



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

N série:.....

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

Université Echahid Hamma Lakhdar - El OUED

كلية علوم الطبيعة والحياة

Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie

قسم البيولوجيا

Département de Biologie

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

En vue de l'obtention du diplôme de Master Académique en Sciences
biologiques

Spécialité : Biodiversité et physiologie végétale

THEME

**Adsorption du Bleu de Méthylène dans les Solutions
Aqueuses par une Argile Minérale Locale**

Soutenu le : 23/06/2019

Présenté par :

M^{elle} MESSAI AOUN Asma

Devant le jury composé de :

Mr. DJOUDI Abdelhak

Président

M.A.A. Echahid Hamma Lakhda El' Oued

M^{me} BOUSBIA BRAHIM Aida

Examinatrice

M.A.A. Echahid Hamma Lakhda El' Oued

Dr. HADDAD Larbi

Promoteur

M.C.B. Echahid Hamma Lakhda El' Oued

- Année universitaire 2018/2019 -

A vertical arrangement of pink roses of various stages of bloom, from buds to fully open flowers, with green leaves and dew drops on the petals and leaves.

Dédicace

Je dédie cet humble travail

"Celui qui m'a appris à offrir sans attendre... À qui je porte
son nom avec toute fierté ..Le temps est venu pour que vous
récoltiez de votre travail

Mon cher père....

À celle qui m'a comblée avec sa tendresse...

et son amour tout au long de mon parcours... et qui n'a
cessé de me soutenir...

et de m'encourager durant les années de mes études

Ma mère bien-aimée...

À mes chères sœurs et chers frères chacun avec son nom.

À tous ceux familles Messai Aoun et mesghouni....

À tous ceux qui m'ont aidé pour préparer ce travail

de près ou de loin...

À tous ceux qui me sont proches et chers...

Merci également à tous.. ceux qui m'ont offert

leur amitié et des moments inoubliables...

Asma.

Remerciements

بسم الله الرحمن الرحيم
"الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي هَدَانَا لِهَذَا وَمَا كُنَّا لِنَهْتَدِيَ لَوْلَا أَنْ هَدَانَا اللَّهُ"
سورة الأعراف الآية 43

Au terme de ce travail, je tiens tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux pour m'avoir donné la patience d'accomplir ce modeste travail, ainsi que le courage pour dépasser toutes les difficultés. Je remercie également mes parents, qui m'ont encouragée et aidée à arriver à ce stade de ma formation.

*Ma reconnaissance et mes sincères remerciements vont particulièrement à mon encadreur, Monsieur **Haddad Larbi** pour sa suivie, ses orientations, et pour les précieuses informations qu'il m'a prodiguées avec intérêt et compréhension.*

*J'adresse mes remerciements à Monsieur DJOUDI **Abdelhak** pour avoir accepté de présider le jury, et aussi mes plus vifs remerciements à Madame **BOUSBIA BRAHIM Aida** pour avoir accepté d'examiner mon travail.*

*Je tiens à remercier également mon enseignant Monsieur **LAYECH Omar Touhami** pour son aide et son encouragement.*

*Je tiens à remercier tous ceux et celles qui ont contribué à finaliser ce modeste travail sans oublier Mr. **Djamel Atia**.*

Enfin, j'adresse mes sincères remerciements à tous mes proches et amis qui m'ont soutenue et encouragée au cours de la réalisation de ce mémoire.



الملخص

في هذه الدراسة تم استخدام الطين المعدني المحلي كمادة ماصة لإزالة صبغة الميثيلين الزرقاء الموجبة الشحنة من المحاليل المائية بواسطة تقنية الامتزاز بطريقة الدفقات في ظل ظروف مختلفة من التركيز الأولي للصبغة وتركيز الممتزات، وقت الاتصال، درجة الحرارة وحموضة المحلول. وذلك لتحديد النقاط المثلى للحصول على قدرة امتصاص أفضل بواسطة الطين.

أظهرت النتائج التجريبية أن بيانات التوازن يتم ضبطها بشكل جيد بواسطة معادلة متساوية الحرارة من/نجمير، تم تحديد المعلمات الديناميكية الحرارية مثل الأنتالبي، الأنتروبي وتغييرات طاقة جيبس، والتي تبين أن الامتزاز كان عملية ماص للحرارة وعفوية. وطبقت نماذج الحركية النماذج الشبيهة من الدرجة الأولى والثانية ونماذج الانتشار داخل الجسيمات لتقييم معدل المعلمات وأظهرت البيانات التجريبية أن الامتزاز يتبع النموذج الحركي الشبيه من الدرجة الثانية.

إن المعالجة بواسطة حمض الهيدروكلوريك أثناء عملية تنقية الطين أدت إلى الزيادة من قدرة إزالة الصبغة بواسطة الطين المنشط راجع إلى ظهور مواد جديدة ذات خواص مختلفة عن تلك الموجودة على سطح الطين الخام وذلك بسبب ذوبان الكاتيونات وتدمير الهيكل المعدني للطين.

Résumé

Dans cette étude une argile minérale locale a été utilisée comme adsorbant pour élimination d'un colorant cationique : le bleu de méthylène (MB), dans une solution aqueuse par la technique d'adsorption en optimisant les différentes conditions à savoir la concentration initiale de colorant, la masse de l'argile, le temps de contact, le pH de la solution et la température.

Les résultats expérimentaux ont démontré que les données d'équilibre sont bien ajustées par une équation isotherme de Langmuir. Les paramètres thermodynamiques tels que les changements d'enthalpie, d'entropie et l'énergie de Gibbs ont été déterminés, montrant que l'adsorption était un processus endothermique et spontané. Des modèles d'ordre, de pseudo-première et deuxième ordre et de diffusion intra particulaire ont été considérés pour évaluer le taux paramètres. Les données expérimentales ont ajusté le modèle cinétique de pseudo-second ordre.

Le traitement d'argile par acide chlorhydrique pendant la purification augmente la capacité d'élimination du colorant par l'argile activée, et a conduit à apparaître de nouveaux matériaux avec des propriétés différentes.

Liste des tableaux

CHAPITRE I

Tableaux	Titre	page
Tableau II.1	Principales Différences entre les deux types d'adsorption	12

CHAPITRE III

Tableaux	Titre	page
Tableau III.1	Pourcentage moyen en éléments présents dans l'argile	25
Tableau III.2	Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces	29
Tableau III.3	Valeurs de la capacité d'échange cationique des principales espèces minéralogique	33

CHAPITRE IV

Tableau IV.1	Verreries et produits utilisés	38
Tableau IV.2	Caractéristiques physico -chimiques du Bleu méthylène	43
Tableau IV.3	Caractérisations physico-chimique d'adsorbant étudié	44
Tableau IV.4	Composition chimique massique moyenne du matériau argileux	45

CHAPITRE V

Tableau V.1	Constantes de la modélisation des isothermes d'adsorption	61
Tableau V.2	Valeurs des coefficients de corrélation des deux modèles cinétiques	65
Tableau V.3	Paramètres cinétiques du modèle de diffusion intra particulaire	67
Tableau V.4	Paramètres thermodynamique d'adsorption	69
Tableau V.5	Modélisation de l'adsorption des argiles activées	72

Liste des figures

CHAPITRE I		
Figure	Titre	page
Figure I.1	Histogramme représenter l'évolution de nombre d'études au cours d'années	06
CHAPITRE II		
Figure	Titre	page
Figure II.1	Schéma de l'adsorption physique	12
Figure II.2	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	14
Figure II.3	Modèle d'adsorption de Langmuir	16
Figure II.4	Modèle d'adsorption de multicouche	17
CHAPITRE III		
Figure	Titre	page
Figure III.1	Classement mondial (Système international) Pour la taille des constituants du sol (mm)	24
Figure III.2	Adsorption à l'équilibre et échange ionique	25
Figure III.3	Adsorption à l'équilibre et échange ionique	26
Figure III.4	Structure générale des phyllo silicates	26
Figure III.5	Structure tétraédrique et octaédrique des couches d'argile	27
Figure III.6	Représentation schématique de l'empilement des feuillets	28
Figure III.7	Représentation schématique de la structure d'Illite	31
Figure III.8	Représentation schématique de la Structure de kaolinite	32

Figure III.9	Représentation schématique de la couche inter foliaire dans le cas de cations inter foliaire hydratés	33
---------------------	---	-----------

CHAPITRE IV

Figure	Titre	page
Figure IV.01	Situation géographique de la Wilaya d' EL Oued	37
Figure IV.02	Zone prélèvement de l'argile	37
Figure IV.03	Organigramme de la purification de l'argile brute	40
Figure IV.04	Mécanisme d'activation par acide et thermique	41
Figure IV.05	Organigramme du l'activation par hydroxyde de sodium	42
Figure IV.06	Argile naturelle de 2 μ m	45
Figure IV.07	Spectre d'absorbance de λ_{max} [Original]	46
Figure IV.08	Solutions diluées de BM pour tracer la courbe d'étalonnage	46
Figure IV.09	Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène en $\lambda_{max}= 665\text{ nm}$ [Original]	47
Figure IV.10	Spectrophotomètre UV- IVsible SP-UV 300 SRB	47
Figure IV.11	Centrifugeuse Sinal TD4A	48
Figure IV.12	Différentes concentrations initiales de MB pendant l'agitation	50
Figure IV.13	prélèvements effectués après centrifugation	51
Figure IV.14	Détermination des valeurs pH par pH- mètre type AcroLab 7160	51
Figure IV.15	Elimination de MB pendant le chauffage	52

CHAPITRE V

Figure	Titre	page
Figure V.1	Spectre Infrarouge de l'argile étudiée	54
Figure V.2	Taux d'élimination du BM en fonction de concentration initiale	55

Figure V.3	Taux d'élimination du BM en fonction de temps de contact	56
Figure V.4	Taux d'élimination du BM en fonction de la masse d'argile	57
Figure V.5	Le taux d'élimination du BM en fonction de pH de solution	58
Figure V.6	Taux d'élimination du bleu méthylène en fonction de température	59
Figure V.7	Isotherme d'adsorption (a) : modèle de Langmuir ; (b) : modèle de Freundlich.	60
Figure V.8	Représentation de modèle cinétique (a) : pseudo premier ordre (b) : pseudo second ordre.	63
Figure V.9	Représentation du modèle de diffusion intra particulaire	66
Figure V.10	Effet de la température sur la quantité du BM adsorbée	67
Figure V.11	Représentation de l'influence de la température à l'adsorption du BM	68
Figure V.12	Spectres infrarouges de l'argile non-activée et des argiles activées	70
Figure V.13	Spectres infrarouges de l'argile activée par H ₂ SO ₄ -1h et H ₂ SO ₄ -3h	71



Liste des abréviations

Abréviation	Signification	Unité
Abs	Absorbance	/
BET	Brunauer, Emmet et Teller	/
BM	Bleu de Méthylène	/
C₀	Concentration initial du colorant	(mg/L)
C_e	Concentration à l'équilibre	(mg/L)
C_t	Concentration du colorant à l'instant	(mg/g)
CEC	Capacité d'Échange cationique	/
K₁	Constante de vitesse du modèle de 1er ordre	(min⁻¹)
K₂	Constante de vitesse du modèle de 2eme ordre	(mg g⁻¹ min⁻¹)
K_d	Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire	(min⁻¹)
K_F	Constante de Freundlich	(mg l^{-(1/n)} l^{1/n} g⁻¹)
K_L	Constante de Langmuir	(L/mg)
m	Masse d'adsorbant	(mg)
n_f	Coefficient de Freundlich	/
O	Octaédrique	/
q_e	Quantité de colorant adsorbée à l'équilibre	(mg/g)
Q_{max}	Quantité maximale du colorant adsorbée	(mg/g)
q_t	Quantité de colorant adsorbée à l'instant t	(mg/g)
R	Constante des gaz parfaits	(J.mol⁻¹.K⁻¹)
R²	Coefficient de corrélation	/
R_L	Facteur de séparation ou paramètre d'équilibre	/
R	Rendement	(%)

Taux	Taux d'élimination du colorant	(%)
t	Temps	(min)
t^{0.5}	Temps de demi-adsorption	/
T	Température	(°C)
T	Tétraédrique	/
UV-Vis	Ultraviolet-Visible	/
V	Volume	(L)
λ	Longueur d'onde	(nm)
ΔH	Variation d'enthalpy	(J. mol⁻¹)
ΔG	Variation d'énergie libre	(J. mol⁻¹)
ΔS	Variation d'entropie	(J. mol⁻¹.K⁻¹)



Sommaire

Dédicace	
Remerciements	
Résumé	
Liste des tableaux	i
Liste des figures	ii
Liste des abréviations	v
Sommaire	vi
Introduction générale	1
Chapitre I	
I.1. Introduction	5
I.2. Etude statistique	6
I.3. Synthèse des travaux	7
Chapitre II	
II.1. Définition d'adsorption	10
II.2 Différent types d'adsorption	11
II.2.1 Adsorption physique ou physisorption	11
II.2.2 Adsorption chimique ou Chimisorption	12
II.3 Mécanismes d'adsorption	13
II.3.1 Description du mécanisme d'adsorption	13
II.4 Adsorption en système Batch	14
II.4.1 Isotherme d'adsorption	14
II.4.2 Modélisation des isothermes	15
II.4.2.1 Isotherme de Langmuir	15
II.4.2.2 Isotherme de Freundlich	17
II.4.2.3 Modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET)	18
II.5 Paramètres affectant l'adsorption	19
II.6 Cinétique d'adsorption	19
II.6.1 Modèle de premier ordre	20
II.6.2 Modèle de second ordre	20
II.6.3 Modèle de diffusion intra-particulaire	21
II.7 Domaines d'application de l'adsorption	21

II.8 Différents types d'adsorbants	22
------------------------------------	----

Chapitre III

III.1 Définition de l'argile	23
III.2 Formation et composition des argiles minérales	24
III.3 Charges des surfaces argileuses	25
III.4 Structure et classification des minéraux argileux	26
III.4.1 Structure cristalline des argiles	26
III.4.2 Classification des minéraux argileuse	28
III.5 L'argile Illite Kaolinite	30
III.5.1 L'Illite	30
III.5.1.1 Définition	30
III.5.1.2 Structure et composition	30
III.5.2 Le Kaolinite	31
III.5.2.1 Définition	31
III.5.2.2 Structures et composition	31
III.6. Propriétés des argiles minérales	32
II.6.1 Propriétés colloïdales– charges de surface	32
II.6.2 Gonflement	32
II.6.3 Capacité d'échange cationique (CEC)	32
III.7 Rétention des polluants par les argiles	34
III.8 Modification et activation de minéraux argileux	34

Chapitre IV	
IV.1 Présentation la zone d'échantillon étudié	36
IV.1.1 Situation géographique et astronomie du Wilaya EL OUED	36
IV.1.2 Zone d'échantillon d'argile étudié	37
IV.2 Préparation et caractérisation l'adsorbant étudiée	38
IV.2.1 Purification et séparation d'argile étudiée	38
IV.3 Modification et activation d'argile naturelle	41
IV.4 Méthode caractérisation d'argile étudiée	43
IV.5 L'adsorption de Bleu de méthylène	43
IV.5.1. Préparation de solution étalonnée	45
IV.5.2. Optimisation de l'adsorption du colorant sur l'argile purifiée naturelle	48
IV.5.2.1 Les expériences d'adsorption	48
IV.5.2.2 Protocoles expérimentaux	49
IV.5.2.2.1 L'influence de la concentration initiale en colorant	49
IV.5.2.2.2 L'influence du temps de contact	50
IV.5.2.2.3 L'influence de la masse d'adsorbant	50
I.5.2.2.4 L'influence du pH	51
IV.5.2.2.5 L'influence de la température	52

Chapitre V	
V.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	53
V.2 Etude de l'influence des paramètres d'adsorption de bleu méthylène sur l'argile naturelle	54
V.2.1 Effet de la concentration initiale en colorant MB sur la capacité d'adsorption	54
V.2.2 Effet de Le temps de contact sur la capacité d'adsorption	55
V.2.3 Effet de la masse de l'adsorbant sur la performance d'adsorption	56
V.2.4 Effet de pH sur la capacité de rétention du colorant bleu méthylène	57
V.2.5 Effet de température sur la capacité de l'adsorption	58
V.3 Modélisation des isothermes d'adsorption du BM sur l'argile naturelle	59
V.3.1 Isotherme d'adsorption de Langmuir	60
V.3.2 Isotherme d'adsorption de Freundlich	61
V.4 Modélisation de la cinétique	62

V.4.1 Cinétique de premier ordre	63
V.4.2 Cinétique de pseudo second ordre	63
V.4.3 Diffusion intra particulaire	64
V.5 Calcul des paramètres thermodynamiques	66
V.6 Activation de l'argile	69
V.6.1 Spectroscopie infrarouge	69
V.6.2 Capacité d'adsorption maximale q_{max}	71
Conclusion générale	72
Annexes	

Introduction Générale

Bien que toute l'importance qu'on reconnaît à l'eau pour notre santé et pour celle de l'environnement, de la faune et de la flore, on contribue, par toutes les activités de notre société industrielle, à la polluer et à en dégrader la qualité. Aucun aspect de notre vie moderne n'y échappe : la fabrication des produits de consommation, l'agriculture, l'enfouissement des déchets industriels ont des impacts négatifs importants sur l'eau, l'environnement et notre santé.

Depuis plus d'un siècle, le développement accélère des technologies et des activités humaines fait planer des menaces sur les équilibres de la planète, plus précisément l'influence apparue sur l'environnement ^[1]. « Si l'environnement est l'habitat de la vie, donc la première chose à faire est de la protéger de la pollution » ^[2].

L'histoire de l'environnement et de sa chimie est avant tout l'histoire de sa pollution. Pour une grande part, ce sont les changements opérés dans l'air, l'eau et le sol par les êtres humains qui en sont la base, à savoir la pollution due à la circulation, aux petites et grandes nécessités de l'agriculture ...etc. ^[1]. A partir de là, on peut définir que la pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît comme sous-produit d'une action humaine, à travers des effets directs et indirects. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou à cause des ressources en produits agricoles, en eau, et autres produits biologiques ^[3].

La pollution de l'eau et du sol comprend tous les facteurs qui perturbent l'environnement. De telles perturbations environnementales ont lieu, quand l'environnement à l'état normal, est influencé par des facteurs physiques, chimiques, biologiques et technologiques. Toute pollution ne présente pas nécessairement un risque pour l'environnement.

Le risque n'existe que si la concentration du polluant dépasse un certain seuil ^[4].

Le problème de pollution des eaux, représente sans aucun doute un des aspects les plus inquiétants de la crise globale de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale ^[5]. Les diverses activités humaines sont aujourd'hui à l'origine d'innombrables sources de pollution, les trois principales sont : la production de l'énergie, les activités industrielles et l'agriculture intensive moderne.

La production de l'énergie vient largement en tête des innombrables sources de pollution propres à la civilisation industrielle moderne. L'usage des combustibles fossiles et

récemment, l'énergie nucléaire sont les plus dangereux des agents polluants pour l'environnement.

L'agriculture moderne est aussi devenue une cause importante de pollution des sols et des eaux, par suite l'usage systématique des engrais chimiques et des pesticides. L'activité industrielle a créé des polluants très variés et a engendré selon les types de fabrication des rejets métallurgiques et chimiques, 20000 espèces chimiques différentes sont commercialisés à l'heure et le nombre s'accroît d'un millier environ par an, sans que l'on connaisse avec assez de précision, pour la majorité d'entre elles, leur impact environnemental potentiel ^[6].

Les activités industrielles représentent une source de pollution très importante et contribuent d'une façon certaine à la détérioration de l'environnement et de la santé publique. Ces activités, génératrices de pollution, couvrent les domaines suivants : l'agro-alimentaire, l'extraction et la transformation du phosphate, la transformation du papier, les matériaux de construction, la production d'énergie et le textile ^[7].

Les rejets de l'industrie du textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine, en particulier les différents colorants qui sont utilisés en excès pour améliorer la teinture. De ce fait, les eaux de rejets se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement.

Les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que le domaine automobile, chimique, la papeterie et plus particulièrement le secteur textile, où toutes les gammes de nuances 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. Ces rejets colorés posent un problème esthétique, mais également sanitaire car un grand nombre de ces colorants est toxique ^[8].

Depuis quelques années, les dangers potentiels des pollutions par rejets textiles pour l'équilibre écologique et la santé publique sont considérés avec une inquiétude croissante par les pouvoirs publics. Avec l'adoption du code de l'environnement, le 14 septembre 2000, la problématique « eau polluée » est devenue une préoccupation essentielle de la qualité de l'eau qu'elle soit destinée à la consommation humaine, à l'irrigation ou tout simplement rejetée dans

la nature vers les rivières, les océans ou le sol, et est devenue un problème capital et un souci majeur pour les pouvoirs publics, les instances et les organismes nationaux et internationaux.

Les propriétés physico-chimiques de l'eau sont certainement une des principales conditions qui ont permis la naissance de la vie il y a environ trois milliards d'années, mais à cause de l'utilisation irrationnelle par l'homme, elle a subi de graves agressions avec la dégradation de ses qualités. Suite à grande menace de l'environnement, ceci a donc stimulé et encouragé l'amélioration des techniques de dépollution existantes et le développement de nouveaux procédés, permettant de satisfaire et de se conformer aux normes internationales de plus en plus restrictives.

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, il y a lieu de citer les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption. Cette dernière présente l'avantage de pouvoir être appliquée au traitement de divers effluents et a apporté ainsi des réponses aux exigences réglementaires pour la protection de l'environnement où plusieurs adsorbants sont utilisés pour le traitement des effluents aqueux ^[9-10].

Divers chercheurs ont montré qu'une variété de matériaux d'origine naturelle ou biologique avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en métaux lourds et composés organiques à partir des solutions. Parmi ces matériaux naturels, les argiles ont fait l'objet de diverses études pour des applications variées comme l'adsorption et la catalyse. Les argiles sont caractérisées par leur abondance dans la nature et leur capacité de rétention de polluants, qui font d'eux des objets de plusieurs études ^[11].

L'objectif de notre travail est de réaliser une étude paramétrique expérimentale d'adsorption du polluant de l'eau en utilisant des matériaux argileux locaux n'ont pas encore été étudiés en termes d'adsorption de polluants organiques. Il s'agit donc de valoriser et d'exploiter une ressource importante de nos ressources naturelles locales, les argiles minérales locales.

Cette étude expérimentale a été menée pour les buts suivants :

-  Déterminer les conditions optimales d'adsorption du bleu de méthylène dans des solutions aqueuses par l'argile minérale locale pour obtenir les meilleurs rendements d'élimination de ce polluant.

- ✚ Etablir et modéliser les isothermes d'adsorption du colorant afin de déterminer les paramètres thermodynamiques de l'adsorption.
- ✚ Activer l'argile chimiquement afin d'avoir la possibilité d'améliorer leur capacité d'adsorption.

A cette fin, le manuscrit est réparti en deux grandes parties : théorique et expérimentale

La première partie contient trois chapitres sont disposés comme suit :

Chapitre (I) : présente l'état de l'art du thème

Chapitre (II) : dévoile une mise au point bibliographique sur le phénomène d'adsorption

Chapitre (III) : présente des généralités sur les argiles minérales

Dans la deuxième partie, on représente :

Chapitre (IV) : porte sur le matériel utilisé, l'échantillonnage et la purification de l'argile en question et les techniques expérimentales de l'adsorption

Chapitre (V) : expose les résultats et leur discussion relatifs à l'optimisation des conditions d'adsorption, de la cinétique et la thermodynamique de processus.

- [1] Bliefert, C., Perraud, Chimie de l'environnement.(2001). Paris, P.3-12.
- [2] Hassan , S .H ., Singh , K ., Prakash , O . and Talat , M . (2008) .
- [3] Bill, Freedman.(1995) . the Ecological Effects of pollution of pollution, Disturbance, and Other Stresses, Environmental Ecology.
- [4] Lindsay ,L. W.(1979). Chemical equilibrium in soil. New York: Wiley interscience, P.449.
- [5] Remade , F.(1998).dictionnaire des sciences de l'eau, Paris.
- [6] Arqués, P.(1998).dictionnaire des sciences de l'eau, Paris.
- [7] Errais, Emna. (2011).Réactivité de surface d'argiles naturelles. Étude de l'adsorption de colorant anionique, thèse de doctorat, université de Strasbourg.
- [8] Oubagha, Noura. (2011).Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par les matériaux naturels et synthétique, université Mouloud Mammeri - Tizi - Ouzou.
- [9] Crini, G. (2006) . Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. Bioresour. Technol. 97, 1061-1085.
- [10] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresource Technol. 77, 247-255.
- [11] Martínez-Hutle, A. C., Brillas, E. (2009) . Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. Appl. Cat. B: Environ. 87, 105-145.
- [12] Khadhraoui, M., Trabelsi, H., Ksibi, M., Bouguerra, S., Elleuch, B .(2009) . Discoloration and detoxification of Congo red dye solution by means of ozone treatment for a possible water reuse. *J. Hazard. Mater.* 161, 974-981.

