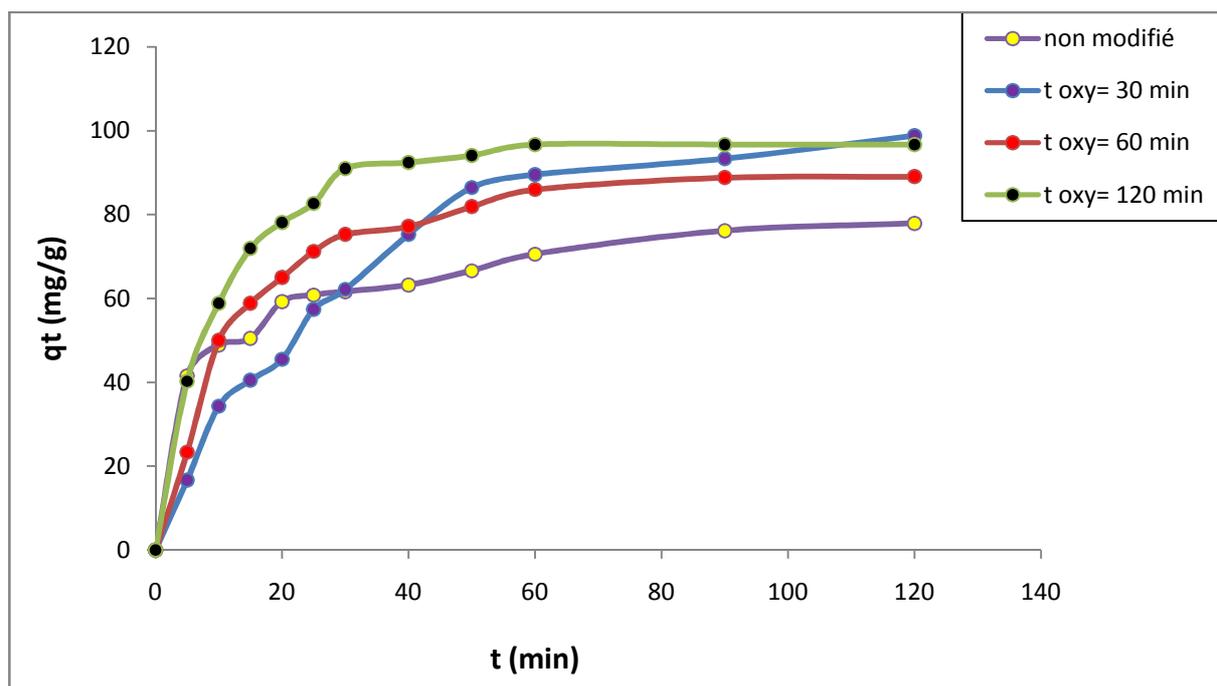


Figure 7 : Variation de la quantité de jaune viocryle adsorbée par la TDULA-H₂SO₄ en fonction du temps de contact à pH=6,7, w=720 tour/min, C= 100 mg/L et T=25°C