Partie Théorique

Chapitre I

Etat de l'Art

I.1 Introduction

La Législation sur l'élimination des colorant des effluents industriels est devenue pendant ces dernières années de plus en plus sévères ^[1].

Les rejets des effluents colorés dans la nature ne sont pas seulement désagréable pour l'environnement mais affectent beaucoup de cycles biologiques ^[2]. Ces rejets représentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité ^[3,4]. Plusieurs traitements ont été utilisés pour diminuer l'effet néfaste des effluents rejetés. Les procédés traditionnels tels que les procédés biologiques donnent des résultats non satisfaisants, du fait de la composition de ces rejets en matières toxiques et colorants qui sont difficilement biodégradables ^[5].

Pour trouver des procédés alternatif de traitement des rejets liquides, Beaucoup de travaux scientifiques concernant la dépollution des eaux ont été focalisés sur l'utilisation d'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre. Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des matériaux organiques ^[6]. Toutefois, cet adsorbant a un coût élevé et reste difficile à régénérer.

Récemment, les recherches sont orientées vers un autre adsorbant efficace et moins couteux s'avèrent donc intéressantes. Dans cette optique, l'utilisation de l'argile en tant qu'adsorbant présente un grand intérêt en raison de son efficacité, son coût accessible ^[7].

Cette importance accordée à ces matériaux est due à leur disponibilité abondance dans la nature, et leur grande capacité de rétention de différents polluants. De nombreuses recherches ont été effectuées sur les argiles et ont toutes montrées leur efficacité dépolluante envers les colorants ^[8,9].

Dans ce contexte ; On présente dans ce chapitre le récapitulatif de l'évolution du nombre d'études sur « L'adsorption de bleu de méthylène sur l'argile minérale » entre 1995 et 2019. Cette période étudiée est certifiée dans site science direct.

1.2 Etude statistique

Le but de cette étude statistique est de connaître l'évolution du nombre de recherches effectuées sur les argiles et qui ont toutes montrées leur efficacité dépolluante envers les colorants, et pour montrer l'intérêt de cette étude sur le plan national et international.

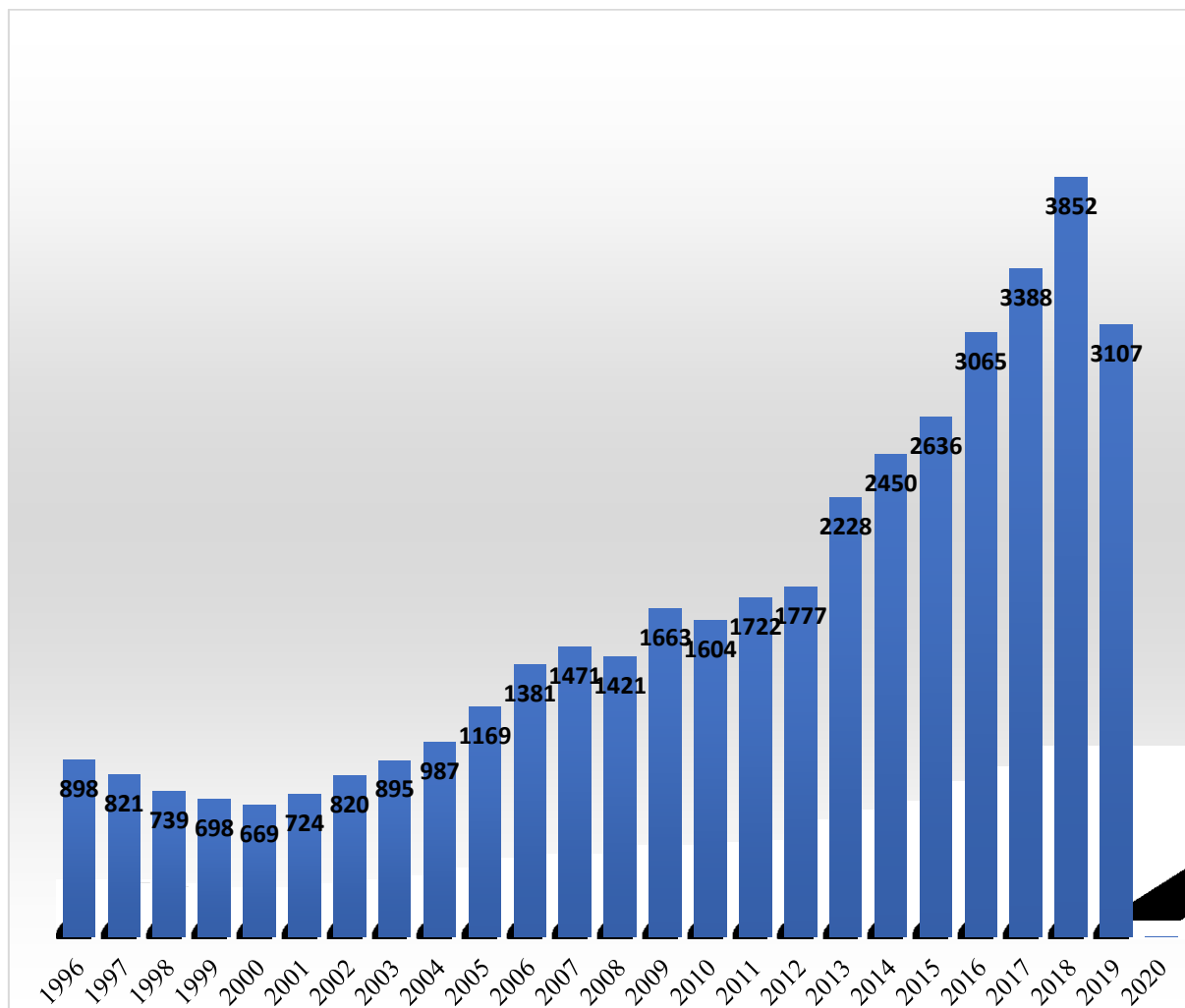


Figure I.1 : Histogramme représentant l'évolution de nombre d'articles publiés

(mots clés : adsorption, mineral clay – [sciencedirect.com](https://www.sciencedirect.com))

Le graphique montre l'évolution du nombre d'études (articles publiés) relatives aux mots clés (*adsorption – mineral clay*) entre 1996 et 2020. Il est remarqué que le nombre d'études relatifs à ce domaine a évolué au cours des années de publication d'une façon remarquable avec un nombre total égale à 51181 articles sur [sciencedirect.com](https://www.sciencedirect.com) seulement.

Ce nombre d'articles publiés, et cette évolution de l'histogramme présenté dans la figure ci-dessus montre bien que le domaine de la dépollution de l'eau par l'argile minérale est très intéressant et un sujet d'actualité.

Cet intérêt vient de la disponibilité de ce matériau et son abondance dans la nature d'une coté, et de la facilité de processus d'adsorption d'autre coté.

L'Algérie est un pays très riche par cette matière, et son désert contient des montagnes de ce matériau mystérieux, et la valorisation de ce dernier et trouver une application utile pour lui semble indispensable.

I.3 Synthèse des travaux

L'étude du comportement des argiles dans le cadre de l'interaction argile / polluant est un sujet qui a suscité un grand intérêt depuis de nombreuses années ^[10]. Donner un aperçu bref de ces travaux avant d'entamer la partie théorique s'avère indispensable.

En 2002, *Dipa Ghosh et al.* ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène sur la kaolinite. Ils ont découvert que des expériences d'adsorption sur la kaolinite l'argile peuvent être assez efficaces pour éliminer un colorant basique comme le bleu de méthylène en concentrations relativement faible du milieu aqueux. Bien que les expériences aient été faites avec une kaolinite brute et cinq kaolinites modifiées. La kaolinite brute lui-même a relativement une grande capacité d'adsorption et était un bon adsorbant. La capacité d'adsorption a été améliorée par purification et par traitement avec une solution de NaOH. Il était également trouvé que la calcination de kaolinite a réduit sa capacité d'adsorption. Les données d'adsorption pourraient être ajustées par les équations de Freundlich et Langmuir. En outre, la thermodynamique des paramètres tels que ΔH , ΔS et ΔG a été déterminée ^[11].

En 2004, *Gürses A. et al.* ont identifié les propriétés d'adsorption du système argile / eau : adsorption au bleu de méthylène. Cette dernière a été étudiée avec l'influence de l'effet de temps et de la température. Il a été observé que la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la température et que l'équilibre d'adsorption a été atteint en 1 heure. Les données correspondent bien aux modèles de Langmuir, mais les données expérimentales s'écartent considérablement des modèles BET et Freundlich à des concentrations particulièrement élevées. En outre, l'enthalpie d'adsorption et l'entropie étaient -7,99 kJ/mol et 25,41 KJ/mol.K respectivement ^[12].

En 2006, *Mehmet, D. et al.* ont étudié la cinétique d'adsorption et le mécanisme des colorants cationiques : le méthyle violet et le bleu de méthylène sur la sépiolite. Ils ont révélé que l'argile sépiolite peut être utilisée pour éliminer les résidus cationiques dans des solutions aqueuses. Les paramètres de thermodynamique ΔH , ΔS et ΔG ont été déterminés également ^[13].

En 2009, *Almeida C.A.P. et al.* dans une étude pareille, ont été étudié l'élimination de bleu de méthylène par adsorption sur argile de montmorillonite. Ce matériau s'est avéré très efficace pour éliminer le colorant cationique bleu de méthylène, dans les eaux usées. L'équilibre d'adsorption a été atteint dans des délais de moins de 30 minutes. L'isotherme d'adsorption le mieux adapté a été réalisé avec le modèle de Langmuir indiquant que cette adsorption se produit d'une manière homogène. Le changement d'enthalpie pour le processus d'adsorption ($+145 \text{ kJmol}^{-1}$) confirme la nature endothermique de l'adsorption, alors qu'un changement d'énergie libre se situant dans la plage -6 à -19 kJmol^{-1} confirme la spontanéité du processus ^[14].

En 2010, *Karim A. et al.* ont étudié élimination du colorant basique « bleu de méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi (région marocaine). Les essais d'adsorption ont montré que l'équilibre s'établit au bout de 20 minutes. Les résultats expérimentaux ont montré que la capacité d'adsorption a été déterminée en utilisant les isothermes de Langmuir et Freundlich. La capacité maximale d'adsorption de l'argile brute est de 50 mg/g et celle de l'argile purifiée est de 68.5 mg/g . La cinétique d'adsorption du bleu de méthylène a été étudiée en utilisant l'équation du pseudo-premier-ordre et pseudo – second-ordre. L'adsorption du colorant bleu de méthylène sur l'argile brute et purifiée peut être décrite par une cinétique du pseudo-second ordre. L'effet de la température sur l'adsorption du colorant a été également étudié et les paramètres thermodynamiques ont été déterminés ^[15].

En 2012, *Auta M. et Hameed B.H.* ont étudié l'isotherme et la cinétique de l'élimination d'un matériaux argileux mésoporeux modifié. La modification de l'argile brute a été effectuée par traitement acide calcination. Les modèles de Langmuir, Freundlich et Redlich – Peterson ont été utilisés pour obtenir des paramètres des isothermes. Le modèle cinétique de pseudo-second ordre décrit l'adsorption plus favorablement à pH élevé. Une augmentation de la température de 30 à $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a été étudiée sur l'adsorption de MB sur l'argile a augmenté le degré de dispersion et le processus s'est avéré physiosorptif, endothermique et spontané ^[16].

En 2014, *Baliti, J. et al.* ont étudié l'élimination du bleu de méthylène par une argile naturelle de Taza en milieu aqueux. Cette étude concerne l'élimination du bleu de méthylène menée sur l'argile naturelle d'origine marocaine de la ville de Taza. L'étude de la structure de cette argile a montré qu'elle est de composition de kaolinite, de smectite et autres éléments tels que la calcite, et le quartz. La décoloration par l'utilisation de cet adsorbant est aux alentours de 70%. Cette adsorption est affectée positivement par l'augmentation de la température, du pH et de la vitesse de l'agitation, au temps qu'elle reste sans variation par traitement chimique par base (NaOH) et par ajout des sels, alors qu'elle diminue avec le traitement thermique et le traitement chimique par l'acide nitrique. Les résultats des essais confrontés à des modèles d'adsorption ont permis de décrire l'adsorption comme un processus de cinétique de pseudo second ordre, et que l'isotherme est bien décrit par le modèle de Langmuir ^[17].

En 2017, *Bentahar S. et al.* ont étudié l'adsorption du BM, du cristal violet et du rouge congo à partir de protéines binaires et ternaires avec argile naturelle. Tous les paramètres influençant l'adsorption de trois colorants ont été étudiés auparavant : effet du pourcentage, temps de contact (20-120min), concentration initiale de colorant (100-600 mg/l), température (22-50°C) et pH de la solution de colorant (2-12). Les résultats obtenus ont montré que l'adsorption de MB, CV et CR dépend fortement de la concentration initiale du colorant, de la température et du pH de la solution de colorant. L'étude cinétique a été réalisée le modèle de pseudo-second ordre est mieux décrit. Les isothermes d'adsorption ont été indiquent que l'absorption suivait le modèle de Langmuir, et ont montré que l'adsorption des colorants dans les systèmes binaire et ternaire est spontanée, physique et endothermique ^[18].

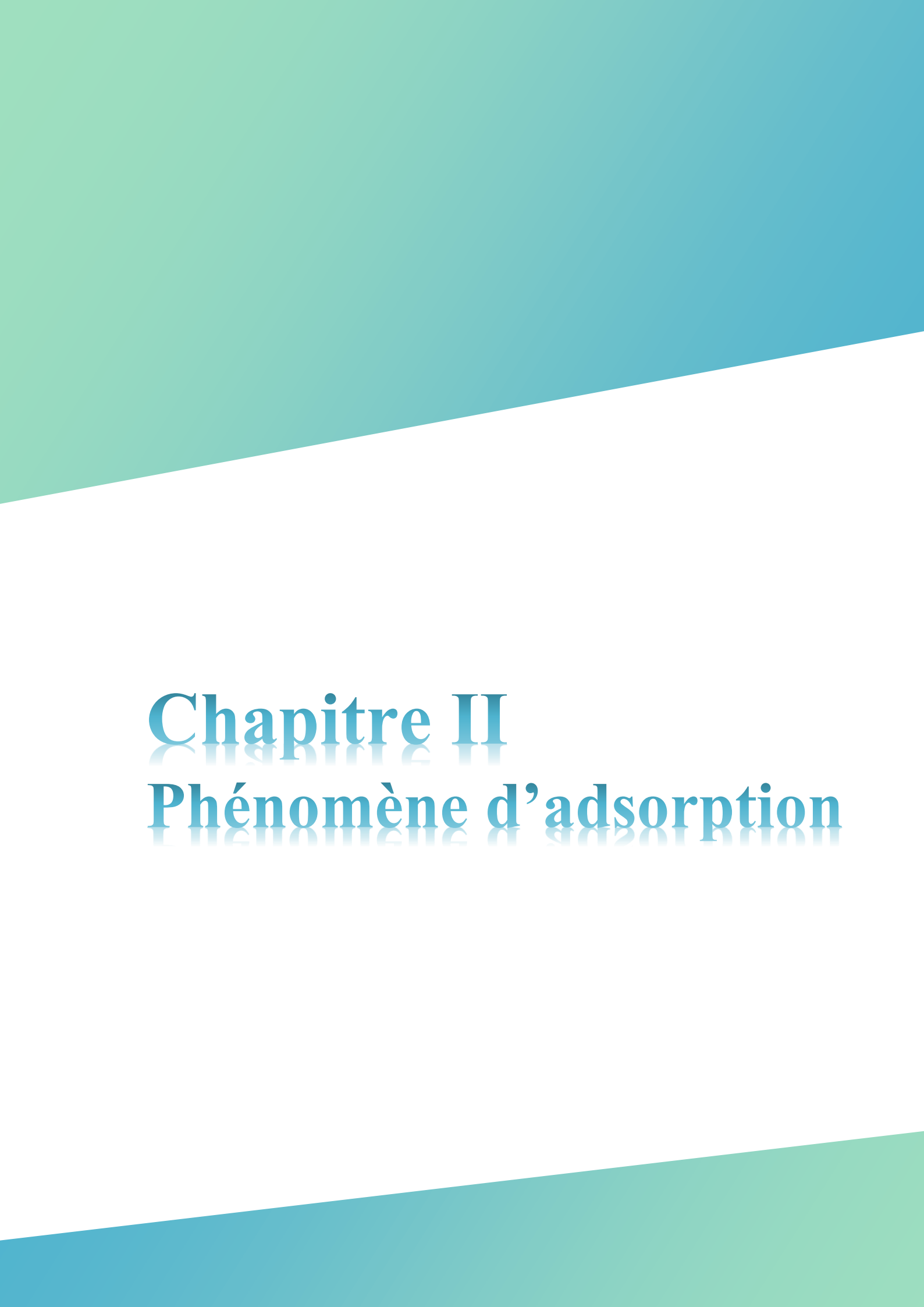
En 2018, *Abida K. et al.* ont étudié l'adsorption de colorants avec l'argile brute et modifiée. Les performances de différents types d'argiles (brutes et modifiées) ont été comparées car l'adsorption de colorants appartient à différentes classes en fonction de conditions expérimentales telles que le pH, la température, la taille des particules et la concentration initiale de colorant. Les argiles modifiées offraient plus d'efficacité pour l'adsorption des colorants ^[19].

En 2018, *Mouni L. et al.* ont étudié l'élimination du bleu de méthylène (MB) des solutions aqueuses à l'aide d'un échantillon de kaolin algérien brut à faible coût adsorbant. Les effets du pH, du temps de contact, de la concentration en colorant et de la température sont tous pris en compte. Les résultats de la cinétique d'adsorption sont ajustés pour correspondre au mieux au modèle de pseudo-second ordre. L'expérimental les données sont

analysées par les isothermes de Langmuir, révélant que la capacité maximale d'absorption de MB sur cette L'échantillon de kaolin est égale à 52,76 mg/g à $T = 25^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH} = 6,0$. Les données thermodynamiques calculées démontrent que cette adsorption est spontanée et améliorée à des températures plus élevées ^[20].

- [1] D. K. Laing, R. J. Dudley, A. W. Hartshorne, J.M. Home, R. A. R. A. Rickard, D, C, Bennett, *the extraction and classification of dyes from cotton and viscose fibers, Forensic Science International*, 50, Issue I. (1991), pp.23-35.
- [2] Moursli A., Bengueddach A. JIMP10 Recueil. *Journées internationales sur les matériaux poreux. Université d'Oran* du 09 au 10 Mars 2010 ; 155-164
- [3] Kadriavelu K., Kavipriya M., Karthika C., Radhika M., Vennilamani N., Pattabhi S. *Bioresource Technology* 87 (1) (2003) 129-32.
- [4] Jain AK., Gupta VK., Bhatnagar A., Suhas. J. Hazard. Mater. 101(1) (2003) 31-42.
- [5] Dali-Youcef Z, Bouabdasselem H., Bettahar N. *C. R. Chimie*. 9 (2006) 1295–1300
- [6] Juang R.S, F.C. WU et R.L. TSENG (1997). The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions. *Environ. Technol.*, 18, 525-531.
- [7] ROULIA, M., et A.A., Vass iliadi (2005). Interactions between C.I. Basic Blue 41 and aluminosilicate sorbents. *J. Colloid Interf. Sci.*, 291, 37-44.
- [8] Gupta, V.K., Srivastava, K., Dinesh, M., *Equilibrium uptake, sorption dynamics process optimization and column operations for the removal and recovery of malachite green from wastewater using activated carbon and activated slag. Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36, 2207-2218.
- [9] Geundi, M.S., Adsorbents for industrial pollution control. *Adsorption Sci & Tech.*, 1977, 15(10), 777- 787.
- [10] Amirouche, Leilla,, Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, thèse de Magister, université Mouloud Mammeri, Tizi- Ouzou, (2011).
- [11] Dipa, G., Krishna, G., Bhattacharyya (2002). Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied Clay Sci.*, 295-300
- [12] Gürses, A., Karaca, S., Dogar, C., Bayrak, R ., Açikyildiz, M., and Yalçın, M (2004). Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption. *J. Colloid Interf.Sci.*, 269, 310-314

- [13] Mehmet, D., Yasemin, O., Mahir, A (2006). Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. *Dyes and Pigments*,75,701-713
- [14] Almeida, C.A.P., Debacher, N.A., Downsc, A.J., Cotteta, L., Mello, C.A.D (2009). Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. *J. Colloid Interf.Sci.*,323,46-53
- [15] Karim, A., Mounir, B., Hachkar, M., Bakasse, M. & Yaacoubi, A. (2010). Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi. *Revue des sciences de l'eau*, 23(4), 375–388.
- [16] Auta, M., Hameed, B.H (2012). Modified mesoporous clay adsorbent for adsorption isotherm and kinetics of methylene blue .*J. Chemical Engineering*.,198-199,2019-227
- [17] BALITI, J., ASNAOUI,A., ABOUARNADASSE, S (2014). *International Journal of Innovative Research in Advanced Engineering (IJIRAE) ISSN.*, 2349-2163
- [18] Bentahar,S., , Dbik,A., El Khomri, M.,El Messaoudi, N., Lacherai, A (2017). Adsorption of methylene blue, crystal violet and congo red from binary and ternary systems with natural clay: Kinetic, isotherm, and thermodynamic. *J. Environmental Chemical Engineering*.,5, 5921-5932
- [19] Abida, K., Munawar, I., Anum,J., Kiran, A., Zill-i-Hum, N.,Haq Nawaz, B., Shazia, N (2018). Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. *J. Molecular Liquids* 256 , 395- 407
- [20] Mouni, L., Belkhiri, L., Bollinger, J., Bouzazad, A., Assadi, A., Tirri, A., Dahmoune, Madani, k., Remini, H (2018) . Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science* 153, 38-45



Chapitre II

Phénomène d'adsorption

Au cours des deux dernières décennies, de nombreux scientifiques et ingénieurs de recherche ont proposé et mis au point plusieurs méthodes qui pour l'élimination de certains polluants solubles dans les effluents industriels ou domestiques ^[1,2].

Les méthodes physicochimiques sont très simples et réalisables par rapport à toutes les autres méthodes de traitement par colorant. L'inconvénient majeur associé à la plupart des méthodes physico-chimiques est la manipulation et l'élimination des boues produites lors de l'élimination des colorants ^[3]. L'adsorption est une technique physico-chimique préférant et leur l'un des méthodes les plus adoptées pour élimination de ces polluants et les teintures, par rapport aux méthodes conventionnelles en raison de son efficacité élevée, et sa grande capacité d'épurer les eaux contaminés. Et leur son fonctionnement rapide et facile et sa conception simple et flexible. Une grande variété d'adsorbants peu coûteux sont disponibles ^[4]. La capacité d'adsorption de ces adsorbants à faible coût peut être facilement améliorée avec des méthodes simples et économiquement réalisables. De plus, l'adsorbant peut être facilement récupéré et réutilisé ^[5].

II.1 Définition d'adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air ^[6]. Elle peut être définie comme étant un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption phénomène de surface, est donc à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur.

Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases : gaz / liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide, et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges.

Il sera examiné dans cette étude que les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solide considérés généralement comme des phases pures ^[7]. L'adsorption dans ces cas peut être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre, dans laquelle elle se trouve concentrée à l'interphase ^[8]. Ce phénomène est le résultat de l'interaction d'une molécule ou d'un atome libre (l'adsorbat) avec une surface

(Adsorbant). En effet, toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas tous leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant les atomes et les molécules passant à proximité ^[9]. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent de la surface des matériaux est la désorption. Donc, l'adsorption est un phénomène spontané qui se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide ^[10].

II.2 Différent types d'adsorption

Selon la nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique ^[11].

II.2.1 Adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique ou physisorption est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée (forces de Van der Waals) ^[12]. Dans la physisorption les liaisons molécule-surface sont de faible énergie, en général, comprises entre 0 et 40 KJ/mol.

Les autres caractéristiques associées à la physisorption sont :

- La physisorption est entièrement réversible ce qui permet d'avoir à la fois l'adsorption et la désorption. La physisorption s'accompagne de faibles quantités de chaleurs d'adsorption sans changement structurel de la surface.
- Contrairement à la chimisorption, la physisorption peut conduire à une couverture de la surface par plus d'une couche. Donc les pores peuvent être remplis par l'adsorbât,
- L'équilibre est atteint spontanément puisqu'il n'y a pas d'énergie d'activation, et d'autant plus vite que la température est basse (de manière analogue à un phénomène de condensation gaz-liquide).
- Il n'existe pas de sites spécifiques d'adsorption, les molécules adsorbées ne sont pas limitées à des sites particuliers et sont libres de couvrir toute la surface ^[13].