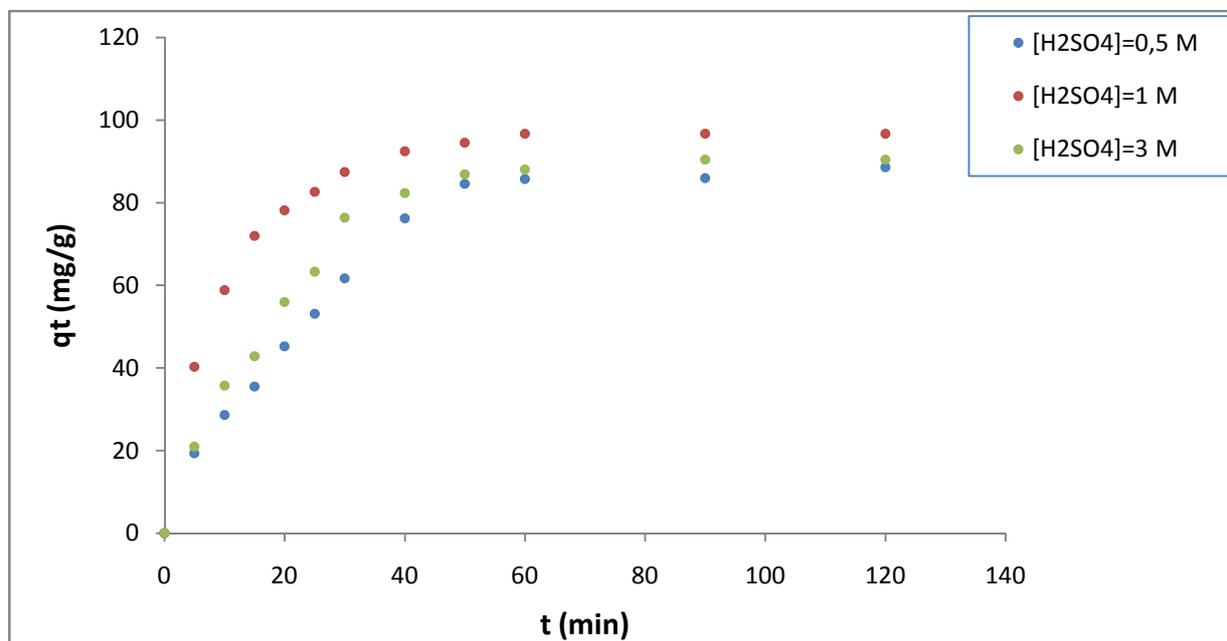


Figure 8 : Variation de la quantité de jaune viocryle adsorbée par la TDULA-H₂SO₄ en fonction du temps de contact à pH=6,7, w=720 tour/min, C= 100 mg/L et T=25°C

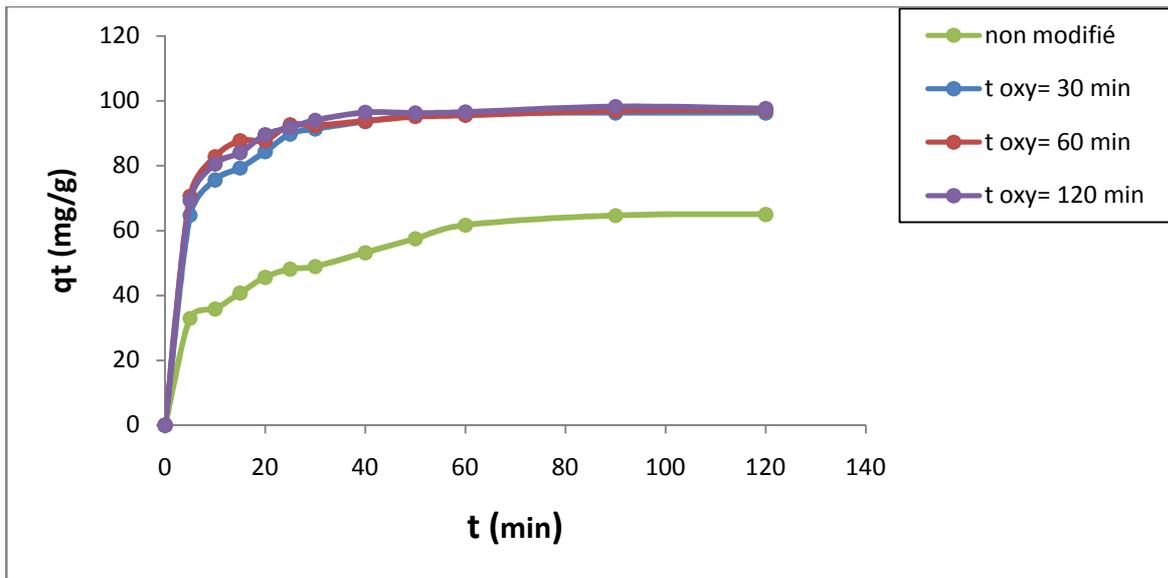


Figure 9 : Variation de la quantité de bleu de méthylène par la TDULA-KOH en fonction du temps de contact à pH=6,7, w=720 tour/min, C= 100 mg/L et T=25°C

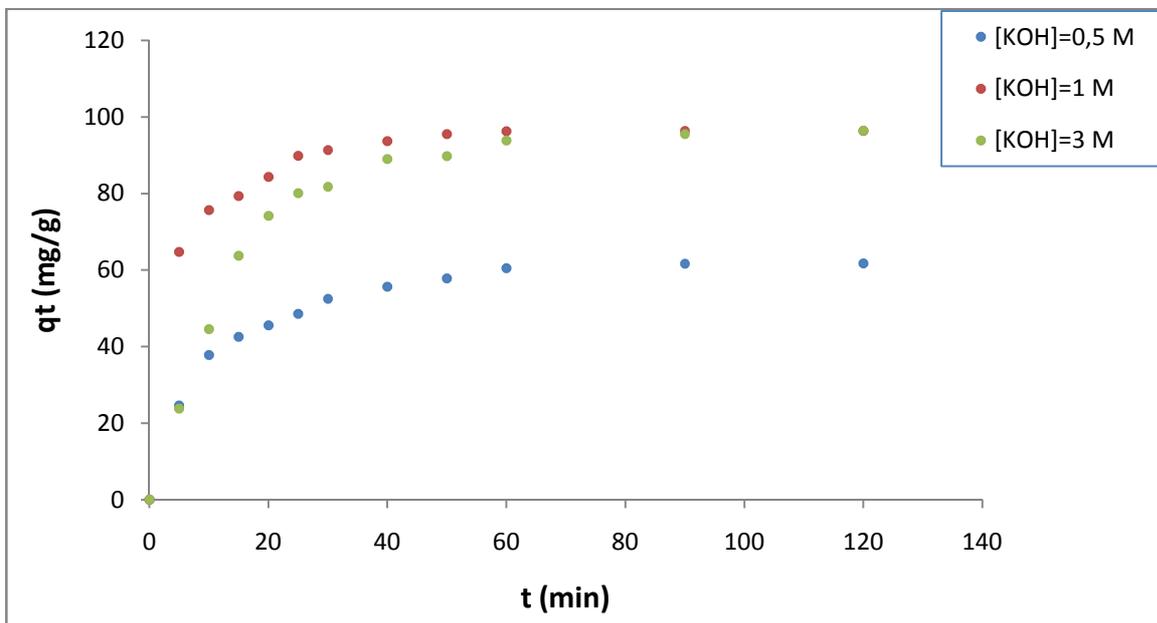


Figure 10 : Variation de la quantité de jaune bleu de méthylène par la TDULA-KOH en fonction du temps de contact à pH=6,7, w=720 tour/min, C= 100 mg/L et T=25°C

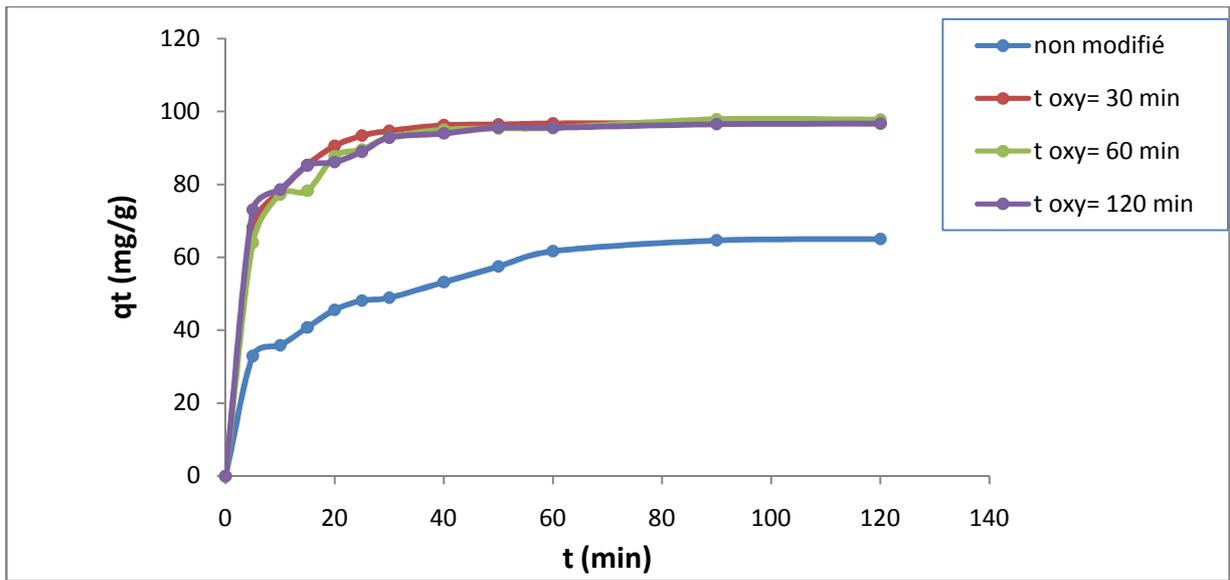


Figure 11: Variation de la quantité de bleu de méthylène par la TDULA-NaOH en fonction du temps de contact à pH=6,7, w=720 tour/min, C= 100 mg/L et T=25°C