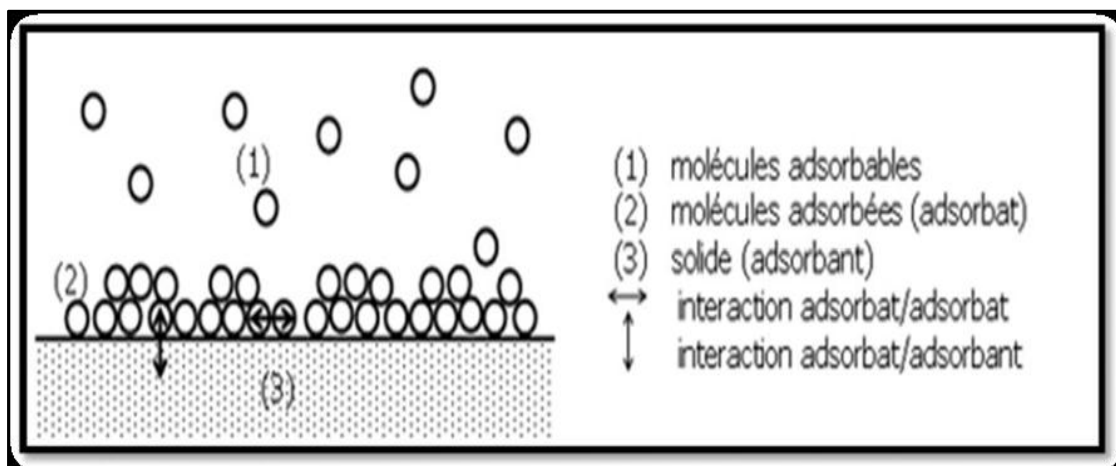


Figure II .1 : Schéma de l'adsorption physique.^[14]

II.2.2 Adsorption chimique ou Chimisorption

Dite Chimisorption est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées ^[15], qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques mises en jeu sont supérieures à 80 kJ.mol⁻¹^[16]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption ^[17].

Le tableau suivant présente les différences entre les deux types d'adsorption ^[18].

Tableau II.1: Principales Différences entre les deux types d'adsorption.

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Chaleur d'adsorption	Favorisée par une baisse de la température	Favorisée par une température élevée
Vitesse	Rapide (elle ne requiert pas d'énergie d'activation)	Moyenne (elle requiert une énergie d'activation qui ralentit le processus)

Liaison entre liquide et solide	Physique, type Van Der Waals	Chimique, type covalent plus caractère ionique
Etat de surface	Adsorption en multicouche possible	Adsorption en monocouche
Réversibilité	Très réversible	Difficilement réversible

II.3 Mécanismes d'adsorption

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes qui se produisent à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire, aux mécanismes d'adsorption. Les liaisons adsorbat/adsorbant sont de deux types :

- ❖ liaisons de fortes énergies ($> 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$) : liaisons ioniques et échanges de ligands ;
- ❖ liaisons de faibles énergies ($< 80 \text{ kJ.mol}^{-1}$) : interactions dipôle-dipôle, liaison hydrogène, interactions hydrophobes ^[19].

II.3.1 Description du mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption est l'un des transferts de matière qui s'effectue entre le fluide et l'adsorbant. Il se produit principalement en plusieurs étapes. Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant en passant par en quatre étapes ^[17, 20].

La figure II.2 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.

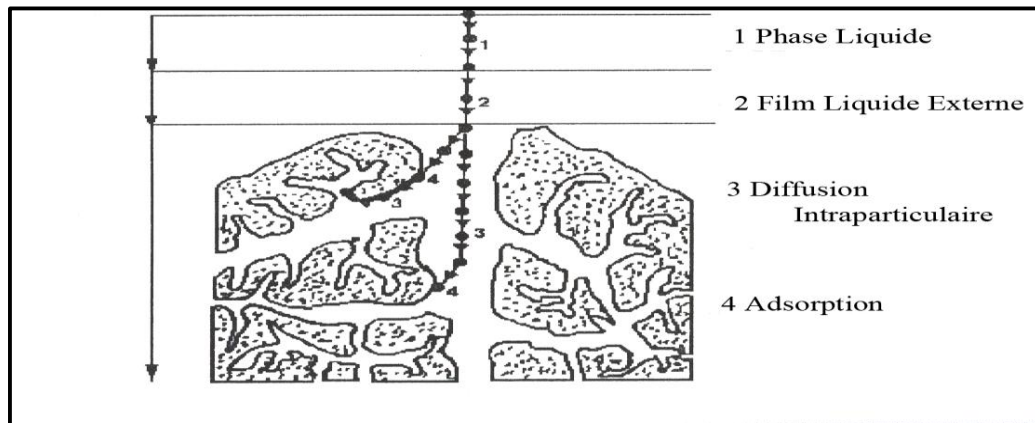


Figure II.2 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [21].

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

- ❖ Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;
- ❖ Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;
- ❖ Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs) ;
- ❖ Interaction d'adsorption du colorant au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [17,20].

II.4 Adsorption en système Batch

L'adsorption comme tout processus de transfert est régie par un mécanisme d'échange entre les phases mises en présence. Le mécanisme d'adsorption dépend des caractéristiques physico-chimiques du système et de conditions opératoires du procédé. Il fait appel au potentiel des forces motrices, au gradient de concentration et au coefficient de diffusion dans les pores [22].

II.4.1 Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, s'obtient généralement à partir d'expériences en batch où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbat restant en phase fluide après adsorption [23]. En d'autres termes, l'isotherme d'adsorption est la variation $Q_e = f(C_e)$ de la quantité Q adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre C du composé adsorbable, à une

température donnée. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités ; on utilise principalement dans le d'adsorption en phase la mole **d'adsorbat** par masse d'adsorbat par de solide^[24]. Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. A une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase fluide. En général, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant et calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_0 et la concentration finale de du soluté C ^[23]. La quantité du soluté adsorbée à l'équilibre qt peut être généralement exprimée par la relation suivante :

$$qt = (C_0 - C_e) * \frac{V}{m} \quad (\text{II.1})$$

Où :

- V : Volume de la solution.
- C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat dans la phase liquide (mg/l).
- C_e : Concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).
- m : masse de l'adsorbant (g).

L'allure de l'isotherme varie selon le couple adsorbat/adsorbant étudié^[25].

II.4.2 Modélisation des isothermes

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre, pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant^[26]. Les trois isothermes les plus connues sont celles de Langmuir, Freundlich et BET (modèle de Brunauer Emmett et Teller).

II.4.2.1 Isotherme de Langmuir

L'équation (II.2) est connue sous le nom de l'équation de Langmuir, qui la proposa en 1915 et la confirma en 1916. Elle décrit les isothermes de type I. Une fois les valeurs de q_e et C_e déterminées expérimentalement, cette équation permet l'accès aux valeurs de K_L et q_m , paramètres caractéristiques du modèle de Langmuir. L'équation de Langmuir représente des adsorptions monocouche sans interaction entre les molécules adsorbées, sur une surface ayant un nombre de sites d'adsorption fini, possédant la même énergie^[27].

$$\frac{q}{q_m} = \frac{C_e * K_L}{(1 + C_e * K_L)} \quad (\text{II.2})$$

KL (L.mg-1) : constante de Langmuir,

qe (mg.g-1) : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre,

qmax (mg.g-1) : capacité maximale d'adsorption,

Ce (mg.L-1) : concentration de l'adsorbât à l'équilibre.

La linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$\frac{1}{qm} = \left[\left(\frac{1}{qm} * KL \right) \left(\frac{1}{Ce} \right) + \frac{1}{qm} \right] \quad (\text{II.3})$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $1/qm \cdot K$ et d'ordonnée à l'origine $1/qm$; ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation : qm et K .

Les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir sont également définies par le facteur de séparation (adimensionnel) RL , qui est calculé par la relation suivante :

$$RL = \frac{1}{1 + KLc_0} \quad (\text{II.4})$$

Si :

- $0 < RL < 1$ indique que l'adsorption est favorable ;
- $RL > 1$ l'adsorption défavorable ;
- $RL = 0$ adsorption irréversible^[28].

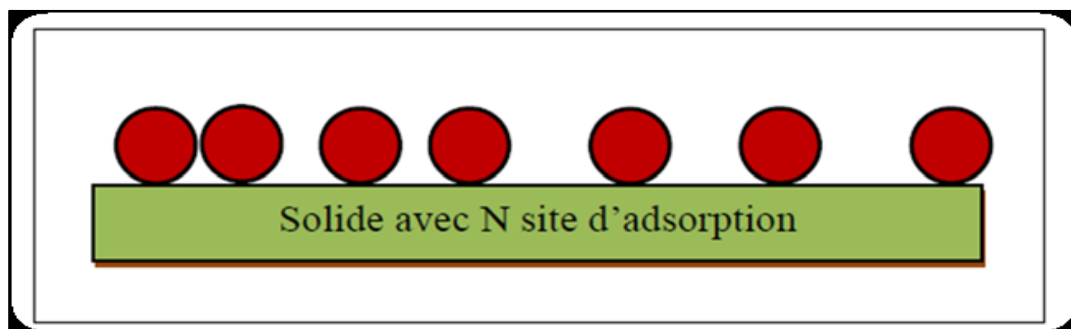


Figure II .3 : Modèle d'adsorption de Langmuir ^[29].

II.4.2.2 Isotherme de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes (figure II.4). Il est souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique des composés organiques sur le charbon actif, à des concentrations élevées dans l'eau et les eaux de rejet ^[30].

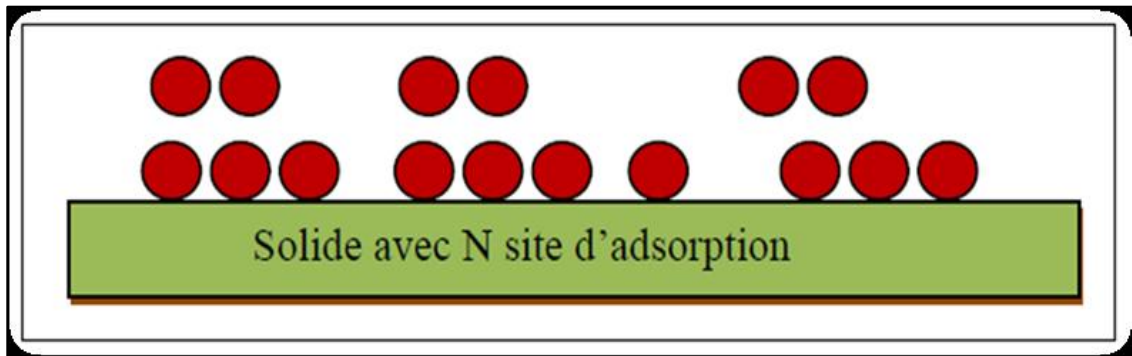


Figure II.4 : Modèle d'adsorption de multicouche.

L'isotherme d'adsorption de Freundlich repose sur l'équation empirique (II.5).

$$qe = KF * Ce^{1/n} \quad (II.5)$$

qe : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

Ce : Concentration des polluants sur le solide (mg/l) ;

K_F : Constante empirique corrélée à la capacité de fixation de l'adsorbé ;

n : Constante relative à l'affinité entre l'adsorbé et la surface.

Les valeurs de $n > 1$ indiquent une adsorption favorable, des valeurs de $n < 1$ révèlent une faible adsorption.

Ou K_F et $1/n$ sont les constantes de Freundlich, indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption. Cette formule a été exploitée sous sa forme linéaire par l'équation suivante :

$$\text{Log } qe = \text{Log } KF + \left(\frac{1}{n}\right) \text{Log } Ce \quad (II.6)$$

Il s'agit de l'équation d'une droite sous forme de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Log } K_F$.

1/n : est l'affinité du soluté pour l'adsorbant et représente la pente de droite.

Selon les valeurs de $1/n$, on distingue :

$1/n = 1$: l'isotherme est linéaire de type C.

$1/n > 1$: l'isotherme est concave de type S.

$1/n < 1$: l'isotherme est convexe de type L.

$1/n \ll 1$: l'isotherme est de type H ^[31].

L'extrapolation de cette équation pour $C = C_0$ (concentration initiale en soluté), à condition que C_0 reste une constante, on obtient la capacité ultime d'adsorption (q_m) dans le domaine de concentration étudié.

II.4.2.3 : Modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET)

Le modèle BET est basé sur l'hypothèse que les molécules peuvent s'adsorber à la surface de l'adsorbant en plusieurs couches. Ce modèle est utilisé par de nombreux auteurs pour décrire l'adsorption à l'équilibre de composés organiques volatils dans les sols et leurs constituants.

L'allure de l'isotherme est très différente de celle des isothermes de Langmuir ou de Freundlich. On observe en effet un premier palier correspondant à la saturation de la 1^{ère} couche, puis une reprise de l'adsorption correspondant à la formation de multicouche moléculaires (phénomène non traduit par les modèles de Langmuir et Freundlich).

L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante ^[32]:

$$\frac{qt}{qm} = \frac{KB \left(\frac{C}{C_0} \right)}{\left(1 - \frac{C}{C_0} \right) \left[1 + \frac{(KB - 1)C}{C_0} \right]} \quad (II.7)$$

Avec :

- **C** : Concentration au temps t (mg/l) ;
- **C₀** : Concentration initiale (mg/l) ;
- **qt** : Capacité adsorbée au temps t en (mg/g) ;
- **qm** : Capacité de rétention mono moléculaire en (mg/g) ;
- **KB** : Constante de BET.

II.5 Paramètres affectant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption du soluté en phase liquide, entre autres, Les facteurs qui affectent le procédé d'adsorption sont les propriétés de l'adsorbant et de l'adsorbât ^[33] :

a) Propriétés de l'adsorbât ^[34,35]

- Sa masse moléculaire ;
- Sa polarité ;
- Sa solubilité ;
- La taille des molécules ;
- La nature des groupements fonctionnels (acides ou basiques) ;

b) Propriétés de l'adsorbant ^[33,36]

- Surface spécifique ;
- La nature physico-chimique de la surface ;
- La distribution de la taille des pores ;

C) Les conditions opératoires ^[37]

- La concentration en adsorbant et en adsorbât ;
- La température de la solution ;
- Les forces ioniques ;
- Le pH du milieu ;
- Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbât ;
- Vitesse d'agitation.

II.6 Cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbât en phase liquide et l'adsorbât fixé sur le solide, est atteint avec une cinétique qui dépend non seulement de la vitesse ; à laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant au sein du fluide ; mais aussi de l'interaction adsorbant/adsorbât.

Les paramètres cinétiques sont utiles pour la prévision du taux d'adsorption, qui fournit une information pour modéliser le processus. Généralement trois modèles sont utilisés pour l'analyse de la cinétique d'adsorption ^[10].

II.6.1 Modèle de premier ordre

LAGERGREN (1898) a proposé le modèle cinétique du pseudo-premier ordre ^[38] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 * (q_e - q_t) \quad (II.8)$$

L'intégration de cette équation nous donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln \quad (II.9)$$

Ou q_e et q_t sont respectivement les quantités de soluté adsorbées (mg.g-1) à l'équilibre et à l'instant t ; k_1 est la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min-1) dont la valeur est estimée en traçant $\ln(q_e - q_t) = f(t)$.

La valeur de q_t est obtenue par la relation :

$$q_t = (C_e - C_t) \frac{v}{m} \quad (II.10)$$

Avec :

C_t : La concentration résiduelle de la solution (mg.l⁻¹) à l'instant t .

C_0 : La concentration initiale de la solution (mg.l⁻¹)

V : Le volume de la solution (l).

m : La quantité d'adsorbant en solution (g).

Ce modèle considère l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif ^[39].

II.6.2 Modèle de second-ordre

L'équation différentielle du modèle d'adsorption du second- ordre est donnée sous forme ^[40].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (II.11)$$

L'intégration de l'équation (II.10) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (II.12)$$

k₂ : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre (g mol⁻¹ min⁻¹) ;

q_e : la quantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg.g⁻¹) ;

La quantité d'adsorption à l'équilibre (q_e) et la constante du pseudo-second ordre taux **k₂** peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de **t/q_t** en fonction de t ^[41].

II.6.3 Modèle de diffusion intra-particulaire

Les deux modèles qui précèdent ne peuvent pas décrire exactement le mécanisme de diffusion, Weber et Morris ont proposé un modèle théorique basé sur la diffusion intra particulaire, décrit par l'équation (II.11) suivante ^[42] :

$$qt = kDt^{1/2} + C \quad (II.13)$$

Avec :

Kd : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (g. mg⁻¹.min^{-1/2}).

C : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

La représentation de qt en fonction de t^{1/2} permet de calculer la constante de vitesse Kd.

II.7 Domaines d'application de l'adsorption

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace à l'industrie. En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants ^[43] :

- ❖ Traitement des gaz ou « Séparation et purification des gaz » : cette opération permet la déshumidification de l'air ou d'autres gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants.
- ❖ Décoloration et traitement des eaux issues des différentes industries agroalimentaires, textiles....etc.)
- ❖ Traitement des huiles « Séparation liquides » : la fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers (raffinage des produits pétroliers) et des solution aqueuses de sucre (le catalyse) ^[44].
- ❖ La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné) ^[45].

II.8 Différents types d'adsorbants

Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité.

Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitement des eaux sont les suivants : Argile, charbon actif, gel de silice, zéolite et les oxydes métalliques ^[46].

- [1] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.* 77, 247-255.
- [2] Martínez-Hutle, A. C., Brillas, E., (2009). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Appl. Cat. B: Environ.* 87, 105-145.
- [3] Khadhraoui, M., Trabelsi, H., Ksibi, M., Bouguerra, S., Elleuch, B. (2009). Discoloration and detoxification of Congo red dye solution by means of ozone treatment for a possible water reuse. *J. Hazard. Mater.* 161, 974-981.
- [4] Crini, G., (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresour. Technol.* 97, 1061-1085.
- [5] Özcan, A. S., Erdem, B., Özcan, A., (2005). Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA activated bentonite. *Colloid and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects.* 266, 73-81.
- [6] Elazzazi, M. (1999). Persistance ; mobilité et photo dégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau ; *Thèse doctorat d'état, Université Mohammed V-Agdal Rabat-Maroc.*
- [7] Atkins, P.W. (1994). physical chemistry, 5th Edition, Oxford University press, Oxford, 25-30.
- [8] Guergazi, S., Amimeur, D., Achour, S. (Mars 2013). Élimination des substances humiques de deux eaux de surface algériennes par adsorption sur charbon actif et sur bentonite, *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n°13, pp.125-137
- [9] Gaetan, C.M (2002). Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux ; *Thèse doctorat, Université de Neuchâtel .*
- [10] Terchi, S (2009). Adsorption du Bore en solution aqueuse essai de dépollution ; mémoire de magister, Université Mentouri Constantine ; Département de chimie .
- [11] Mechrafi, E (2002). Adsorption désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux, *thèse de doctorat. Université Mohammed V, Rabat .*
- [12] Djabba, M (2014). Argile de Magnai : purification et adsorption des polluants, *Thèse de Doctorat, Université d'Oran-Algérie .*
- [13] Khan, S.U. (1980). Fundamental aspects of pollution control and environmental science, Elsevier. New York .
- [14] Joachim Krou, N (2010). Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, *Thèse de Doctorat, Université de Toulouse .*

- [15] Limousin, G., Gaudet, J.P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms : A review on physical bases, modelling and measurement - *Applied Geochemistry* . 22, 249-275.
- [16] Sharma, K. K., Sharma, L. K. 1986. A Text Book of Physical Chemistry. 8th edition, Vina Education. India.
- [17] Barka, N (2008). «L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO₂ supporté », *thèse doctorat, Agadir*
- [18] RUTHVEN, D.M.(1984).principles of adsorption and adsorption process, Ed, J. Wiley. New York.
- [19] Montacer , H (1999). Contribution à l'étude du devenir de la Therbutylazine dans le sol et l'eau. *Doctorate d'état*.
- [20] Nandi, B.K., Goswami, A., Purkait, M.K. *Journal of Hazadous Materials*. 161, 387- 395.
- [21] Weber, W.J ., Vanvliet. B.M. (1998). In : Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, *Ed.I.H. Suffet.M.J.Mc Guire*1. 55, 80-115.
- [22] Edeline ,F.(1998). L'épuration physico –chimique , Théorie et technologie des eau ,Ed , Cebedoc .Sprl. Liège .
- [23] Limousin, G., Gaudet, J.P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., Krimissa, M (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement - *Applied Geochemistry* . 22, 249-275. 15
- [24] Goswani, D., Trivedi, Y., Block, D.M. (1997).*Sol. Energy Eng*, 23, 119 .
- [25] Slejko, E.L., Dekker, M. (1985). Adsorption technology : a step by step approach to process evaluation and application , edition M. Dekker. New York .
- [26] Desjardins, R. Le traitement des eaux, 2^{ème} édition Revue amélioré. Ing /professeur à l'école polytechnique de Montréal.
- [27] Langmuir, I.(1916). *Journal of the American Chemical Society* 38, 2221-95, 1.
- [28] Rouesac, F., Rouesac, A.(2000).Analyse chimique, méthode et technique instrumentales modernes , édition Dunod. Paris .
- [29] Langmuir, I.(1918). « The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum». *Journal Am. Chem. Soc*, V 40, 1361-1403.
- [30] Freundlich, H.M. (1906). « Over the adsorption in solution », *J. Phy. Chem*, V 57, 385-470.
- [31] Stumm, W., Morgan, J.J.(1981). Aquatic chemistry, Ed.2.Wiley inter-science , J., Wiley & sons.

- [32] Valsaraj, k.T., Thibodeaux, L.J. (1988). Equilibrium Adsorption of Chemical Vapors on Surface Soils, Landfills & Landfarms, A Review. *J. Hazardous Materials*, 19, 79-99.
- [33] Talidi, A.(2006).« Étude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée», Thèse de doctorat, Université Mohamed V-Agdal Rabat .
- [34] Salam, I.I., Bandoz,T.J.(2005). *Journal of colloid and interface Science* 264,37-312.
- [35] Banat, K.M. (1980). “ Principle of Clay Mineralogy”, Baghdad University Press, Baghdad .
- [36] Gerasimov, Y.(1974). “ Physical Chemistry “, vol. 1, Mir Publishers, Moscow .
- [37] Bagane,M. (2000). «Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption», Annal de Chimie Paris .
- [38] Rudzinski,W., Steele, A. William., Zgrablich,G.(1997). «Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous solid Surfaces», Publisher : Elsevier Science et Technology Books .
- [39] Fierro Torné-Fernández, V., Celzard,A. (2007). Microporous and mesoporous Materials (101), p 419-431.
- [40] Ho, Y.S., McKay,G., .(1998).« Kinetic model for lead (II) sorption onto peat *Adsorp*». *Sci. Technol.*, 16, 1-39.
- [41] Ho, Y.S.(2006).« Second order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and nonlinear methods». *Water. Res.*40, 119-125.
- [42] Tsai, W.T., Chang,Y.M., Lai,C.W., Lo,C.C. (2005). *Applied clay Science* 29,149-154.
- [43] Daoud, T.(2007). Biosorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte« La Streptomyces rimosus », Diplôme de Magister, École nationale Polytechnique El-Harrach-Alger.
- [44] AREFFAS,A.(2010). Etude de l'adsorption de colorants organique (Rouge nylosan e bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir de marc de café, *thèse de doctorat*, université de Mentouri Constantine,
- [45] Koller, E .2004 . « Génie chimique aide-mémoire » , 2ème édition DUNOD. Paris (France).
- [46] Benguela, B.(2009).« Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution » *Thèse de doctorat* de l'université de Tlemcen-Algérie.

Chapitre III

Généralités sur l'Argile

Les minéraux argileux sont des silicates en feuillets (d'aluminium plus ou moins hydratés sous la forme de particules fines de l'ordre de micromètre (μm)). Dans le milieu naturel, ils sont par exemple, des constituants majeurs des sols qui se forment à partir de l'altération physico chimique d'une roche, le type d'argile produit dépend directement de la nature de la roche, du climat et de la topographie du milieu. Le processus de formation des minéraux argileux conditionne alors la morphologie et la taille des particules ainsi que leur structure et leur composition chimique. Cette structure en feuillet et la composition chimique confèrent à ces types de matériaux des propriétés physico- chimiques d'intérêt commercial {surface spécifique, capacité d'échange cationique (CEC) capacité de sorption, potentiel de gonflement, plasticité, ect.}^[1]. Les capacités d'adsorption élevées des argiles résultent d'une charge négative nette sur la structure des minéraux. Cette charge négative attire les espèces chargées positivement. Leurs propriétés de sorption viennent aussi de leur surface spécifique, de leur porosité et de leur capacité d'échange cationique élevée. Au cours de ces dernières décennies, il y a eu un intérêt croissant pour l'utilisation des minéraux argileux tels que la bentonite, la kaolinite et la diatomite pour leur capacité à adsorber non seulement des molécules organiques mais aussi inorganiques. En particulier, les interactions entre les colorants et les particules d'argile ont été largement étudiées^[2]. L'argile utilisée dans notre travail est constituée d'Illites mélangées à Kaolinite.

III.1 Définition de l'argile

Les argiles sont des composés minéraux fins. Le terme argile trouve son origine du mot grec argilos, ce dernier signifie blanc. Selon G.Millot, les céramistes regroupent les matériaux selon leur comportement au chauffage^[3]. Ces minéraux sont des silicates d'alumines, formés d'un empilement de feuillets, d'où leur appellation de phyllite ou d'agrégats fibreux dont la dimension moyenne est de $2\mu\text{m}$ ^[4] (figure III.1). Il existe plusieurs définitions des argiles, le terme « argile » n'aura pas le même sens en mécanique des sols et des roches, ou en physique du sol ; il désigne, selon les cas, un ensemble d'espèces minérales, une famille de roches, une catégorie de sols ou encore une classe granulométrique comprenant des particules minérales.^[5] L'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme des débris rocheux de formule générale (Al_2O_3 , XSiO_2 , YH_2O). 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 des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations inter-foliaires. Ces derniers, appelés aussi cation compensateurs, sont les principaux éléments responsables de

l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, ils confèrent ainsi aux argiles des propriétés hydrophiles ^[6,7].

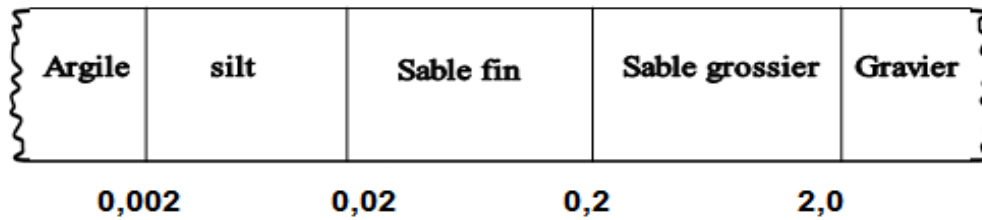


Figure III.1 : Classement mondial (Système international) pour la taille des constituants du sol (mm) ^[8].

III.2 Formation et composition des argiles minérales

Les argiles proviennent de l'altération et de la dégradation des roches : altération physique sous l'effet des variations de température, et surtout altération chimique au contact de l'eau qui permet la dégradation en particules très fines. Les conditions dans lesquelles cette dégradation a eu lieu, ainsi que l'état d'avancement de cette dégradation peuvent expliquer la grande diversité des argiles ^[9].

L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, etc....) et de certaines impuretés ^[10, 11].

Les impuretés sont constituées de :

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

Les minéraux néoformés ou hérités peuvent évoluer pour prendre un nouveau statut en équilibre avec le nouveau milieu. On distingue les transformations par dégradation (soustraction d'ions) et par agrégation (par fixation d'ions supplémentaires). Ces transformations ont lieu aussi bien au cours de l'altération que de la diagenèse.

Ex. : Kaolinite $\rightarrow$ Chlorite, Smectites $\rightarrow$ Illite. Sur le plan chimique, ce sont des aluminosilicates hydratées de formule générale $n\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3m\text{H}_2\text{O}$, ajoutés à d'autres ions métalliques, l'argile contient en moyenne les éléments présentés dans le tableau suivant :

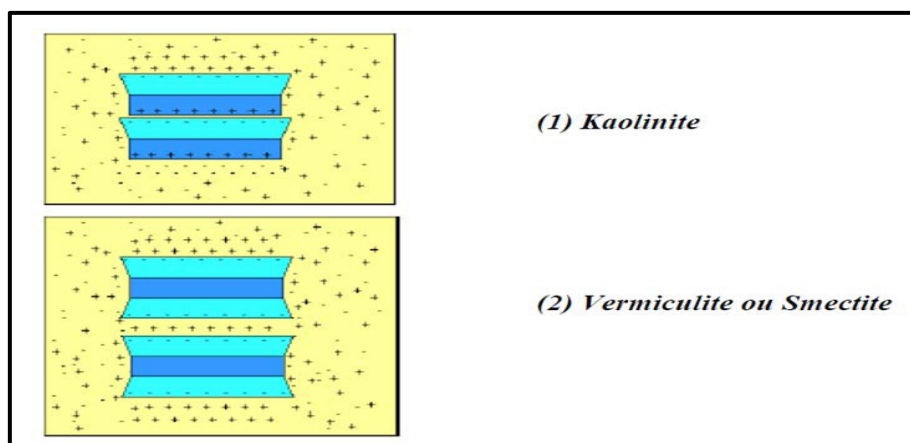
Tableau III.1 : Pourcentage moyen en éléments présents dans l'argile ^[12].

Eléments	Pourcentage (%)
Silice	40 à 60
Alumine	15 à 48
Fer	0.5 à 4
Calcium	0.15 à 5
Potassium	0.85 à 4
Magnésium	0.05 à 2

III.3 Charges des surfaces argileuses

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre (voir Figure). Il existe deux types de charges ^[13] :

- Une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} par Si^{4+} dans la couche tétraèdre, Mg^{2+} ou Fe^{2+} par Al^{3+} dans la couche octaèdre), de signe négatif.
- Une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surfactants cationiques ou anioniques.

**Figure III.2** : Adsorption à l'équilibre et échange ionique ^[11].

La charge de surface est liée à l'hydrolyse de liens rompus Si-O et Al-OH, le long des surfaces. A faible pH, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique ; H^+ se lie davantage par rapport à OH^- , une charge positive se développe. A fort pH, une capacité d'échange cationique (CEC) se développe: les anions OH^- se lient davantage que les cations

H^+ et une charge négative se développe. A l'équilibre ou « au point zéro », il n'existe pas de capacité d'échange.

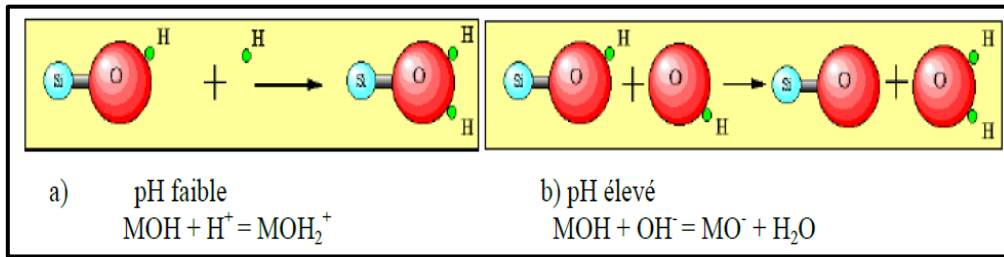


Figure III.3 : Adsorption à l'équilibre et échange ionique ^[11]

III.4 Structure et classification des minéraux argileux

III.4.1 Structure cristalline des argiles

Les minéraux argileux sont des phyllo silicates d'aluminium, ils sont constitués d'un empilement de feuillets séparés par des intervalles qu'on appelle espace inter foliaire.

L'association du feuillet et de l'espace inter foliaire représente l'unité structurale du minéral phylliteux ^[14].

On distingue quatre niveaux d'organisation où les plans sont constitués par les atomes ^[15,16].

- ❖ Les plans : sont constitués par les atomes ;
- ❖ Les couches : association de deux plans d'atomes d'oxygène et/ou de groupements ;
- ❖ d'hydroxyde formant des couches de tétraèdre ou des couches d'octaèdre ;
- ❖ Les feuillets : ils correspondent à des combinaisons de couches ;
- ❖ L'espace inter foliaire : c'est le vide séparant deux feuillets de même structure, il peut être occupé par des cations (éventuellement hydratés) ;
- ❖ Le cristal : il résulte de l'empilement de plusieurs couches.

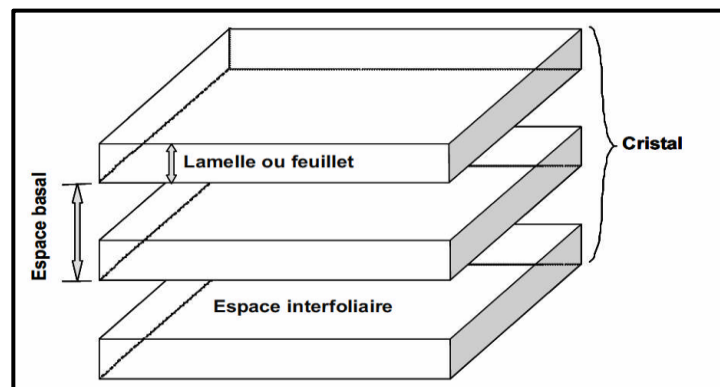


Figure III.4 : Structure générale des phyllo silicates ^[6]

L'argile est caractérisée par l'empilement de ses feuillets bidimensionnels silicatés. Ces feuillets qui constituent le motif de base de ces matériaux, sont formés par l'assemblage d'une ou deux couches de Tétraèdres siliceux SiO_4 et d'une couche d'octaèdres alumineux.

L'organisation structurale des phyllo silicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- ^[17] :

- **Couche tétraédrique**

Cette couche est formée par l'enchaînement de tétraèdres dont les sommets sont occupés par des atomes d'Oxygène et le centre par un atome de Silicium, comme il peut être aussi occupé par un atome trivalent Al^{+3} .

- **Couche Octaédrique**

Elle est constituée par un enchaînement de plusieurs octaèdres dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes et des groupements hydroxyles, conférant ainsi, une structure hexagonale compacte. Les centres peuvent être occupés par des atomes variés de valence trois (Al, Fe) ou deux (Fe, Mg).

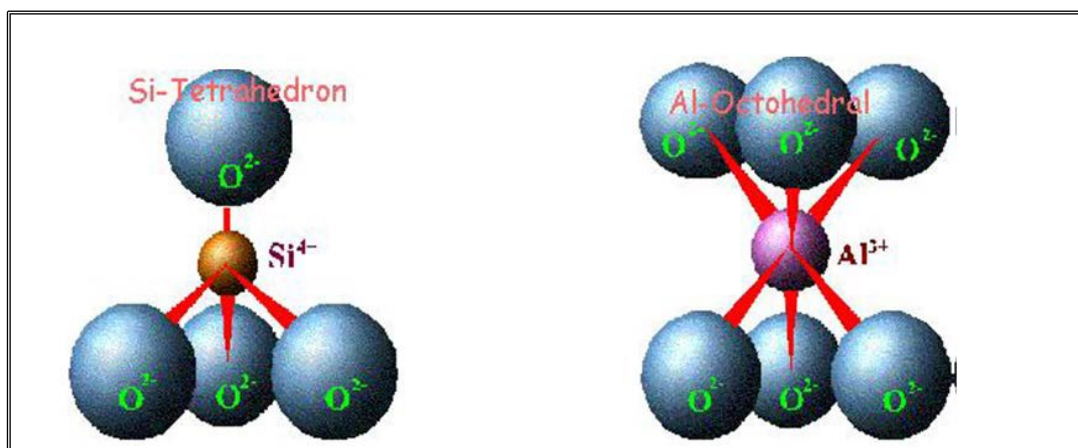


Figure III.5 : Structure tétraédrique et octaédrique des couches d'argile ^[18]

La superposition des couches tétraédriques et octaédriques forme un feuillet élémentaire séparé souvent par un espace inter foliaire. Cet espace inter foliaire peut être vide, comme il peut renfermer des cations alcalins ou alcalino-terreux et des molécules d'eau. Ces cations peuvent quitter facilement l'espace inter foliaire et être remplacés par d'autres cations ^[16].

Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{+3} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée di octaédrique. Quand la totalité des

cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle tri octaédrique ^[19].

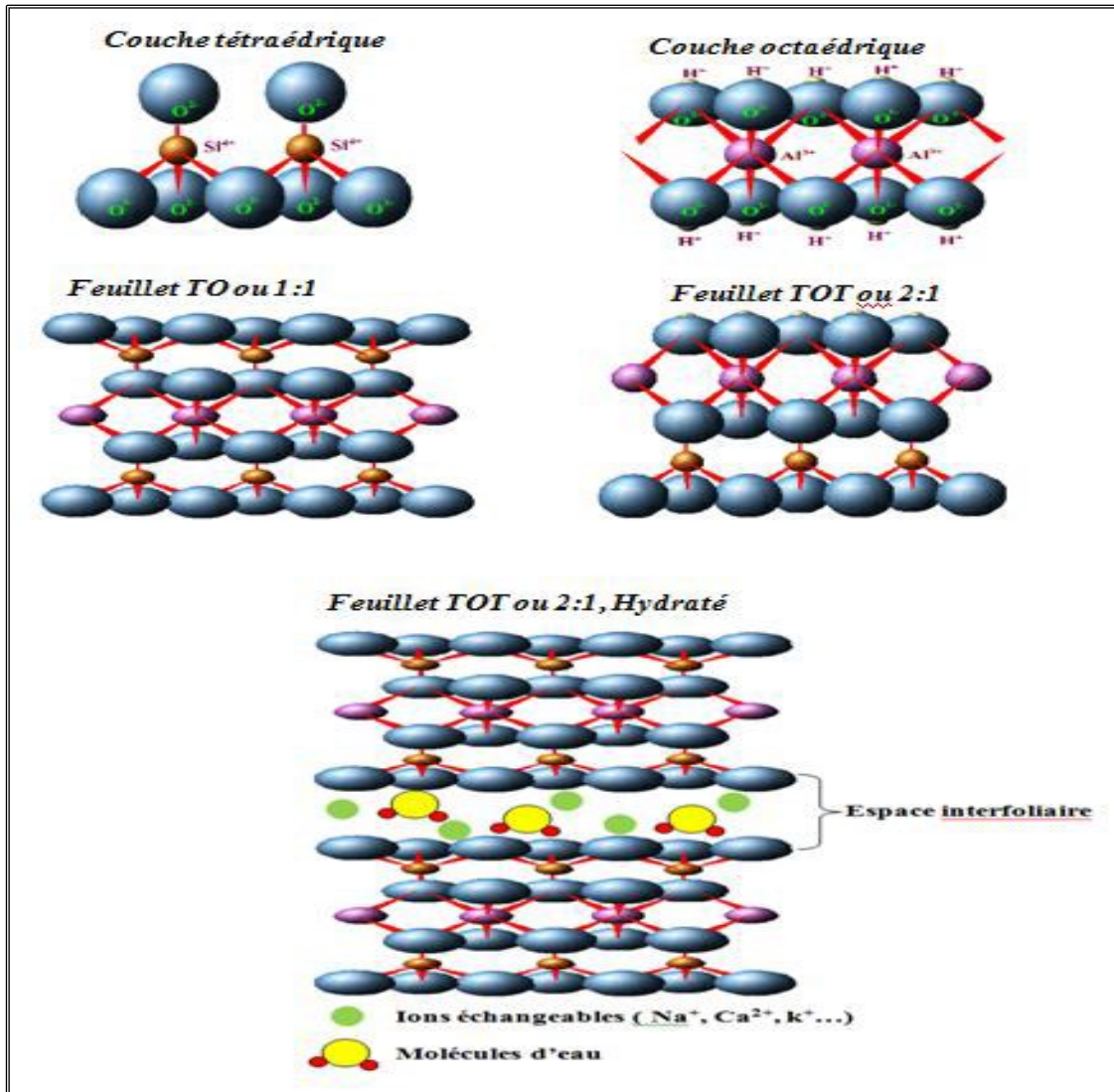


Figure III.6 : Représentation schématique de l'empilement des feuillets ^[20]

III.4.2 Classification des minéraux argileuse

Selon Dion P. (1998), Il existe différentes classification des argiles, La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes ^[21].

- **Minéraux de type 1 : 1 ou (T-O)**

Ils sont constitués d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. La distance inter feuillets est de l'ordre de $7\text{\AA}$. Les principaux représentants de cette famille sont les Kaolinites ($\text{Si}_2(\text{Al}_2)\text{O}_5(\text{OH})_4$) et Halloysites ^[22].

- **Minéraux de type 2 : 1 (ou T-O-T)**

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques de silice et d'une couche octaédrique alumineuse. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15Å° selon le contenu de l'inter feuillet. A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des vermiculites, et des micas (illites) ^[17].

- **Minéraux de type 2 : 1 : 1 (ou T-O-T-O)**

Le feuillet est constitué par l'alternance de feuillet T-O-T et de couche octaédrique inters foliaire. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14Å°. A ce type correspond : le groupe du chlorite ^[23].

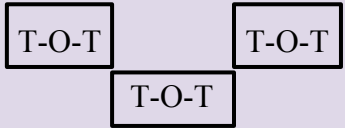
- **Argiles inter stratifiées** ^[24]

L'empilement de feuillets de même type n'est pas le seul mode d'empilement rencontré dans les formations naturelles : les minéraux argileux identifiés dans la nature résultent souvent de la superposition de feuillets de types différents. Trois types sont à distinguer :

- les minéraux à inter-stratification régulière où les feuillets, A et B alternent suivant une séquence régulière (par exemple ABABAB....).
- les minéraux à inter-stratification irrégulière où aucune loi ne régit l'alternance des feuillets ;
- les minéraux à inter-stratification avec ségrégation de paquets, pouvant eux-mêmes alterner avec des feuillets inter-stratifiés.

Tableau III.2 : Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces ^[25].

Groupe de minéraux argileux	Espèce Minérale	Structure
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T
Illites Vermiculites	Illite Vermiculite Muscovite	 H ₂ O ₂ cations

Micas	Biotite	
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O
Sepiolites Palygorskites	Sepiolite (écume de mer) Attapulgate	Minéraux en lattes 

III.5 L'argile Illite Kaolinite

III.5.1 L'Illite

III.5.1.1 Définition

L'illite est le nom d'un groupe de minéraux argileux non gonflants. Il est suffisamment répandue dans les assemblages de minéraux argileux du sol pour être prise en compte dans les critères taxonomiques du sol ^[26]. La minérale illite est généralement considéré comme un minéral de type mica di octaédrique et déficient en potassium. Dans cette définition, la carence en potassium découle de deux possibilités, celle qui affecte le site de charge inter couche dans le site tétraédrique ou di octaédrique ^[27].

III.5.1.2 Structure et composition

Ce type de philo silicate est 2:1. Les feuillets possèdent une charge globale négative, élevée qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeable : l'illite a une capacité d'échange cationique faible. Il n'y a pas d'hydratation des espaces inter foliaires ^[28, 29].

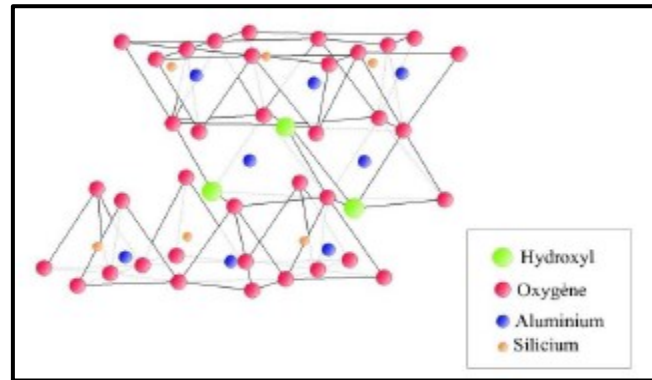


Figure III.7 : Représentation schématique de la structure de l'Illite ^[30]

III.5.2 Le Kaolinite

III.5.2.1 Définition

Ce minéral est presque omniprésent dans les assemblages d'argile du sol. Son importance relative est généralement liée aux précipitations ou à l'âge de modification. Plus il pleut, plus on trouve de kaolinite. Décrit les tendances à long terme de l'altération chimique et les types d'argiles que l'on trouve dans différentes conditions d'altération. Il existe une relation générale entre la fertilité du sol et la teneur en kaolinite, car la kaolinite a une capacité d'échange cationique importante, les cations utiles pouvant être rappelés et désorbés par les plantes. En outre, il est dépourvu de potassium et ne constitue pas un réservoir pour cet élément précieux. Ainsi, la kaolinite est souvent plus un obstacle à l'utilisation des sols agricoles qu'autre chose ^[31].

III.5.2.2 Structures et composition

kaolinite est un type de phyllosilicate, son feuillet est toujours neutre, di octaédrique et alumineux, de composition $(Si_2)(Al_2)O_5(OH)_4$ par demi-maille ^[32]. Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets ^[33].

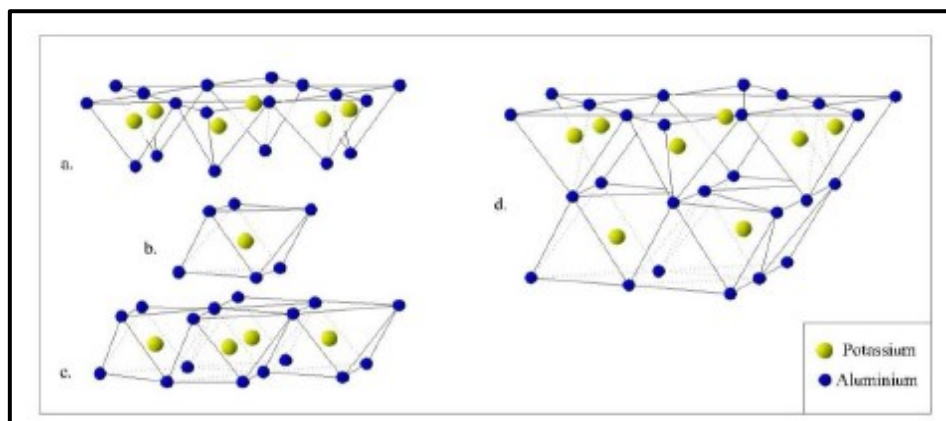


Figure III.8 : Représentation schématique de la Structure de kaolinite **a-** feuillet tétraédrique, **b-** octaèdre (les atomes coordonnés peuvent être Al, Fe, ou Mg) **c-** feuillet octaédrique **d-** modèle schématique de la couche de Kaolinite ^[30].

III.6. Propriétés des argiles minérales

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales : Leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption d'eau et leurs multiples possibilités d'échanges ioniques.

II.6.1 Propriétés colloïdales– charges de surface

Cette propriété est d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles ^[34]. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosolubles de charges opposées.

II.6.2 Gonflement

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance inter foliaire d'équilibre sous une pression donnée. La propriété de gonflement est due au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de présence de cations hydratables dans les galeries inter foliaires, des molécules d'eau peuvent pénétrer entre les feuillets ^[35].

II.6.3 Capacité d'échange cationique (CEC)

La propriété essentielle des argiles est de se disperser au contact de l'eau pour former des suspensions plus ou moins stables. Les cations inter foliaires sont en général échangeables par des cations organiques ou minéraux, se trouvant dans des solutions mises au contact du phyllosilicate ^[36] (Figure III.9), Cette phénomène dénommée (CEC).

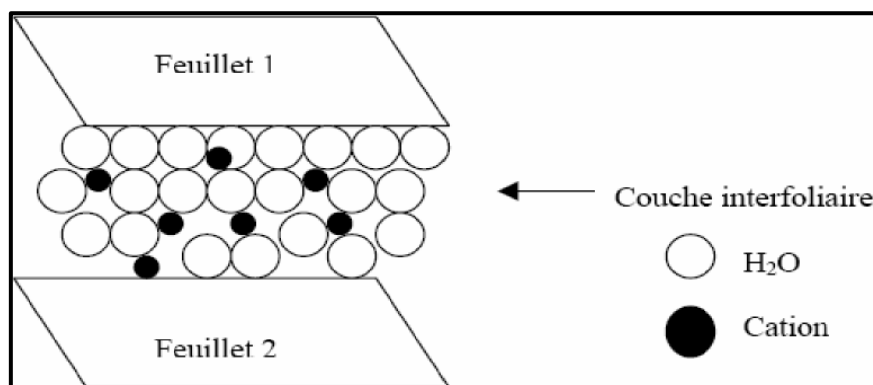


Figure III.9 : Représentation schématique de la couche inter foliaire dans le cas de cations inter foliaire hydratés.

La capacité d'échange cationique est la mesure de la capacité d'une argile à échanger des cations compensateurs. Elle dépend à la fois de la charge permanente et de la charge variable. Elle mesure, en effet, le nombre de cations échangeable monovalents et divalents (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+}) afin de compenser la charge électrique de 100 g d'argile calcinée, à pH 7. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq /100g) ^[37]. Il y a deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe ^[36].