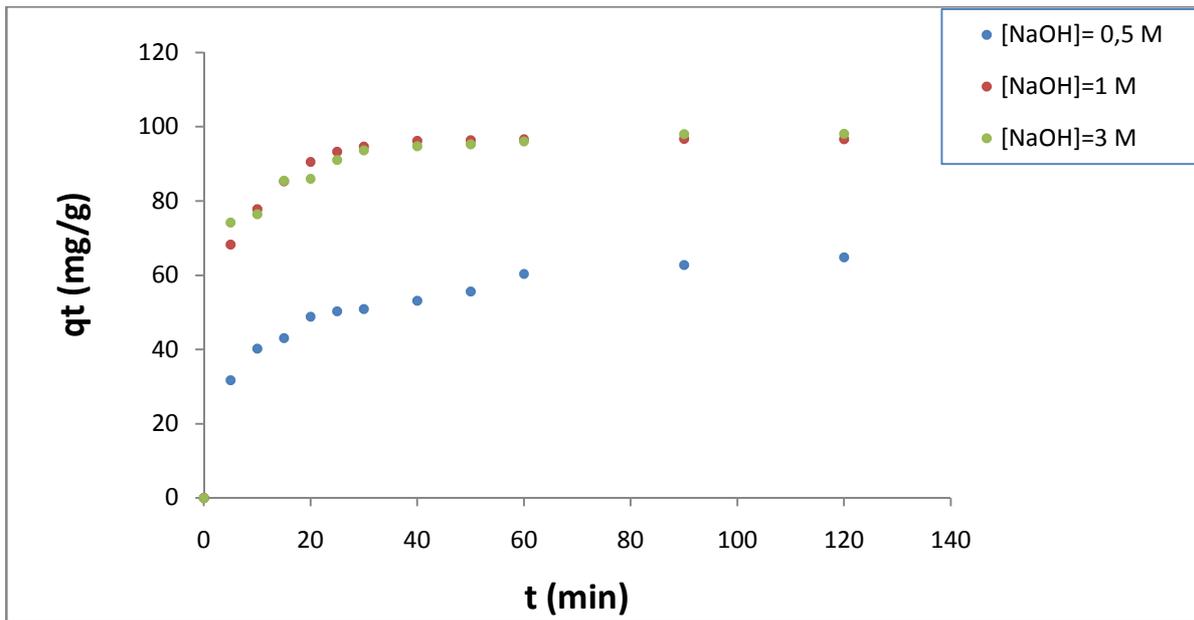


Figure 12 : Variation de la quantité de bleu de méthylène par la TDULA-NaOH en fonction du temps de contact à pH=6,7, w=720 tour/min, C= 100 mg/L et T=25°C

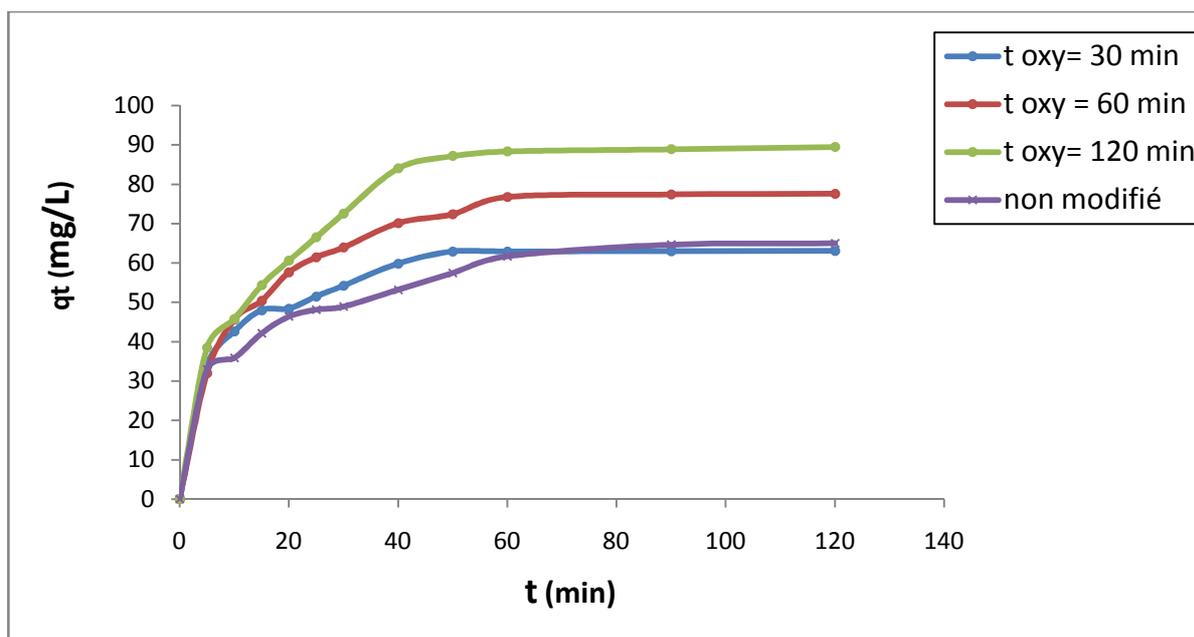


Figure 13 : Variation de la quantité de bleu de méthylène par la TDULA-HCl en fonction du temps de contact à pH=6,7, w=720 tour/min, C= 100 mg/L et T=25°C

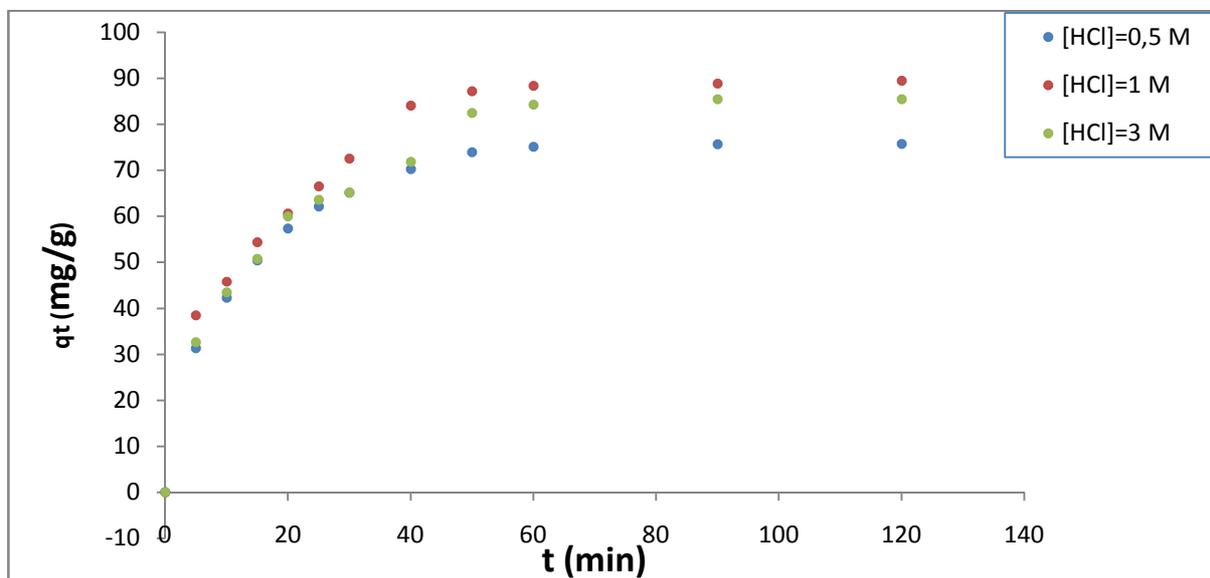


Figure 14 : Variation de la quantité de bleu de méthylène par la TDULA-HCl en fonction du temps de contact à pH=6,7, w=720 tour/min, C= 100 mg/L et T=25°C