Tableau III.3 : Valeurs de la capacité d'échange cationique des principales espèces minéralogiques ^[37].

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

Plusieurs méthodes ont été proposées consistent à remplacer les cations compensateurs contenus dans l'espace interfoliaire par d'autres éléments, puis de doser les concentrations résiduelles de ces derniers. Parmi les procédés utilisés pour la mesure de la CEC, on peut citer la méthode d'échange par le chlorure d'ammonium dosé par la méthode de Kjeldhal ^[38], la méthode au Co (II) ^[39]. Ou la méthode conductimétrie ^[40].

III.7 Rétention des polluants par les argiles ^[41]

L'étude du comportement des argiles dans le cadre de l'interaction argile / polluant est un sujet qui a suscité un grand intérêt depuis de nombreuses années. La rétention des polluants par la surface des solides correspond en général trois phénomènes possibles :

- **La précipitation** ; qui correspond à la formation d'une nouvelle phase solide grâce aux interactions entre les deux phases solide et liquide.
- **L'absorption** ; qui correspond à l'incorporation du contaminant à l'intérieur de la matrice solide.
- **L'adsorption** ; qui correspond à la fixation des molécules du contaminant sur la surface du solide.

III.8 Modification et activation de minéraux argileux

Les minéraux argileux trouvent une large gamme d'applications, dans divers domaines de technologie, en raison de leur abondance naturelle et de leur capacité à être chimiquement ou physiquement modifié ^[42]. Plusieurs méthodes ont été proposées de modifier les propriétés des minéraux argileux naturels, entre autres eux, la méthode d'activation acide efficace. Cette méthode est un processus en une étape et ne prend pas beaucoup de temps. Il consiste à traiter les minéraux argileux avec des minéraux (chlorhydrique, sulfurique, phosphorique et nitrique) ou organique (acétique, citrique, oxalique et acide lactique) dans certaines conditions ^[43]. Au cours du traitement acide, de nombreux changements se sont produits dans la structure en aluminosilicate en raison de la dissolution des ions structuraux et du réarrangement de la structure ^[44]. Le traitement acide a tout d'abord rendu la surface de l'acide minéral argileux, puis il a libéré des ions métalliques de l'argile réseau minéral conduisant à une augmentation de la surface externe de l'argile minérale et introduit une mésoporosité permanente. L'ampleur de ces changements dépendait de différents paramètres tels que l'origine géographique du minéral argileux, le type de l'acide utilisé, ses concentrations, température et durée de l'activation ^[45]. Ces argiles activées à l'acide ont trouvé de nombreuses applications dans les processus industriels tels que la décoloration de l'huile végétale dans l'industrie des huiles alimentaires ^[46] et comme adsorbants pour charges lourdes métaux et colorants ^[47]. La production d'argiles activées à l'acide a provoqué des problèmes dus à l'utilisation d'acides inorganiques en grande quantité.

Ces argiles activées par un acide sont généralement lavées jusqu'à ce qu'elles soient exemptes d'ions utilisés, créant ainsi un flux de déchets que son élimination introduirait

dépense supplémentaire. Pour résoudre ces problèmes, l'utilisation d'acides organiques a été proposé ^[48], ou l'utilisation de faibles concentrations d'acide sulfurique (% en masse) a été proposé. Dans ce cas, tout l'acide ajouté au minéral argileux lui est resté associé, et il n'a pas nécessitant des étapes de lavage et de filtration conséquente.

- [1] Ferhat, M.(2012). «Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculants minéral et biologique », *Thèse d'Université Mouloud Mammeri Tizi- Ouzo*, P140.
- [2] Al-Ghouti, M.A., Khraisheh, M.A.M. Allen, S.J., Ahmad, M.N.(2003). The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth, *J. Environ. Manage.* 69, 229–238.
- [3] Millot, G.,1963. « Géologie des argiles», édition Masson., Paris, chapitre 10 et 14.
- [4] Koffi, L.K. (2006). « Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium», *Thèse de doctorat de l'université de Limoges*.
- [5] Koulouchi,S.(2007).Etude expérimentale des mélanges sable-bentonite leur performance comme barrières de confinement dans CET » *Thèse de doctorat de l'université Mentouri de Constantine-Algérie*.
- [6] Pedro, F., 1994. Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol, Edition Masson, 522.
- [7] Michel, M., 2003. Annuaire des minéraux du Canada, 123.
- [8] Robert, E., White 2003.Soils for fine wines, Oxford University Press.
- [9] Caillère, S., Hénin, S., Rautureau, M.,1982. Strucutre et propriétés physico chimiques Minéralogie des argiles , 2 ème Edition, Masson., paris .
- [10] Millot,G.,1964. Géologie des argiles, Edition Masson, Paris. 56-90.
- [11]Fabries ,J., Weisbord,A.,1991. Détermination des minéraux des roches au microscope Polarisant , Edition Lamarre, 45, 289.
- [12] Bougdah,N (2007). Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite , Mémoire de Magister ,Université 20 août 55 ,skikda .
- [13] Caillère, S., Henin, S., Rautureau, M., 1963. «Minéralogie des argiles», 1ère édition, Masson, Paris.
- [14] Morel, R (1989) . « *Les sols cultivés* » Tech. Et Dec. Lavoisier, Paris.
- [15] Boudchicha, M.R .Etude de cristallisation et des prpriétés mécanique et diélectrique de céramiques préparés à partir de Kaolin-dolmite.
- [16] Luckham, P. F., and Rossi, S.(1999). *Adv. Colloid Interface Sci.* 82, 43-92.

- [17] Khenifi, A. (2002). Etude de la fixation d'un colorant industriel jaune supranol 4gl sur argile pontée au chrome, *thèse de magister*, université des sciences et de la technologie d'Oran.
- [18] Benguella, B. (2009). «Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution », *Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen-Algérie*.
- [19] Caillère, S.S., Hénin, M. Rautureau., 1982. Minéralogie des argiles. Edition Masson, Tome 1 et 2, 184.
- [20] Jean Aimé, M., (2013). Films composites amidon de manioc-kaolinite: Influence de la dispersion de l'argile et des interactions argile-amidon sur les propriétés des films, *Thèse de doctorat de l'Université de Lorraine*.
- [21] Dion, P., Alcover, J.F., Bergaya, F., Ortega, A., Lewelly, P.L. and Rouquerol, F. (1998). Kinetic study by controlled – transformation rate thermal analysis of the dihydroxylation of kaolinite. *Clay Minerals*, 33, 269-276.
- [22] Marty, N. (2006). « Modalisation couplée (transport-réaction) des interactions fluides argiles et de leurs effets en retour sur les propriétés physiques de barrière ouvrages en bentonite », *Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg*.
- [23] Azbar, N., Yonar, T., Kestioglu, K., (2004). *Chemosphere* 55, 35-43.
- [24] Brindley, G.W., Brown, G., 1980. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. *Mineral. Soc. Monogr*, 5.
- [25] Pedro, F. 1994. Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol, Edition Masson, 522.
- [26] Harris, W.G., Zelazny, L.W. (1985). Criteria assessment for micaceous and illitic classes in soil taxonomy., In: Kittrick JA (ed) Mineral classification of soils. Soil Science Society of America, Madison (Special Publication 16:147–160)
- [27] Alain, M., Bruce, V. 2004. Illit “Origins, Evaluation and Metamorphism”, 1st edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, p18.
- [28] Jozja, N. (2003). "étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité", *Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans*.
- [29] Mbodj, O., Ariguib, N.K., Ayadi, M.T., Magnin, A. (2004). "Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xanthan", *J. Colloid Interface Sci*, 273, 675-684.

- [30] Celso, G., Velho, J., Ramirez, C. (1998). Minerais industriais. Geologia, propriedades, tratamentos, aplicações, especificações, produções mercados. Ed. Univ. De Aveiro, 591.
- [31] Millot, G., 1964. Géologie des argiles. Masson and Cie, Paris. 499 pp.
- [32] Pédro, G. (1994). "Les minéraux argileux" dans "Pédologie (2-Constituants et propriétés du sol)", Edition Du chaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris, 47-64 .
- [33] Jozja, N. (2003) . "étude de matériaux argileux Albaniens. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité", *Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans* .
- [34] Gillot, E.J., (1984). Clay engineering geology. John Wiley et Sons, Inc .
- [35] Ceyda, B., (2005). Investigation of the factors affecting organic adsorption on some silicate mineral », *Journal of colloid and interface science* , 281-33-38.
- [36] Glaeser, R., (1953) . Complexes organo-argileux et rôle des actions échangeables, *thèse de doctorat d'état, Université, Paris VI* .
- [37] Adams, J.M and Evans, S., Determination of cation-exchange capacity (layer charge) of small quantities of clay minerals by nephelometry. Edward Davies chemical laboratories, university college of Wales, U.K. 24 April 1978.
- [38] Bergaoui, L., Lambert, J. F., Frank, R., Suquet, H., Robert J. L. (1995). Alpillared saponites Part 3 effect of parent clay layer charge on the intercalation-pillaring mechanism and structural properties, *J, Chem, Soc, Faraday. Trans*, 91, 2229- 2229.
- [39] Rhodes, C.N., Brown, D.R. (1994). Rapid determination of the cationic exchange capacity of clay using Co (II). *clay miner*, 29, 799-801.
- [40] Chiu, Y.C., Huang, L. N., Vang, C. M., Huang, J. F. (1990). Determination of cationic exchange capacity of clay minerals by potentiometric titration using divalent cationic electrodes, *J, Colloid. Surf*, 46, 327- 337.
- [41] Bentahar, Y. (2016). Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse . *Thèse pour obtenir le titre de Docteur en sciences de l'Université de Nice-Sophia Antipolis –UFR Sciences* .
- [42] Murray, H.H. (2006). Current industrial applications of clays. *Clay Sci.* 12 (Suppl. 2), 106–112.
- [43] Hussin, F., Aroua, M.K., Daud, W.M.A.W. (2011). Surface chemistry and activation of bleaching earth, a review. *Chem. Eng. J.* 170, 90–106.

- [44] Korichi, S., Elias, A., Mefti, A.(2009) . Characterization of smectite after acid activation with microwave irradiation. *Appl. Clay Sci.* 42, 432–438.
- [45] Noyan,H., Önal,M., Sarikaya, Y.(2007) . The effect of sulfuric acid activation on crystallinity, surface area, porosity, surface acidity and bleaching power of a bentonite. *Food Chem.* 105, 156–163.
- [46] Temuujin, J., Senna, M., Jadambaa, T., Burmaa, D., Erdenechimeg, Sh., MacKenzie, K.J.D.(2006) . Characterization and bleaching properties of acid-leached montmorillonite.*J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81, 688–693.
- [47] Eren, E., Afsin, B.(2008). An investigation of Cu(II) adsorption by raw and acid activated bentonite, a combined potentiometric, thermodynamic, XRD, IR, DTA study. *J. Hazard. Mater.* 151, 682–691.
- [48] Khan, A.A., Javed Naqvi, S.H., Kazmi, M.A., Ashraf, Z.(2015) . Surface activation of fuller's earth (bentonite clay) using organic acids. *Sci. Int. (Lahore)* 27, 329–332.

Partie expérimentale

Chapitre IV

Expérimentation

Dans ce chapitre, on présente les techniques ainsi que les protocoles et les appareillages utilisés pour purification, activation et caractérisation de notre argile minérale locale.

On décrit en premier lieu, les protocoles expérimentaux utilisés pour la préparation et caractérisation de l'argile en question. En deuxième lieu, on étudie l'influence des principaux paramètres physico-chimiques optimisés tels que le temps de contact, la masse de l'adsorbant, la température, la concentration initiale de colorant et le pH de la solution.

IV.1 Présentation la zone d'échantillon étudié

IV.1.1 Situation géographique et astronomie du Wilaya EL OUED

La wilaya d'El Oued est située dans le désert du nord-est entre (32° et 34°) degrés de latitude nord de l'équateur et entre deux lignes de la longitude de (6° - 8°). Elle est bordée au nord par les wilayas de (Tebessa, Khenchla, Biskra et le sud par la wilaya d'Ouargla et l'ouest par les wilayas de (Biskra, Djelfa et Ouargla) et de l'est par la frontière tunisienne.

Elle a émergé de la division administrative de 1984, est l'un des wilayas du Sud algérien elle occupe une zone une superficie de 44.585km et avec une population de 652210 habitants (Statistiques de l'année 2006). La densité de population est estimée à 15 habitants/km². Elle est divisée en 12 départements administratifs et 30 municipalités divisées en deux régions naturelles :

- ✚ la province de « Oued Righ » est située sur un terrain plat et comprend deux départements est Djamaa et Mghaier.
- ✚ la province de « Oued Souf » : cette région est située au milieu de la grande course orientale et elle comprend 10 cercles ^[1].



Figure VI.1 : Situation géographique de la wilaya d'El Oued

IV.1.2 Zone d'échantillon d'argile étudié

L'argile a été prélevée de la région de « Sidi Rashed » de la municipalité de « Sidi Omran » : *Djamaa* – El Oued comme montré la figue VI.2.

L'analyse granulométrique ^[2] a montré que le sol de région d'El oued contient 42% d'argiles minérales, le reste c'est du limon et du sable.



Figure IV.2 : Zone de prélèvement de l'argile

V.2 Préparation et caractérisation l'adsorbant étudiée

IV.2.1 Purification et séparation d'argile étudiée

Pour obtenir les argiles minérales ayant un diamètre de 2µm nous avons appliqué une méthode approuvée par la conférence internationale des sciences de la terre, qui dépend dans sa base théorique sur loi de Stokes ^[3]. La base scientifique de cette méthode consiste à estimer le changement de concentration du mélange à une profondeur constante dans le temps en estimant le temps requis pour la chute d'un granule dans le mélange à une profondeur utilisant la loi de Stokes.

$$t = \frac{L}{36000} * r^2$$

Cette équation nous permet de calculer, selon les dimensions de récipient, le temps nécessaire à compter pour n'atteindre que l'argile ayant la taille inférieure ou égale à 2µm. D'après la référence (3), le temps nécessaire était sept heures et quarante-trois minutes (7h43min).

(t) : temps requis pour chute le granule (s) ;

(L) : Profondeur de la chute granulaire de la surface (cm) ;

(r) : rayon granulaire (cm).

➤ Verreries et produits utilisée

Tableau IV.1 : Verreries et produits utilisés

Matériels utilisés	Appareillages	Produits chimiques
▪ Cartouches filtrantes en polypropylène code (A4260270P) (φ 5µm) ▪ Tamis (φ 2µm) ▪ Eprouvette graduée 1l ▪ Pipette graduée 10ml ▪ Bêchers 250 et 500ml	Balance analytique plaque chauffante Centrifugeuse Etuve Plaque d'agitation	Solution HCl (1M) (P 37%) Eau oxygénée (H ₂ O ₂ 6%) Solution Hexamétaphosphate de sodium AgNO ₃ BaCl ₂ H ₂ SO ₄ NaOH

▪ Barreau magnétique ▪ Tube à essais		Eau distillée
---	--	---------------

➤ Protocole expérimentale

La méthode de purification est réalisée en deux étapes ^[2] :

✚ étape de filtration initiale

Le but de cette étape est l'élimination des grosses particules solides dont leur diamètre supérieur 5µm. Cette phase se déroule en plusieurs étapes :

- ❖ On mélange une quantité d'argile avec un volume d'eau puis on passe le mélange sur des cartouches filtrantes de diamètre de 5µm.
- ❖ On laisse le mélange obtenu reposer pendant un certain temps, puis on sèche l'argile obtenue dans l'étuve à 105°C.

✚ étape de filtration secondaire

Cette étape séparée en deux phases :

❖ Traitement chimique

Le but de cette opération est élimination des composés tels que les carbonates, les matières organiques, les oxydes et hydroxydes de métaux .car ces derniers cimentent en générale les particules d'argile entre elles. Le traitement chimique se fait comme suit :

- ❖ Nous pesons 20g d'argile séchée et traitons de cette quantité par un volume 60 ml d'eau oxygénée (6%) avec l'agitation pendant 10 minute.
- ❖ Chauffer le mélange obtenu sur une plaque chauffante à 80°C pendant 15 minutes jusqu'à le dégagement de dioxyde de carbone résultant de l'oxydation de la matière organique
- ❖ On attaque l'argile par un volume 25ml de solution d'acide chlorhydrique HCl (1M) pour la destruction des carbonates et fait diluer par la suite le mélange par de l'eau distillée jusqu'à 250 ml et agiter le mélange pour plus d'une heure.
- ❖ Afin d'assurer l'absence de chlorure dans l'argile, on test l'eau de lavage par une solution diluée de nitrate d'argent AgNO₃.

❖ La sédimentation

- On ajoute 500ml de l'eau distillée au mélange avec 8ml de solution de Hexamétaphosphate de sodium et agiter pendant 10 minutes.
- Ajouter de l'eau distillée au mélange jusqu'à 1L dans une éprouvette graduée et laisser le mélange sans agitation. Après une période de 7 h.43 minutes exactement :
- On retire par une pipette à une profondeur de 10cm le mélange puis on le passe sur le tamis de $2\mu\text{m}$ de diamètre.
- En utilisant la centrifugeuse, on lave l'argile plusieurs fois avec de l'eau distillée à 4500 tr / min pendant 10 minutes, puis on sèche l'argile obtenue dans l'étuve à 105°C .

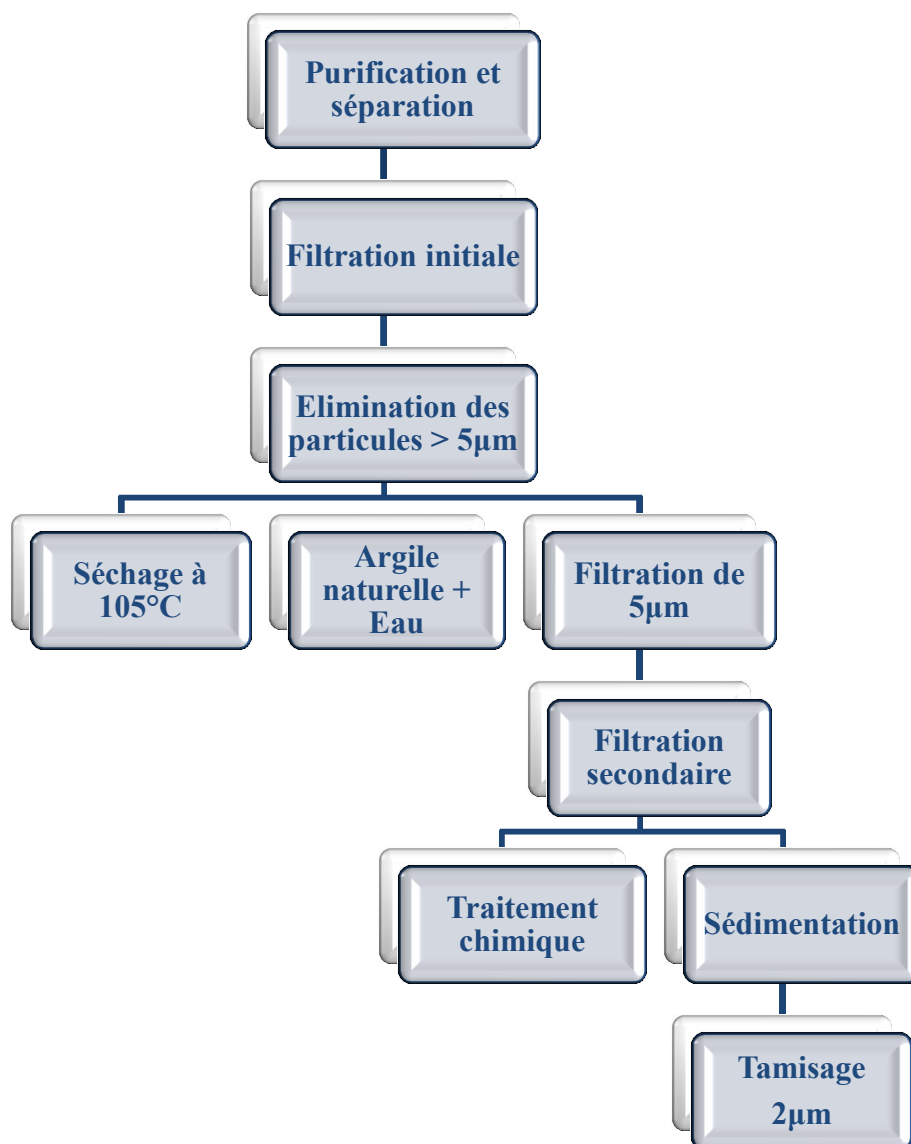


Figure IV.3 : Organigramme de la purification de l'argile brute

IV.3 Modification et activation d'argile naturelle

L'activation acide est un processus simple permettant d'améliorer les capacités d'adsorption des argiles [4]. Plusieurs chercheurs ont prouvé que l'argile minérale locale pouvait être un adsorbant prometteur pour éliminer les polluants organiques de l'eau [2] tel que les colorants. Pour améliorer les capacités d'adsorption, l'argile de EL oued a été activée par deux types d'acides (non-organiques) : l'acide sulfurique H_2SO_4 et l'acide chlorhydrique HCl , aussi activée par l'hydroxyde de sodium $NaOH$.

➤ Protocole expérimentale d'activation

1- Activation acide

- Dans une fiole de 25ml, on prend 2.5g de l'argile purifiée (non-activée) dans 0.14 ml de solution H_2SO_4 de concentration (0.1N) et on complète le volume jusqu'au trait par de l'eau distillée.
- Le mélange a été agité à 360 tr/min pendant 1h.
- La réaction a été arrêtée avec l'addition brusque d'une grande quantité d'eau distillée.
- Le mélange obtenu a été ensuite lavé avec de l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à obtenir un test négatif par $BaCl_2$ ($AgNO_3$), c.-à-d. absence de sulfates (chlorures) avec le $BaCl_2$ ($AgNO_3$).
- L'échantillon final est centrifugé à 3900 tr/min pendant 5 minutes.
- La quantité finale obtenue est séchée dans l'étuve à $80^\circ C$.

2- Activation acide par chauffage

On suit ici le même protocole décrit précédemment, seulement on fait le chauffage de la solution contenant de l'argile.



Figure IV.4 : Mécanisme d'activation par acide et thermique

3- Activation par hydroxyde de sodium

L'activation est effectuée avec de l'hydroxyde de sodium selon les mêmes étapes et facteurs d'activation que ceux mentionnés ci-dessus.

- Le seul paramètre qui se change est la concentration (0.1N ; 0.5N)
- La réaction est arrêtée avec l'addition d'une grande quantité d'eau distillée
- La solution est ensuite centrifugée à 3900 tr/min pendant 5 minutes.
- Lavage consécutif avec de l'eau distillée jusqu'à avoir un pH neutre
- L'échantillon final est centrifugé à 3900 tr/min pendant 5 minutes.
- La quantité finale obtenue est séchée dans l'étuve à 80°C.



Figure IV.5 Organigramme du l'activation par hydroxyde de sodium

IV.4 Méthode caractérisation d'argile étudiée

Spectroscopie *Infra Rouge* à transformer de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de divers groupes fonctionnels. Dans cette étude, les analyses Infrarouge ont été réalisées sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) de marque (Agiles technologies Cry 630 FTIR). Piloté par un micro-ordinateur ; les spectres infra rouges se situent dans la partie comprise entre 650 et 4000 cm^{-1} .

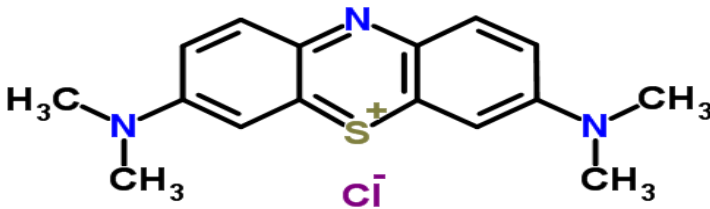
L'étude se fait sur un échantillon broyé, puis mélangé à du bromure de potassium (KBr) sous forme de pastille ^[5].

IV.5 L'adsorption de Bleu de méthylène

Afin déterminer les valeurs optimales des facteurs qui affectent le matériau d'adsorption lors de l'élimination des contaminants d'eau tels que les colorants (adsorbats), ont été utilisés les verreries, produits et matériaux d'adsorption suivants :

- ❖ **Adsorbat** : L'adsorbat utilisés dans notre étude est le colorant de bleu méthylène est un colorant cationique d'indice CI 52015. L'ensemble des propriétés de ce colorant est récapitulé dans le tableau (IV.3).

Tableau IV.3 : Caractéristiques physico -chimiques du Bleu méthylène

Nom Usuel	Bleu méthylène
Structure chimique	
Masse molaire	319.85 mol. g ⁻¹

Formule brute	C₁₆ H₁₈ N₃ S Cl
Solubilité dans l'eau	Elevée « 40 g·L⁻¹ à 20 °C »
Utilité	Désinfectant et colorant en bactériologie Textile

Plus de propriétés physicochimiques et toxicologiques sont présentées dans l'annexe I.

➤ **Le choix de colorant du bleu méthylène répond aux critères suivants**

- ✓ Solubilité élevée dans l'eau ;
- ✓ Tension de vapeur faible ;
- ✓ Analyse par spectrophotomètre UV- visible ;
- ✓ Colorant cationique

Adsorbant : L'adsorbant utilisé dans notre étude est l'argile minérale locale qui est un adsorbant naturel à l'état purifiée (taille des particules < 2µm). Les caractérisations physico-chimique et les compositions chimique de ce matériau argileux sont porte dans les tableaux IV.4 et IV.5. Ces données sont fournies par plusieurs techniques analytiques (DRX, IRTF, EDS, MEB et CEC) ont été appliqués par *Atia et al.* ^[2].

Les résultats qui ont été obtenues, ont montré que l'argile étudié est du type Illite-kaolinite, où il consiste principalement d'illite, avec présence très peu de quartz.

Tableaux IV.4 : Les caractérisations physico-chimiques d'adsorbant étudié

Capacité Exchange Cationique CEC (mmol/100g)		20.416
Surface BET (m²/g)		110.7064
pH		8.2
Composition (%)	Illite	62.0
	Kaolinite	27.0
	Quartez	11.1

Tableau IV.5 : Composition chimique massique moyenne du matériau argileux

Composé chimique	Si	O	Al	Fe	Mg	K	Ca	N	P	Na	C
Pourcentage (%)	15.3	52.4	8.9	5.9	1.8	1.6	1.2	6.4	0.6	0.9	4.9

**Figure IV.6 : Argile naturelle de 2μm**

IV.5.1. Préparation de solution étalonnée

➤ Préparation de solution mère

Toutes les solutions sont préparées à partir d'une solution mère de BM de 500 mg/L et les concentrations à étudier sont préparées par la loi de dilution connue $C_1V_1 = C_2V_2$.

➤ Méthode de dosage par spectroscopie UV-Visible

Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre UV-Visible à mono faisceaux de marque SP-UV 300 SRB. Les échantillons sont analysés à la longueur d'onde maximale $\lambda_{\max}$ correspondant au maximum d'absorption du colorant. Le $\lambda_{\max}$ est déterminée après balayage des longueurs d'ondes comprises entre 500 et 700nm sur un échantillon de solution du colorant.

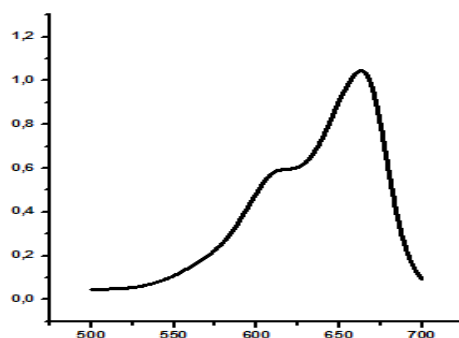


Figure IV.7 : Spectre d'absorbance de λ_{max} [Original]

➤ **Étalonnage de solution**

À partir de la solution mère du colorant textile (Bleu de méthylène) 500mg /l, nous avons préparé une série de solutions de concentrations par dilutions successives, ont été choisies dans le domaine allant de variant de 10à 120mg/ml.

Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-Visible les densités optique (DO) en fonction des concentrations des solutions aqueuse de bleu méthylène.

Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant la densité optique en fonction de la concentration. Dans tous les cas, nous obtenons des droites avec des coefficients de corrélation proches de 0.99. Ces courbes serviront à la détermination de la concentration de la solution après adsorption par l'application de la loi de Beer-Lambert.



Figure IV.8 : Solutions diluées de BM pour tracer la courbe d'étalonnage

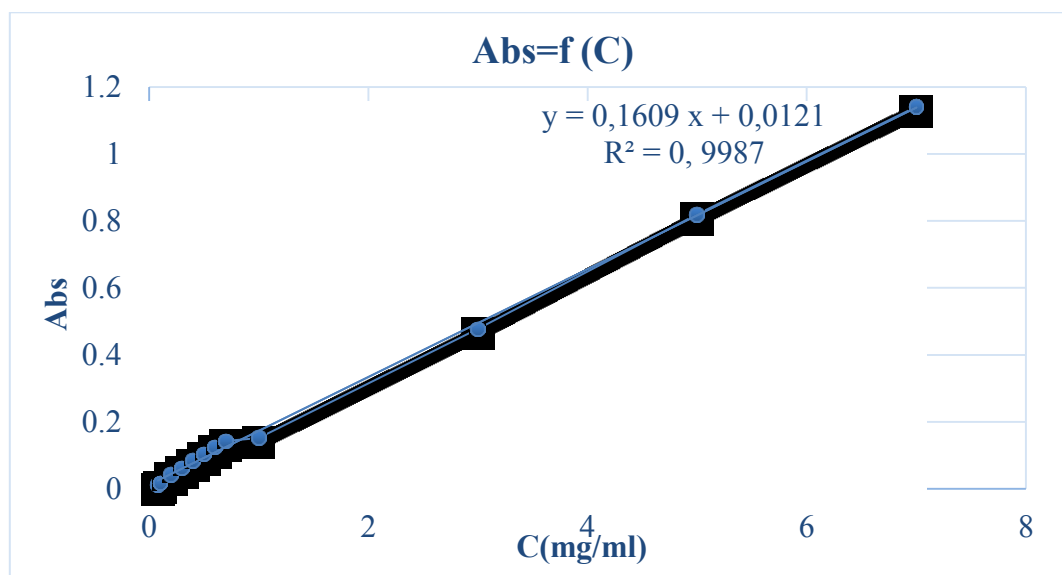


Figure IV.9 : Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène à $\lambda_{max} = 665nm$ [Original]

La concentration résiduelle du bleu de méthylène est également déterminée à partir de l'absorbance sur un spectrophotomètre UV -Visible à $\lambda = 665 nm$.



Figure IV.10 : Spectrophotomètre UV- visible SP-UV 300 SRB

IV.5.2. Optimisation de l'adsorption du colorant sur l'argile purifiée naturelle

IV.5.2.1 Les expériences d'adsorption

Les expériences d'adsorption ont été effectuées en batch à différentes valeurs initiales de la concentration en colorant, le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant, la masse de l'argile naturelle utilisé, la température et le pH.

Les expériences de l'adsorption ont été exécutées en introduisant une quantité précisément pesée d'adsorbant dans volume de 100 ml de solution pure du colorant bleu méthylène à concentration voulue. La solution colorée a été séparée de l'adsorbant par centrifugation à 3000 rpm pendant 5 min.



Figure IV.11 : Centrifugeuse Sinal TD4A

L'absorbance de la solution du surnageant a été mesurée en utilisant un spectromètre (UV-visible) à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale de l'échantillon ($\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$). La concentration en colorant résiduel dans le mélange de réaction a été calculée à l'aide de la courbe de étalonnage dont l'équation est donnée par :

$$Ce = (A_{665} - 0.0121)/0.1609 \quad (\text{IV.2})$$

Où : A_{665} est l'absorbance de l'échantillon à la longueur d'onde 665 nm.

La capacité d'adsorption du colorant bleu de méthylène a été calculée en utilisant la formule suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) * \frac{v}{m} \quad (\text{IV.3})$$

où :

- + q_e : La quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;
- + C_0 : La concentration initiale en colorant (mg/l) ;
- + C_e : La concentration en colorant dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l) ;
- + V : Le volume de la solution (ml) ;
- + m : La quantité de l'adsorbant en solution (g).

Ou encore par la détermination du taux d'élimination du colorant MB, noté R et exprimé en Pourcentage (%), il est défini par :

$$R(\%) = (C_0 - C_e) * \frac{100}{C_0} \quad (\text{IV.4})$$

où :

- + C_0 : Concentration initiale du colorant (mg/l) ;
- + C_e : Concentration du colorant à l'instant t (mg/l).

IV.5.2.2 Protocoles expérimentaux

IV.5.2.2.1 L'influence de la concentration initiale en colorant

Cette étude est menée afin de déterminer les quantités de BM fixées par l'adsorbant depuis sa mise en contact jusqu'à l'équilibre dynamique.

On a réalisé cette expérience pour des teneurs initiales en BM variant de 10 à 120 mg/ml, puisque toutes les conditions opératoires sont conservées constantes.

- On introduit dans béchers 100 mg d'adsorbant à 100 ml de solution de colorant ayant des concentrations prédéterminées dans pH la solution et température ambiante.

- Le contenu des bécher était agité par Plaque d'agitation à 360 tr/min pendant 1 heure.
- La concentration de colorant dans le surnageant a été déterminée par spectrophotomètre UV-visible.

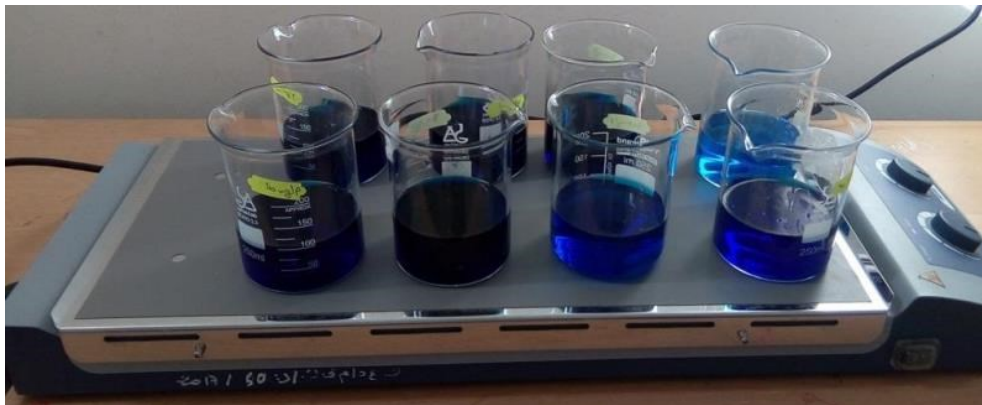


Figure IV.12 : Différentes concentrations initiales de MB pendant l'agitation

IV.5.2.2.2 L'influence du temps de contact :

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permettant d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention pour déterminer la modélisation de la cinétique d'adsorption.

Dans cette étude ont été utilisés la concentration optimale de l'adsorbat (bleu méthylène) prédéfini. Une série d'expérience a été réalisée à l'intervalle de différents temps et bien définis (10, 20, 30 et 45 minutes).

❖ Les conditions de cette expérience sont comme suit :

- Vitesse d'agitation : 360tr/min.
- Volume de la solution de colorant : 100ml.
- Masse de l'adsorbant : 100 mg.
- Température de solution 16°C.
- pH de la solution du colorant : 7.4.

IV.5.2.2.3 L'influence de la masse d'adsorbant :

L'influence de la masse d'adsorbant sur la quantité adsorbée est réalisée suivant un même protocole expérimental. Dans des béchers disposé sur un agitateur magnétique, ont été introduit masses variables d'adsorbant variant de 10 à 120 mg.



Figure IV.13 : Prélèvements effectués après centrifugation

I.5.2.2.4 L'influence du pH

Pour étudier l'influence de pH sur l'adsorption bleu méthylène, et pour déterminer le pH meilleur a été réalisée les valeurs de pH suivante : (3.05, 6, 7.2, 9), en ajustant le pH initial des solutions des colorants en utilisant les solutions de Na OH et HCl (1 N).



Figure IV.14 : Détermination des valeurs pH par pH -mètre type AcroLab 7160

IV.5.2.2.5 L'influence de la température

L'influence de la température a été étudiée en utilisant un plaque chauffant et le thermomètre permettant de déterminer la température à la valeur désirée (14, 25, 35, 55 °C). L'expérience a été réalisée en ajoutant la masse d'argile optimisée dans le volume (100ml) de solution de colorant à leur concentration optimale prédéterminée, le mélange est agité à 360 tr/min au cours du temps d'équilibre optimale.



Figure IV.15 : Elimination de BM pendant le chauffage

Pour montrer l'influence de la température sur l'adsorption du colorant, il faut étudier les paramètres thermodynamiques de l'adsorption.

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique^[6]. Qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

L'influence de la température sur l'adsorption du colorant BM par l'argile a été déterminée à partir de $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température absolue. Les paramètres thermodynamiques ; la chaleur d'adsorption (ΔH) et l'entropie (ΔS) d'adsorption sont déterminées graphiquement.

Le tracé de $\ln k_d = f(1/T)$ donne une droite dont la pente permet de calculer l'enthalpie standard (ΔH°), et l'entropie standard (ΔS°) est obtenue à partir de l'axe des ordonnées. Ces

Deux derniers permettent de calculer l'enthalpie libre d'adsorption (ΔG°) à différentes températures en utilisant les équations suivantes :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{IV.4})$$

Avec :

ΔH : Variation d'enthalpie (Joule /mole)

ΔS : Variation d'entropie (Joule /mole .K⁻¹)

ΔG : Variation d'enthalpie libre (Joule /mole. K⁻¹)

La variation de l'enthalpie libre peut aussi s'exprimer en fonction de la constante Kd

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Kd \quad (\text{IV.5})$$

Kd : La constante du coefficient de distribution qui égale à :

$$Kd = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{IV.6})$$

qe : Quantité du colorant adsorbée à l'équilibre par unité de masse (mg/g).

A l'équilibre $\Delta G = 0$ donc

$$\Delta G^\circ = -RT \ln Kd \quad (\text{IV.7})$$

D'autre part :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{IV.8})$$

Par conséquent :

$$\ln Kd = \Delta S^\circ / R - \Delta H^\circ / RT \quad (\text{IV.9})$$

T : Température absolue (K)

R : Constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mole K)

[1] Division administrative Algerian en 1984.

[2] Jamel ,A., Bebbba Ahmed, A., Haddad , L.(2018).”Elimination of organic pollutants from urban waste wastewater by illite-kaolinite local clay from South-East of Algeria, *J, Ciência e Técnica ,Vitivinícola*, vol. 33,n° 7.

[3] **Abdel-** Fattah ,K ,M, Mechanical Analysis .Soil Science and Plant nutrition [en ligne]. 2013,Disponible sur : [http:Soil-info.blogspot.com](http://Soil-info.blogspot.com).

[4] Faur-Brasquet, C., Reddad, Z., Kadirvelu, K., Le Cloirec, P.(2002), Modelling the adsorption of metal ions (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+}) onto ACCs using surface complexation models. *Appl. Surf. Sci.* 196, 356-365.

[5] Abdelfattah, A., Gannouni, H., Mohammad, K., Mohammed, A., Abubakr, M. Elkhaleefa., and Abdelaziz, G.(2018) .Effect of Structure and Chemical Activation on the Adsorption Properties of Green Clay Minerals for the Removal of Cationic Dye. *J. Applied sciences*.n°8, 2302.

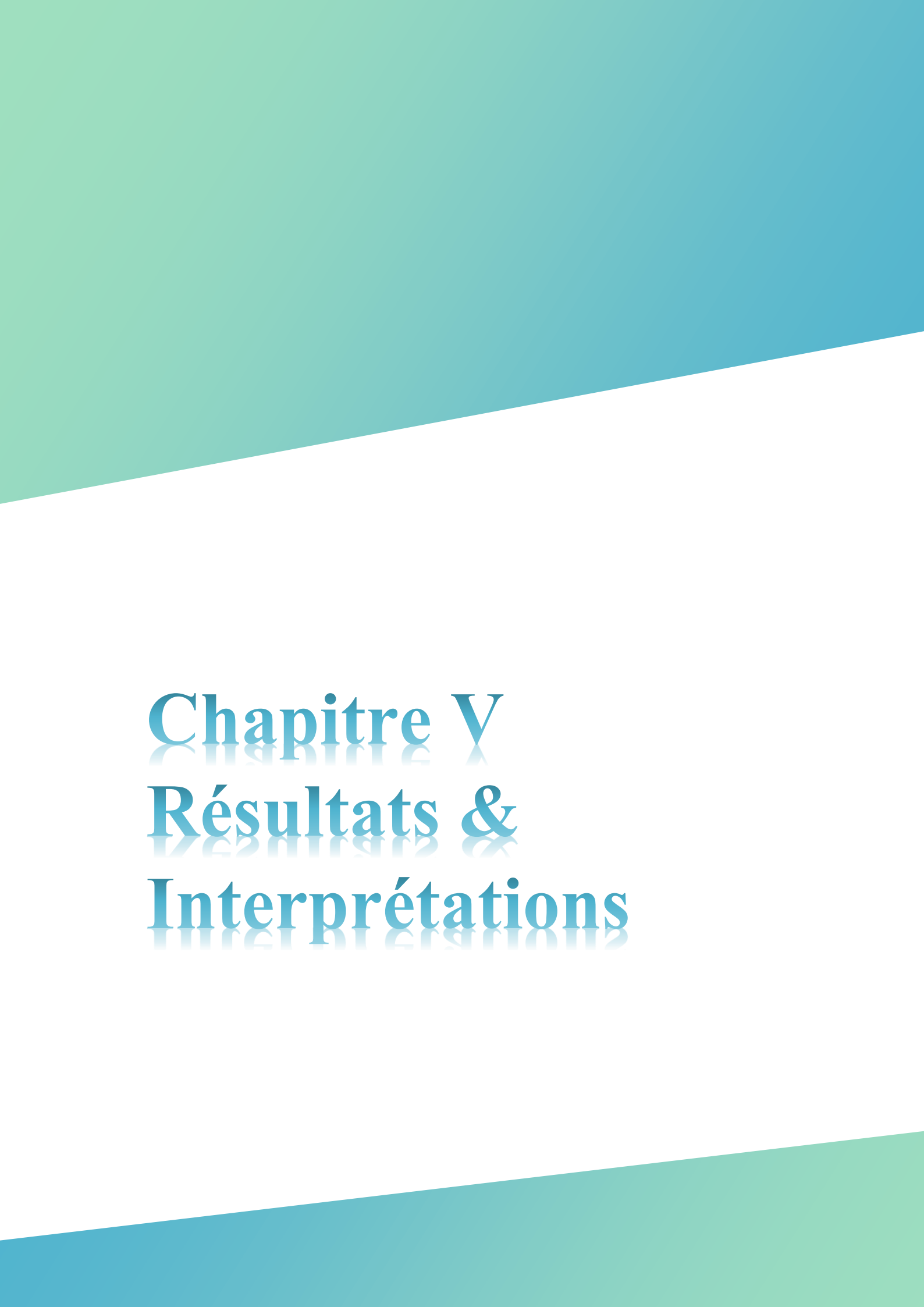
[6] Fethi, K.,Yan, L., Al-Faze, R., Awadh, A. (2015). Effect of acid activation of Saudi local clay mineral on removal properties of basic blue 41 from an aqueous solution. *J. Applied Clay Science*. 116-117, 23-30.

[7] Ingunda, S., Polina, S., Maris, R., Andris, C. (2015). Chemically and Thermally Activated Illite Clay from Latvia. *J. Material Science and Applied Chemistry*.10, 1515/msac-2015-0005.

[8] Hùlya, N., Msùerref, O., Yùksel, S. (2007). The effect of sulphuric acid activation on the crystallinity area, porosity, surface acidity, and bleaching power of a bentonite, surface. *J. science direct. Food Chemistry*. 105, 156 –163.

[9] Solomon, G., Fryhle, C. (2000). Chimie organique, Dépôt légal- Bibliothèque nationale du Québec.

[10] Asmaa Bennani, K., Badia, M., Hachkar, M., Bakasse, M., Yaacoubi, A. (2010) Revue des sciences de l’eau, *Journal of Water Science*, vol. 23, n° 4, p. 375-388.



Chapitre V

Résultats & Interprétations

Ce présent chapitre est réservé à l'exposition et la discussion des résultats relatifs à l'optimisation des conditions d'adsorption à savoir, la masse de l'argile, la vitesse d'agitation, le temps de contact entre l'argile et le BM, le pH de la solution et la température de cette dernière. Les résultats concernent également la cinétique d'adsorption, la thermodynamique et l'activation de l'argile afin d'améliorer sa capacité adsorptive.

V.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Les atomes dans cristaux sont en permanence soumis à des mouvements de vibration entraînant des élongation et des déformation de leur liaisons chimiques. Si la matière est soumise à une radiation infrarouge, on observe une adsorption d'énergie chaque fois qu'il y a résonance entre la fréquence de l'onde incident et de l'un de mouvement de vibration possible des atome de cette matière. Les argiles contiennent beaucoup d'impuretés, qui donnent naissance à des défauts et des mailles élémentaires complexes. Par conséquent on n'étudie chez les matériaux argileux naturels que les groupements fonctionnels capables de donner des bandes d'absorptions faciles à interpréter. Les spectres de nos échantillons a été réalisée entre 650-4000 cm^{-1} . Les spectres de nos échantillons sont présentés sur la figure (V.1)

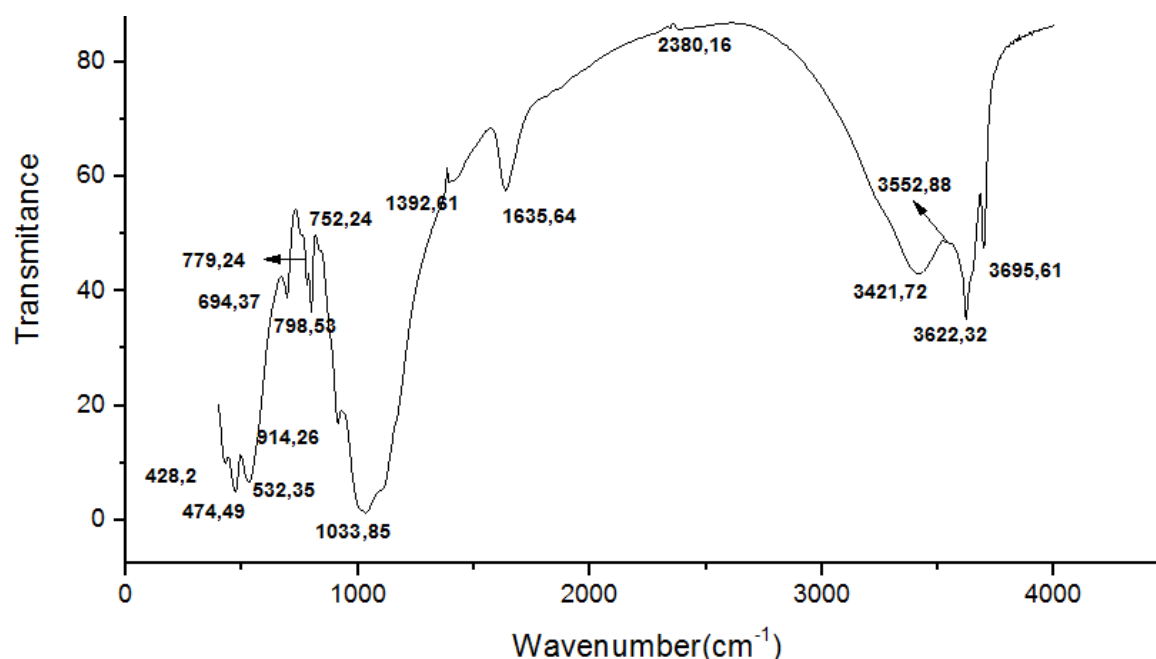


Figure V.1 : Spectre Infrarouge de l'argile étudiée

La caractérisation de l'argile par spectroscopie infrarouge a confirmé la présence de tous les pics caractéristiques de l'illite et de kaolinite qui sont confirmés par la caractérisation de DRX faite par Atia et al. L'argile étudiée contient de grandes quantités de l'illite qui est confirmé par les bandes d'absorbances suivantes : 428.20, 474.49, 552.24, 714.26, 1033.85, 1392.61, 3622.32 et 3695.61 cm^{-1} . La présence de kaolinite est confirmée par : 532.35, 798.53, 1033.85 et 1635.64 cm^{-1} . Les bandes de 532.35 et 779.24 cm^{-1} confirment l'existence de petites quantités de quartz. Le tableau ci-dessous regroupe les principales bandes d'absorbance par IR.

V.2 Etude de l'influence des paramètres d'adsorption de bleu méthylène sur l'argile naturelle

V.2.1 Effet de la concentration initiale en colorant MB sur la capacité d'adsorption :

La concentration initiale de colorant joue un rôle important dans la détermination de la capacité d'adsorption d'un adsorbant.

L'effet de la concentration initiale de colorant sur le présent procédé d'adsorption ont été évalués en faisant varier les concentrations initiale de MB dans l'intervalle de 20 à 120 mg /ml. Nous avons suivi le protocole expérimental en présenté dans (Chap. IV).