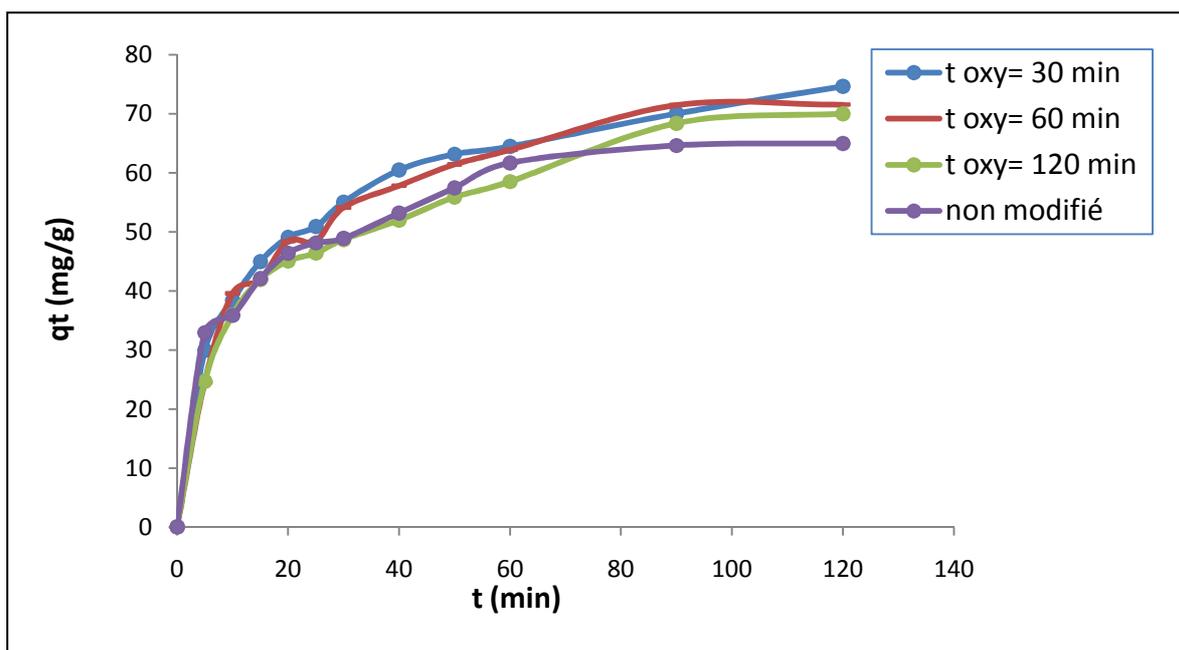


Figure 15 : Variation de la quantité de bleu de méthylène par la TDULA-H₂SO₄ en fonction du temps de contact à pH=6,7, w=720 tour/min, C= 100 mg/L et T=25°C

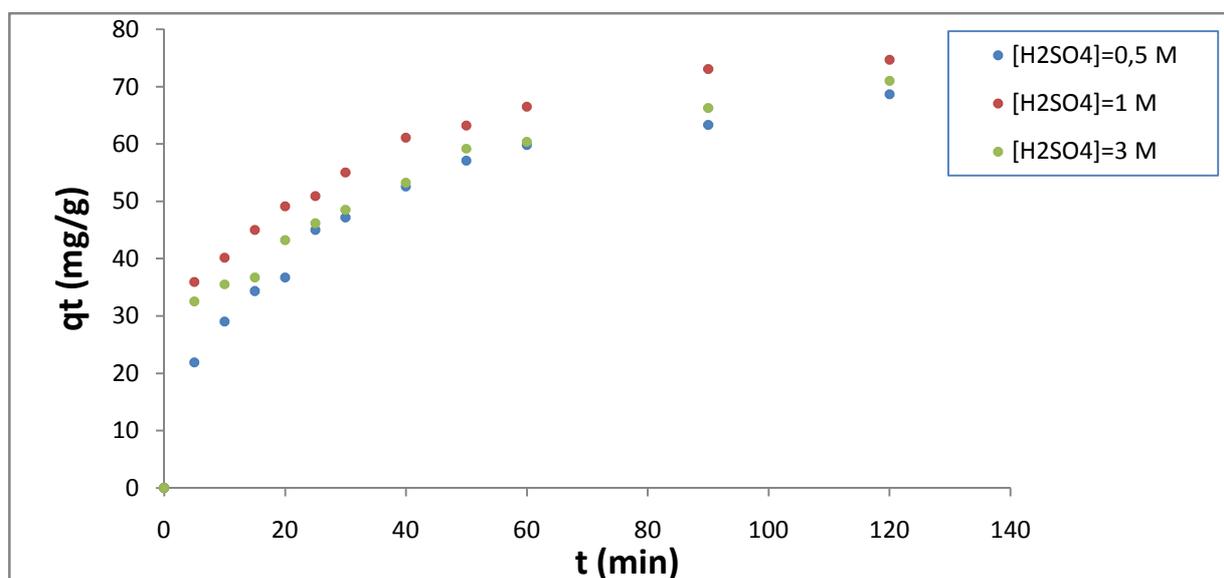


Figure 16 : Variation de la quantité de bleu de méthylène par la TDULA-H₂SO₄ en fonction du temps de contact à pH=6,7, w=720 tour/min, C= 100 mg/L et T=25°C