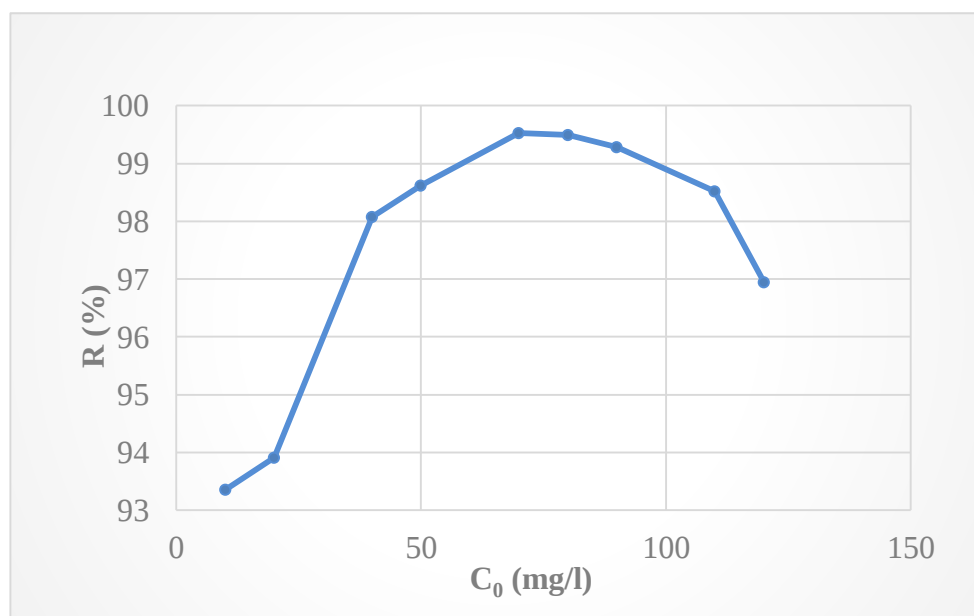


Figure V.2 : Taux d'élimination du BM en fonction de concentration initiale

La courbe ci-dessus représente le changement de rétention du BM au terme de rendement en fonction de la concentration initiale du BM. D'après la figure, la courbe peut être divisée en trois zones principales. L'augmentation de rendement d'élimination dans la première zone est due à l'augmentation de la concentration initiale du colorant tout en existence des sites d'adsorption disponibles^[1,2]. Le rendement a eu sa valeur maximale à 70 mg/l, avec une valeur de 99%, c'est la zone intermédiaire ou elle représente le point de saturation^[3,4], c.-à-d. que tous les sites sont adsorbés. La diminution de rendement au-delà de 70 mg/l est due à l'augmentation des molécules du BM avec la non-disponibilité des locaux d'adsorption^[5].

V.2.2 Effet de Le temps de contact sur la capacité d'adsorption

Cette étude a pour objectif principal la détermination de la durée nécessaire afin d'obtenir l'équilibre d'adsorption de BM sur l'argile. Les différents résultats obtenus sont consignés dans les tableaux (II.2), annexe (II) et représentés la figure (V.3).

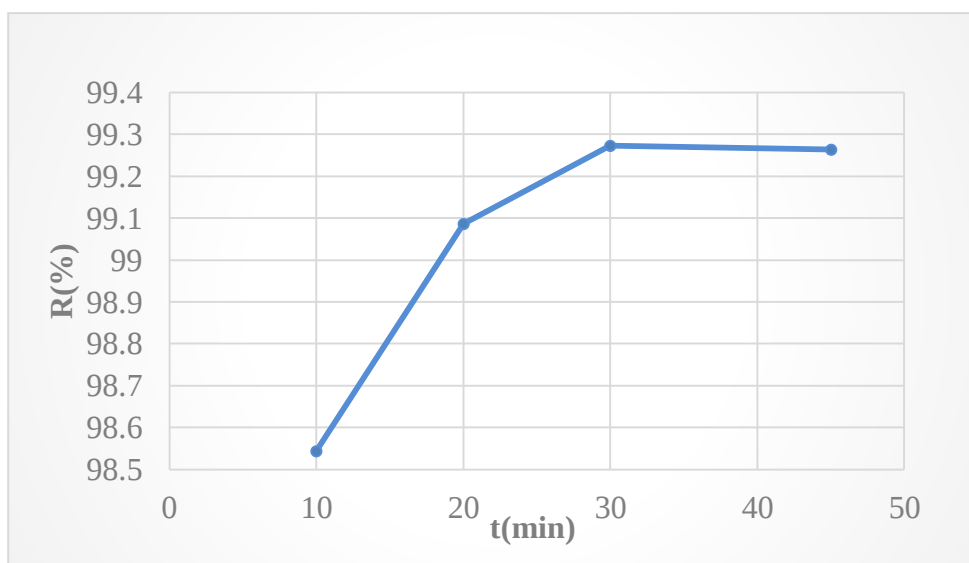


Figure V.3 : Taux d'élimination du BM en fonction de temps de contact

La courbe précédente représente la cinétique de rendement de l'enlèvement du BM. Il est clair qu'il y a une évolution dans la rétention du BM au fur et à mesure l'augmentation de temps de contact (entre argile et BM). À 10 et à 20 minutes, il semble que le temps n'était pas suffisant pour achever le maximum de rendement, avec une moyenne agitation les molécules libres du BM ont besoin du temps pour s'adsorber sur l'argile^[6], et plus le temps de contact augmente le rendement augmente également^[7,8,2] jusqu'à un temps de 30 minutes où l'adsorption a atteint son rendement maximal avec une valeur de 99%. Après ce temps-là, il était inutile d'aller plus loin

car la cinétique nous a donné l'information que le temps nécessaire est de 30 minutes, et ça c'est remarquable dans la stabilité de rendement à sa valeur maximale même si le temps augmente ^[9,10].

V.2.3 Effet de la masse de l'adsorbant sur la performance d'adsorption

La quantité de matériau d'adsorbant est une mesure importante en raison de son impact significatif sur la capacité d'absorption du matériau à éliminer ^[11].

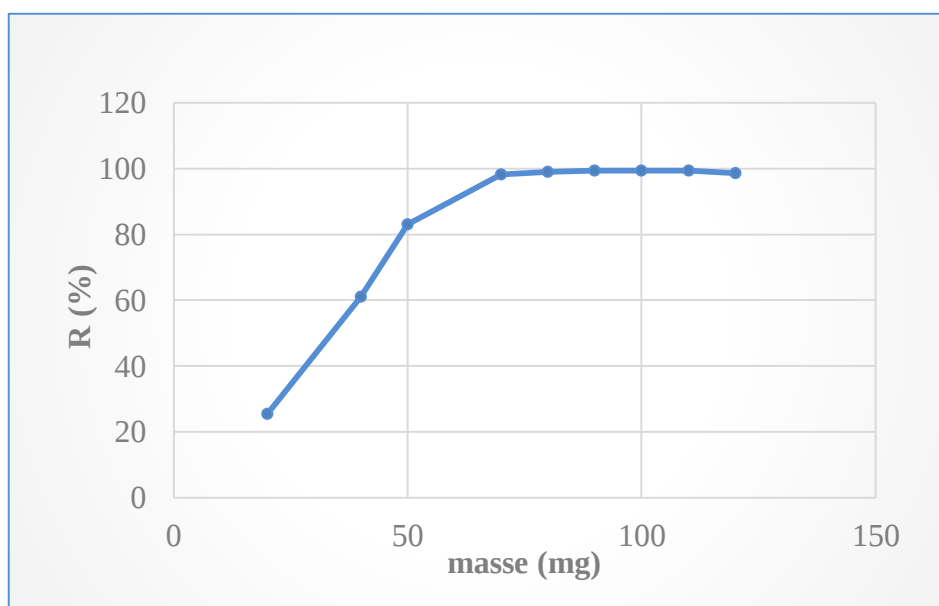


Figure V.4 : Taux d'élimination du BM en fonction de la masse d'argile

Afin d'investiguer l'influence de la masse de l'argile sur le taux d'élimination du BM nous avons pris des masses différentes (20 – 120mg). La figure ci-dessus représente ces résultats. Il est compréhensible que plus la masse de l'argile augmente plus la quantité du BM adsorbée sera plus importante étant donné l'augmentation des sites d'adsorption au fur et à mesure ^[12]. Après fixer la concentration initiale du BM à 70 mg/l sur le reste de l'étude, la courbe montre un accroissement au terme de rendement jusqu'à 70mg de l'argile. Les masses inférieures à cette valeur n'étaient pas suffisantes pour un rendement maximal ^[13,14], mais, il est clair que plus la masse accroît plus le rendement accroît également. Pour des masses plus importantes à 70mg, l'allure de la courbe reste constante indiquant que l'ajout des masses plus importantes n'est pas utile ^[15].

V.2.4 Effet de pH sur la capacité de rétention du colorant bleu méthylène :

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption lui-même. À cet effet, nous avons étudié l'influence d'adsorption du BM en variant le pH de 3.05 à 11.26. La figure V.5 montre les résultats relatifs.

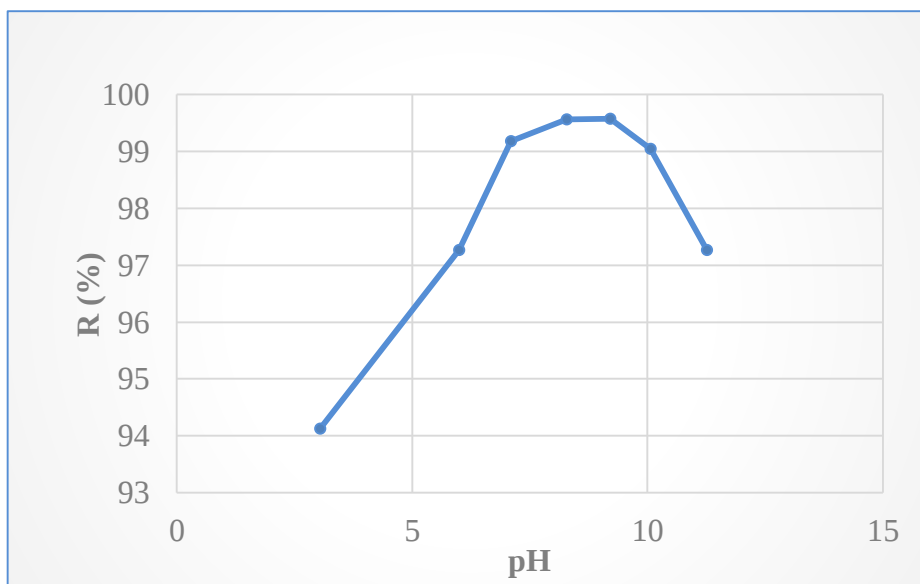


Figure V.5 : Taux d'élimination du BM en fonction de pH de solution

Nous observons d'après la figure ci-dessus que le taux élimination du colorant est plus important en milieu faiblement basique qu'en milieu acide, et nous aussi dévisageons que le taux élimination change légèrement de pH 8.28 à pH 9.2. Pour un $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$, la surface de l'argile est chargée positivement est donc susceptible de repousser les cations de teinture. Par conséquent, à mesure que le pH du système diminue, le nombre de sites d'adsorption chargés négativement diminue et le nombre de sites de surface chargés positivement augmente. Ce comportement est en accord avec la répulsion électrostatique entre la surface chargée positivement et la molécule de colorant chargée positivement également. Il pourrait y avoir un autre mode d'adsorption (échange d'ions) ^[16,17], et les résultats sont en harmonie avec les rapports de la littérature ^[18, 19].

Pour un $\text{pH} \cong \text{pH}_{\text{zpc}}$, la surface de l'argile se charge négativement et la répulsion électrostatique diminue. Dans ce cas, il y a des interactions électrostatiques attractives entre la surface négative de l'adsorbant et les cations organiques de MB, ce qui augmente davantage l'adsorption de ce dernier. D'autre part, lorsque le pH de système augmente, cela signifie une abondance d'ions hydroxyle (OH^-) qui peuvent être liées aux charges positives du colorant bleu

de méthylène dans sa solution aqueuse, ce qui peut laisser le milieu précipiter dans des conditions de base ce qui diminue par conséquent l'adsorption de MB [20, 21].

V.2.5 Effet de température sur la capacité de l'adsorption

La température a un effet important sur le phénomène d'adsorption, elle affecte la solubilité de l'adsorbat et la constante d'équilibre de l'adsorption. La gamme de température exploitée dans cette étude varie de 14,55 °C. Voir tableau (II.5), Annexe II.

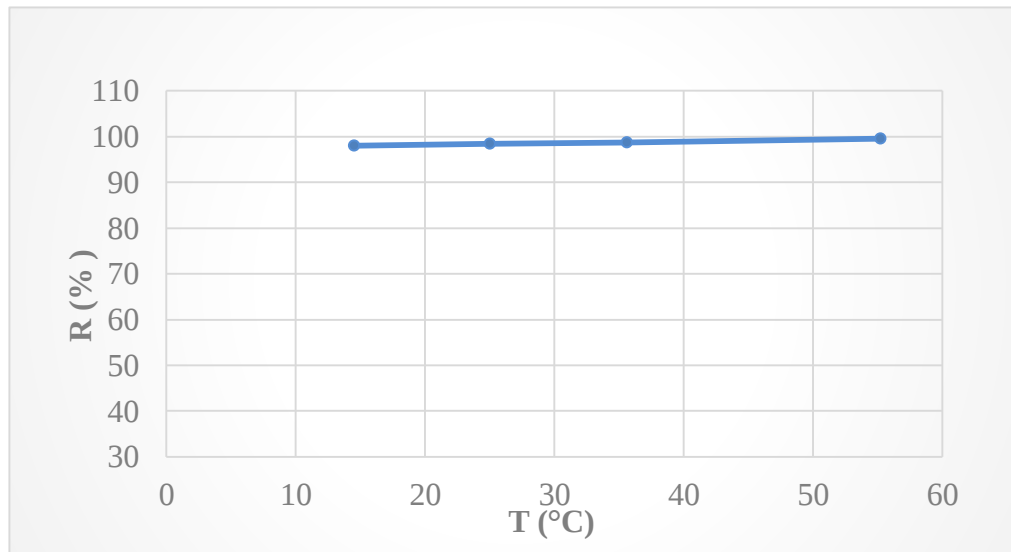


Figure V.6 : Taux d'élimination du bleu méthylène en fonction de température.

La figure ci-dessus représente le changement de taux d'élimination du BM en fonction du changement de la température du système. On remarque sur la figure que le taux d'élimination augmente légèrement avec l'accroissement de température jusqu'à atteindre les 99.48% à 55°C. Ceci est peut-être expliqué par le fait que l'augmentation de la température favorise la vitesse de la diffusion des molécules du MB vers la couche limite externe et minimise le phénomène de résistance au transfert de matière [22,23].

V.3. Modélisation des isothermes d'adsorption du BM sur l'argile naturelle

Les isothermes d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, Ils sont souvent exploitée pour la détermination des capacités maximales de rétention des polluants et pour l'identification du type d'adsorption. Dans la présente étude, les modèles isothermes de Langmuir et de Freundlich ont tous deux été utilisé pour examiner les données d'adsorption. Les résultats de la modélisation sont regroupés dans la figure précédente

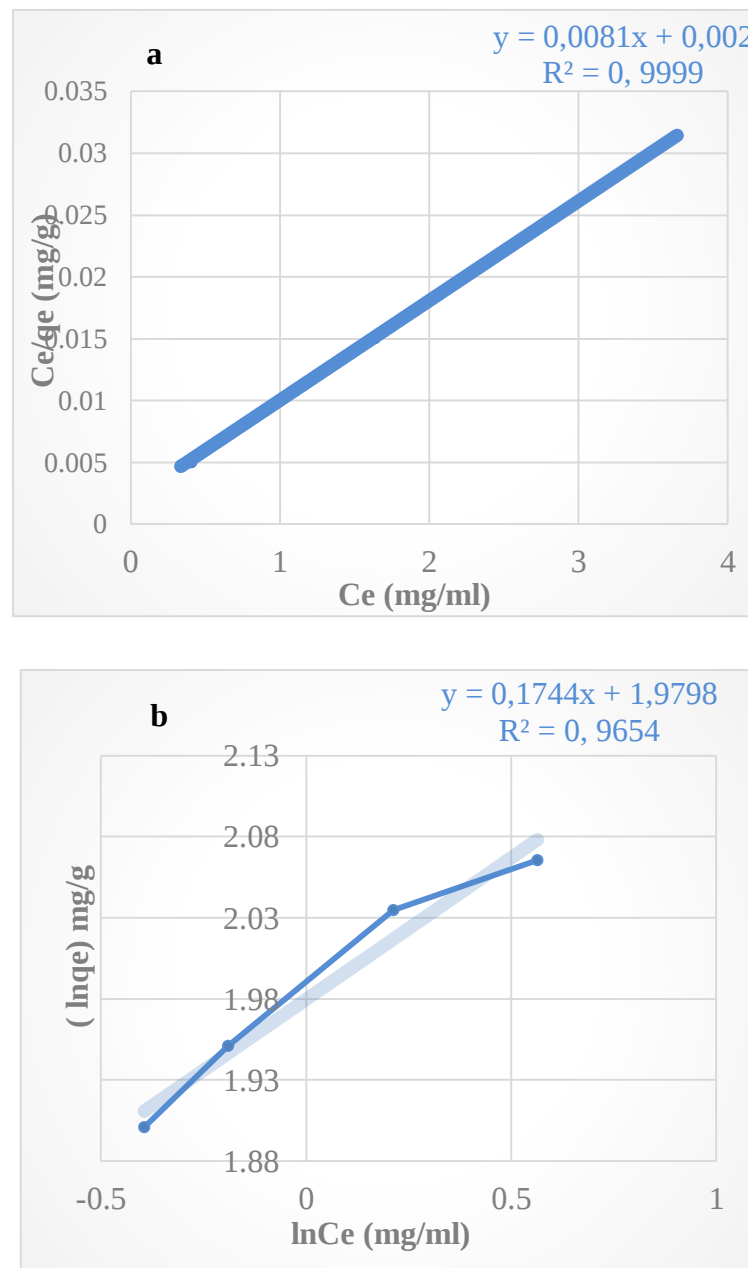


Figure V.7 Isotherme d'adsorption (a) : modèle de Langmuir ; (b): modèle de Freundlich

V.3.1 Isotherme d'adsorption de Langmuir

La théorie de l'isotherme de Langmuir suppose que l'adsorption est monocouche et a lieu aux sites homogènes spécifiques de l'adsorbant [24,25,26]. Les résultats des tests d'adsorption du colorant BM sur l'argile ont été traités par le modèle de Langmuir représenté par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} * K_L + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (\text{V.1})$$

où C_e est la concentration d'équilibre (en mg/l), Q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g), K_L est la constante d'équilibre relative au modèle de Langmuir, et $Q_{\max}$ est la quantité maximale adsorbée (mg/g). Les valeurs de $Q_{\max}$ et K_L sont déterminées à partir de l'intersection avec l'axe des ordonnées et la pente de la droite $C_e / Q_e = f(C_e)$ (Figure V.5). Les résultats obtenus montrent que le coefficient de corrélation ($R^2 = 0,99$) du modèle de Langmuir est très proche de l'unité. Il est clair que les résultats obtenus en changeant la température coïncide parfaitement avec le modèle de Langmuir ce qui nous donne l'information que notre système adsorbant/adsorbat adsorbe en monocouche.

La figure nous a permis de déterminer la capacité d'adsorption maximale $Q_{\max}$ et la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir K_L . Elles sont respectivement de l'ordre de 123.45 mg/g et 4.05 l/mg.

Tableau (V.1) : Constantes des différentes modélisations des isothermes d'adsorption

Le modèle de Langmuir				Le modèle de Freundlich			
$Q_{\max}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	R_L	n_F	$1/n_F$	K_F	R^2
123.45	4.05	0.99	1	5.73	0.17	1.97	0.96

Une caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée en termes d'une constante sans dimension appelée facteur de séparation et définie par l'équation ci-dessous :

$$R_L = \frac{1}{K_L} \cdot C_0 + 1 \quad (\text{V.2})$$

où C_0 est la concentration initiale de l'adsorbât (mg/l) et K_L est la constante de Langmuir (L/g).

- ❖ Si $R_L > 1$: l'adsorption est dite défavorable
- ❖ Si $R_L = 1$: l'adsorption est dite linéaire
- ❖ Si $0 < R_L < 1$: l'adsorption est dite favorable
- ❖ Si $R_L = 0$: l'adsorption est irréversible ^[27].

Dans notre cas, la valeur calculée de $R_L = 1$ ce qui révèle une adsorption linéaire et qui correspond parfaitement avec l'isotherme de Langmuir.

V.3.2 Isotherme d'adsorption de Freundlich :

L'isotherme de Freundlich suppose que l'adsorption est multicouche et que la surface de l'adsorbant est hétérogène. Il peut être modélisé par la relation suivante :

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{\ln C_e}{n} \quad (\text{V.3})$$

La représentation graphique de $\ln(Q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$ pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les l'argile est une droite dont la pente est $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln(K_F)$ (Figure V.6). La valeur de $1/n$ donne une indication sur la validité de l'adsorption du système adsorbant/adsorbat. Une valeur de $1/n$ comprise entre 0 et 1 indique une adsorption favorable ^[28,29]. Les valeurs numériques de K_F et de $1/n$ calculées respectivement, à partir de l'intersection avec l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite de l'isotherme, sont représentées sur le tableau (V.1).

Il est à remarquer que dans notre système que le système de Freundlich est vérifié également avec $R^2 = 0.96$ qui un facteur de régression très acceptable ce qui nous met en face d'un système différents aux celles étudiés et trouvés dans la littérature et qui n'étais jamais publié. Une telle dualité (adsorption monocouche et multicouche) nous donne l'idée que les deux adsorptions passe en parallèle en favorisant l'adsorption monocouche ce qu'on pousse que ce système mérite plus d'études approfondies.

V.4 Modélisation de la cinétique

L'effet du temps de contact sur l'adsorption du MB sur l'argile a été étudié et présenté dans la figure 8. Les résultats expérimentaux ont été examinés par modélisation de l'ordre et de la diffusion de l'adsorption (pseudo premier ordre, pseudo second ordre et diffusion intra particulaire pour comprendre la dynamique de l'adsorption processus.

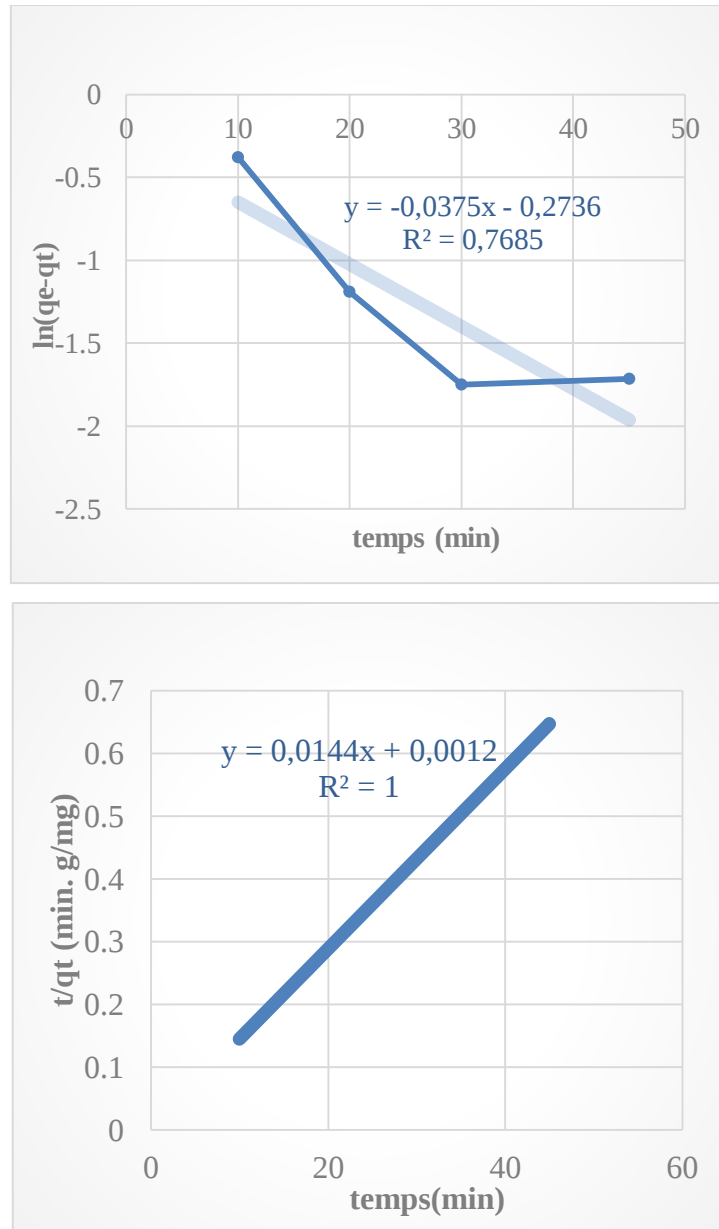


Figure V.8 : Représentation de modèle cinétique (a) : pseudo premier ordre (b) : pseudo second ordre.

V.4.1 Cinétique de premier ordre :

La cinétique d'adsorption de premier ordre est réalisée par le tracé de la courbe $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps. La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Langergren^[30]. La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dq}{dt} = (q_e - q_t) \quad (\text{V.4})$$

avec :

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

t : temps de contact (min)

K₁ : constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min⁻¹)

L'intégration de l'équation (V.5) donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{V.5})$$

V.4.2 Cinétique de pseudo second ordre :

La cinétique d'adsorption de premier ordre est réalisée par le tracé de la courbe t/q_t en fonction du temps. L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. Le modèle du pseudo second ordre (eq V.6) permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites^[31] d'énergie faible.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_t - q_e)^2 \quad (\text{V.6})$$

L'intégration de l'équation (V.6) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{V.7})$$

k₂ : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre (g/mol. min).

Q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g)

Tableau (V.2) : Valeurs des coefficients de corrélation des deux modèles cinétiques

Cinétique du pseudo-premier ordre			Cinétique du pseudo- second ordre		
qe (mg/g)	K ₁ (g/mg .min)	R ²	qe (mg/g)	K ₂ (g/mg. min)	R ²
Non calculé	Non calculé	0.76	69.44	0.17	1

Le modèle de pseudo second ordre est basé sur l'hypothèse que l'étape de limitation de vitesse peut être une Chimisorption impliquant des forces de valence par partage ou échange d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat. Les capacités maximales d'adsorption q_e calculées à partir du modèle de pseudo second ordre sont conformes aux valeurs expérimentales. Cela implique que l'adsorption obéisse à un modèle de pseudo second ordre. Des résultats similaires concernant l'adsorption de colorants acides ont également été rapportés par d'autres chercheurs [32,33]. Donc le modèle cinétique du pseudo second ordre convient très bien à l'adsorption du BM sur l'argile naturelle.

V.4.3 Diffusion intra particulaire

Afin d'identifier le mécanisme de diffusion, les résultats cinétiques ont ensuite été analysés en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire. Selon Webber et Morris [34], l'expression cinétique de diffusion intra-particulaire est souvent présentée par équation suivant :

$$Q_t = K_i \cdot t^{0.5} + C \quad (\text{V.8})$$

où K_i est la constante de vitesse de diffusion intra particulaire. La valeur de l'ordonnée à l'origine C fournit une indication de l'épaisseur de la couche limite. Le tracé de Q_t en fonction $t^{0.5}$ est illustré sur la figure (V.9).

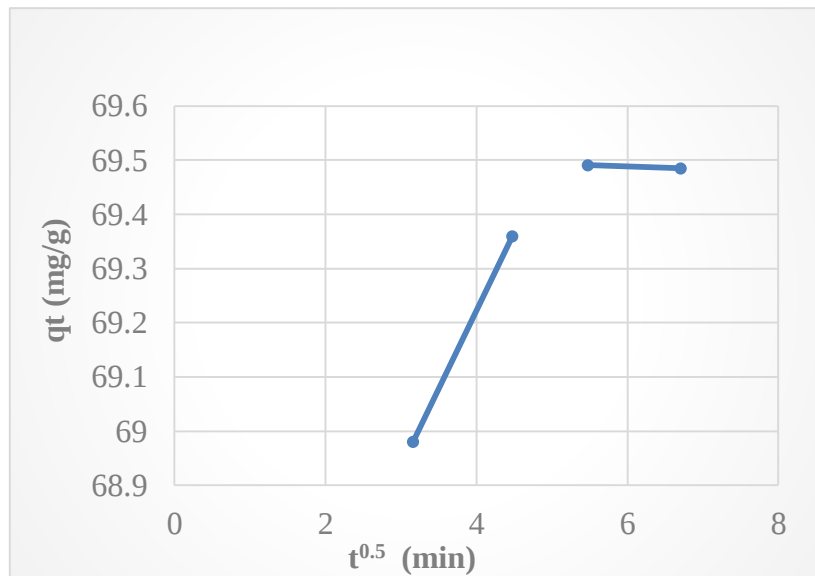


Figure V.9 : Représentation du modèle de diffusion intra particulaire

On observe à travers de figure la présence de deux sections linéaires. Cela indique que le mécanisme d'adsorption dans ce cas est contrôlé en deux étapes. La première ligne représente l'étape d'adsorption immédiate ou d'adsorption sur la surface extérieure, tandis que la deuxième étape correspond à la propagation dans l'articulation, qui représente l'étape réductive de mécanisme d'adsorption.

Le tableau (V.3) présente les constantes de diffusion intra particulaires (K_{i1} , K_{i2}) qui sont calculées en utilisant l'équation (V.9). Comme prévu, la constante de vitesse de diffusion dans la première étape (K_{i1}) est plus élevée que dans la seconde (K_{i2}). Le colorant BM est d'abord adsorbé par la surface externe de sorte que la vitesse d'adsorption est très élevée. Une fois que la surface externe est complètement saturée, la molécule de colorant diffuse dans les pores internes au sein des particules, et est finalement adsorbée par la surface interne de l'adsorbant.

Lorsque les molécules de colorant diffusent à travers les pores internes ou le long de la paroi de surface des pores dans les particules, la résistance à la diffusion augmente, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de diffusion ^[35].

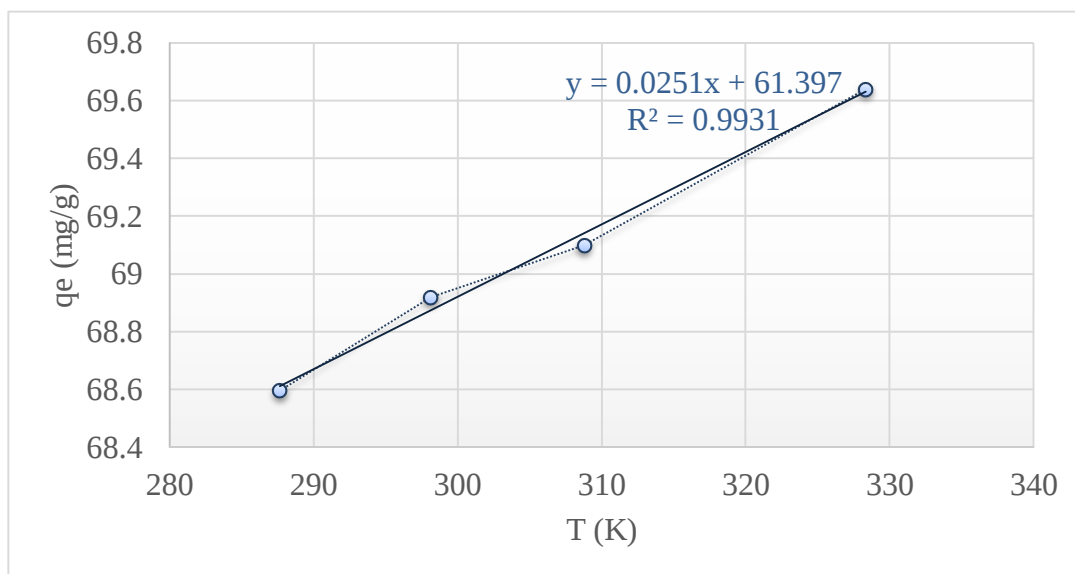
D'après le tableau ci-dessous, les résultats sont confirmés par la valeur de $K_{i1} = 0.289$ mg/g.min^{0.5}. La valeur non calculée de K_{i2} veut dire qu'elle est très réduite par rapport à K_{i1} ce qui nous confirme que la deuxième étape est l'étape limitant de l'adsorption.

Tableau (V.3) : Paramètres cinétiques du modèle de diffusion intra particulaire

Cinétique du modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de BM					
Ki ₁ (mg/g.min ^{0.5})	C ₁	R ₁	Ki ₂ (mg/g.min ^{0.5})	C ₂	R ₂
0.289	68.06	1	Non calculé	69.52	1

V.5 Calcul des paramètres thermodynamiques

L'adsorption est un processus qui peut être exothermique ou endothermique. À cet effet, nous avons suivie l'impact de la température sur l'adsorption du BM et du VM sur les argiles. Nous avons adopté le même protocole expérimental sans ajustement du pH. La figure 10 représente la variation de la quantité maximale adsorbée du BM par notre illite.

**Figure 10 :** Effet de la température sur la quantité du BM adsorbée

On observe que la quantité adsorbée du BM augmente légèrement avec la température ce qui reflète la nature endothermique de l'adsorption. Il est remarquable aussi que la linéarité de réponse de l'adsorption au chauffage est presque linéaire ($R^2 = 0.99$).

L'effet de la température sur l'adsorption des colorants cationiques a été étudié dans des nombreux travaux dont la plupart ont noté une influence positive de la température sur la capacité d'adsorption des aluminosilicates ^[36,37] puisque l'augmentation de la température

facilite la diffusion des molécules adsorbées vers les pores internes des particules adsorbants en diminuant la viscosité de la solution.

La détermination des paramètres thermodynamiques est très importante pour mieux comprendre l'effet de la température sur l'adsorption. Elle permet aussi en principe de prédire la force des liaisons entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ces paramètres peuvent être calculés par l'association de l'équation thermodynamique $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S$ et l'équation de Van 't Hoff pour aboutir à l'équation d'Eyring :

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S}{RT} \quad (\text{V.9}) \quad (K_d = Q_e/C_e)$$

ΔG° : représente l'énergie libre de Gibbs. Une valeur négative de ΔG° signifie que la réaction est thermodynamiquement possible.

ΔH° : représente l'enthalpie standard qui exprime l'énergie d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante. Une valeur négative de ΔH° implique que le processus d'adsorption est exothermique, si ΔH° est positive, le processus d'adsorption sera endothermique.

T : La température de la réaction.

ΔS : représente l'entropie. C'est une grandeur qui mesure le désordre dans l'interface solide-liquide et exprime l'affinité du soluté envers l'adsorbant.

K_d : coefficient de distribution de la sorption.

Le tracé de la courbe $\ln K_d$ en fonction de $(1/T)$ permet de déterminer ΔH (pente de la droite) et ΔS (ordonnée à l'origine). La figure V.11 représente la courbe $\ln K_d = f(1/T)$ pour l'adsorption du BM par les argiles.

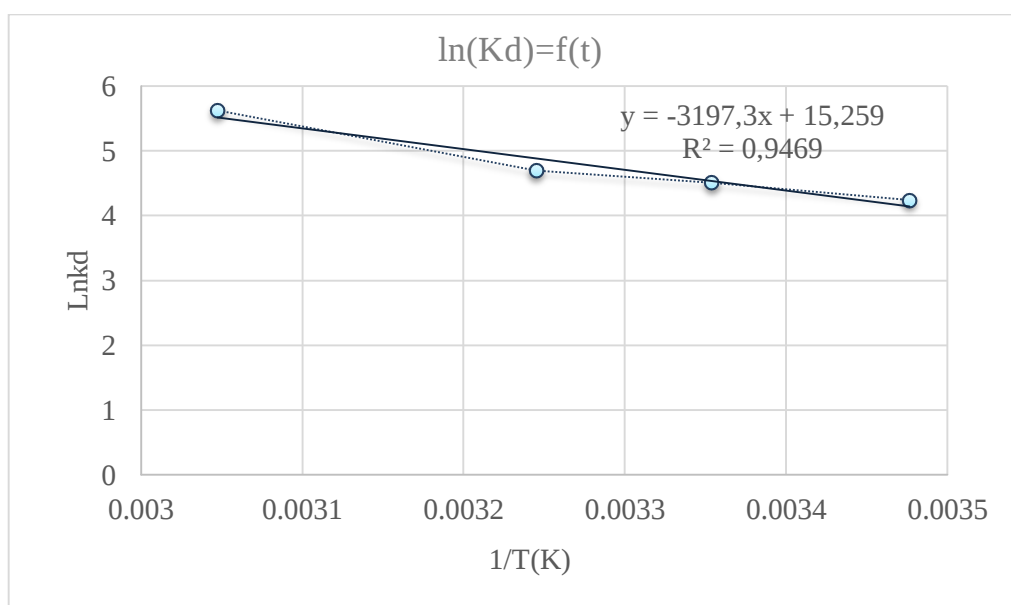


Figure V.11 : Représentation de l'influence de la température à l'adsorption du BM

Les paramètres thermodynamiques de ce processus sont représentés sur le tableau V.4.

Tableau (V. 4) : Paramètres thermodynamique d'adsorption

Paramètres thermodynamiques	Température (K)			
	287.65	298.15	308.15	328.15
ΔG (kJ.mol ⁻¹)	-9.96155	-11.29505	-12.56505	-15.10505
ΔS (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	-0,127 KJ /mol. K ⁻¹			
ΔH (kJ.mol ⁻¹)	26,57 KJ/mol.			

La valeur de l'enthalpie standard de l'adsorption du BM pour l'argile est positive ce qui confirme que le processus d'adsorption est endothermique ^[38,39]. Il est admis que les énergies de liaison d'une adsorption physique sont en générale inférieures à 50 kJ/mol, alors que les énergies d'une liaison chimique sont de l'ordre de 50 à 420 kJ/mol. Dans notre cas, la valeur de l'enthalpie vaut 26.57 kJ. mol⁻¹ ce qui signifie que l'adsorption du BM par les argiles est de nature physique ^[40,41].

Les valeurs de l'entropie ΔS sont négatives synonyme d'une diminution dans le désordre du système après adsorption, une traduction à l'adsorption des molécules du BM sur l'argile causant un mouvement moins libre dans la solution ^[42], une valeur petite de l'entropie indique une bonne affinité du BM vis-à-vis l'argile. Les valeurs de l'enthalpie libre ΔG sont négatives dans la gamme de la température étudiée. Une valeur de l'enthalpie libre négative signifie que le processus d'adsorption est spontané ^[43]. Alors qu'une valeur positive de ΔG implique que le processus d'adsorption est moins favorisé et que les molécules de BM sont difficilement adsorbées. On remarque aussi un accroissement de la valeur absolue de l'enthalpie libre avec la température ce qui indique que l'augmentation de la température favorise l'adsorption. D'autres travaux ont aussi révélé que l'adsorption des colorants cationiques sur des argiles est spontanée et endothermique ^[44,45].

V.6 Activation de l'argile

V.6.1 Spectroscopie infrarouge

Les spectres FTIR de l'illite activée à l'acide sont réalisés dans la plage de 4000 à 400 cm^{-1} pour étudier l'effet de l'activation à l'acide sur l'illite brut. Les changements dans les groupes fonctionnels fournissent une indication des changements survenus pendant l'activation acide. L'activation a été faite avec NaOH, H₂SO₄, HCl sans chauffage, HCl avec chauffage pendant 1 heure et HCl avec chauffage pendant 3 heures.

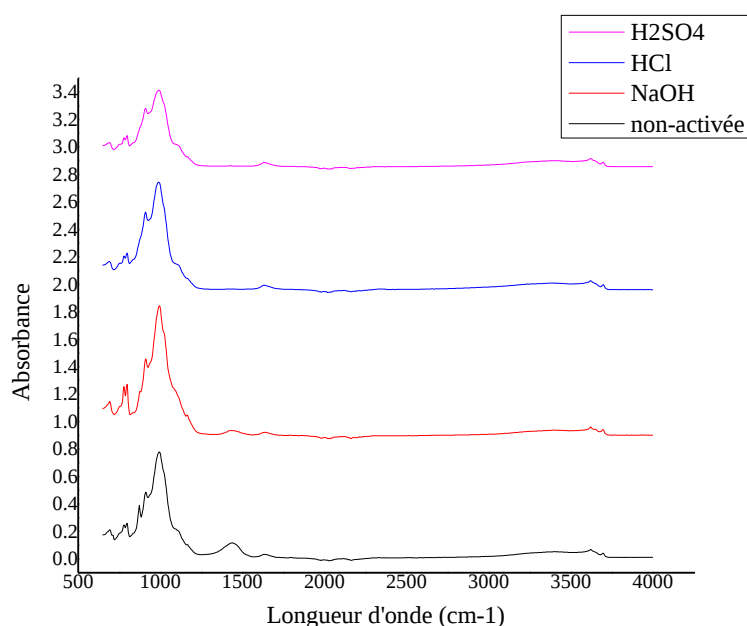


Figure V.12 : Spectres infrarouges de l'argile non-activée et des argiles activées

Au cours de l'activation acide de l'argile, les protons pénètrent dans les couches d'argile attaquant les groupes OH, provoquant l'altération des bandes d'adsorption attribuée aux vibrations OH et aux cations octaédriques (867.23 et 1437 cm^{-1}). L'intensité des bandes d'étirement observées à 3620.8 cm^{-1} (Al-OH-Al avec les vibrations d'étirement Al-Mg-OH) diminue après l'activation en acide (Özcan et al., 2005).

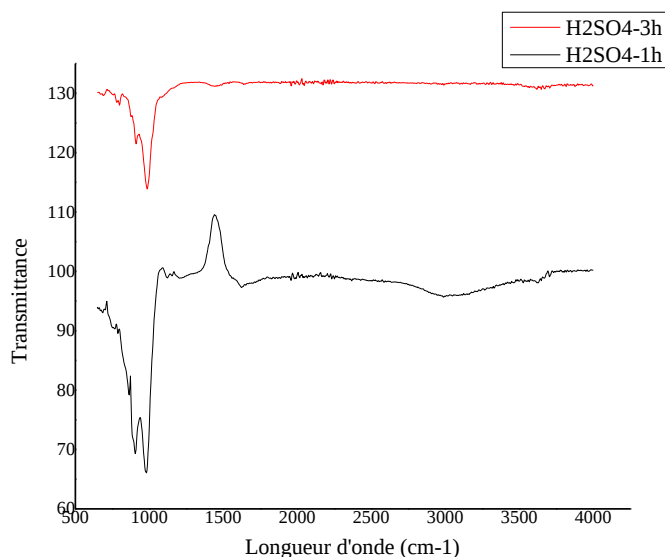


Figure V.13 : Spectres infrarouges de l'argile activée par H₂SO₄-1h et H₂SO₄-3h

L'augmentation de la sévérité du traitement acide (pour le H₂SO₄) a entraîné une diminution des pics des bandes associées à l'eau adsorbée à 2980 cm⁻¹ (étirement H-O-H) et à 1437cm⁻¹ (flexion H-O-H). Le pic de la bande Si-O-Si à 988.1cm⁻¹ est resté inchangé avec l'intensité du traitement, des résultats similaires ont été rapportés par Christidis et al. (1997). Les bandes à 906.6cm⁻¹ ont disparu avec l'augmentation de la force de l'acide en raison de la substitution accrue des ions Al²⁺ par des ions Fe³⁺.

L'activation de l'argile dans les conditions citées précédemment dévoile les résultats suivants :

- L'activation par NaOH n'a pas un changement significatif sauf la diminution du pic 791.5cm⁻¹ celle de Si-O du relatif au quartz
- L'activation par H₂SO₄ a causé une altération de l'argile, résultat de la diminution brusque du pic principal à 982.54cm⁻¹ celle de Al-OH caractérisant l'illite.
- L'activation par HCl sans chauffage n'a pas un changement signification
- L'activation par HCl avec chauffage de 1 et de 3 heures a changé d'une manière remarquable les propriétés de l'argile.

V.6.1 Capacité d'adsorption maximale $q_{\max}$

Une autre méthode d'interpréter les résultats d'activation d'une argile est d'utiliser la modélisation de Langmuir qui peut nous orienter vers les meilleures conditions d'activation, c'est de calculer la capacité d'adsorption maximale ($q_{\max}$). Le tableau ci-dessous regroupe les différentes valeurs de $q_{\max}$.

Tableau (V. 5) : Modélisation de l'adsorption des argiles activées

Des échantillons	$q_{\max}$ (mg/g)	K_L (L/g)	R^2
Argile non-activée	109.89	11.37	0.99
Argile activée par H_2SO_4 sans chauffage	109.85	3.79	0.99
Argile activée par H_2SO_4 avec chauffage 1h	107.52	2.65	0.99
Argile activée par H_2SO_4 avec chauffage 3h	99	2.06	0.99
Argile activée par HCl	112.35	1.48	0.98
Argile activée par NaOH (5%)	111.11	1.09	0.98
Argile activée par NaOH (10%)	100	1.72	0.93

Les résultats de $q_{\max}$ ont révélé que l'activation acide a donné des meilleures activations par rapport à celle faite par de la base. Il est encore dévoilé que l'activation par l'acide sulfurique a causé une détérioration de réseau cristallin de l'argile résultat de la sévérité de l'acide sulfurique par rapport à HCl. La meilleure activation est obtenue par l'activation de l'argile par HCl pendant 1 heure, l'augmentation du temps de chauffage jusqu'à 3 heures a détruit la cristallinité de l'argile.

- [1] Zohra, B., Aicha, K., Fatima, S., Nourredine, B. and Zoubir, D., 2008. Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimet hylammonium bromide. *J. Chem. Eng.* 136, 295 - 305.
- [2] Dog˘an, M., Alkan, M., Demirbas, Ö. Özdemir, Y., Özmetin, C. (2006) , *J. Chem. Eng.* 124, 89.
- [3] Bouberka, Z., Khenifi, A., Benderdouche, N., Derriche, Z. (2006) . *J. Hazard. Mater.* 133, 154.
- [4] Pereira, M.F.R., Soares, S.F., Órfão, J.J.M., Figueiredo, J.L. (2003). Adsorption of dyes on activated carbons: Influence of surface chemical groups. *Carbon.* 41, 811–821.
- [5] Ben Hamissa, A.M., Brouers, F., Mahjoul, B., and Seffen, M., Bestani , B., Benderdouche, N., Benstaali ,B., Belhakem, M., Addou, A. (2008). Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. *Bioresour. Technol.* 99, 8441–8444.
- [6] Fayoud, N., Alami Younssi, S., Tahiri, S., Albizane, A. (2015). Etude cinétique et thermodynamique de adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of méthylène bleu on Wood ashes) . *J. Mater. Environ. Sci.* 6, 3295 -3306.
- [7] W Tan, I.A., Ahmad, A.L., Hameed, B.H. (2008) . *Desalin* 225, 13–28.
- [8] Badruddoza, A.Z.M., Hazel, G.S.S., Hidajat, K., Uddin, M.S. (2010) . *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 367, 367, 85.
- [9] Tahir, S.S., Rauf, N. (2006) . *Chemosphere* .63, 1842–1848.
- [10] Weng, C.H., Hazar, Y.F. Pan. (2007). *Mater.* 144, 355–362.
- [11] Soni¹, Meena., Ashok Sharma., Jitendra², K., Srivastava², Jagjee., Yadav³, S. (2012). Adsorptive Removal Of Methylene Blue Dye From An Aqueous Solution Using Water Hyacinth Root Powder.
- [12] DIN., AT., Mohd et HAMEED., Bassim, H. (2010). Adsorption of methyl violet dye on acid modified activated carbon: isotherms and thermodynamics. *Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation*, 5(2): 161-170 (2010).
- [13] Gupta, V.K. Mittal, A. Gajbe, V. (2005). *Colloid & Interf. Sci* 284, 89–98.
- [14] Khenifi, A., Bouberka, Z., Kameche, F., Derriche, Z., 2007. Adsorption a study of an industrial dye by an organic clay. *Adsorption.* 13, 149-158.

- [15] Chaari, I., Fakhfakh, E., Chakroun, S., Bouzid, J., Boujelben, N., Feki, M., Rocha, F., Jamoussi, F., (2008) . Lead removal from aqueous solution by Tunisian smectitic clay .*J. Haz. Mat.* 156, 545-551.
- [16] W.T. Tsai, H.C. Hsu, T.Y. Su, K.Y. Lin, C.M. Lin, T.H. Dai.(2007). *Hazar. Mater* 147,1056–1062.
- [17] Weng, C.H., Sharma, Y.C., Chua, S.H.(2008). *Hazar. Mater* 155,65–75.
- [18] Tahir, S.S., Rauf, N.(2006).*Chemosphere* 63,1842–1848.
- [19] Weng, C.H. Pan, Y.F.(2007). *Hazar. Mater* 144, 355–362.
- [20] Kifuani, K.M.A. et al., (2012). Adsorption de la quinine bi chlorhydrate sur un charbon actif peu couteux à base de la Bagasse de canne à sucre imprégnée de l'acide phosphorique. In *J. Biol. Chem. Sci.*, 6(3) :1337-1359. DOI : <http://www.doi.10.4314/ijbcs.v6i3.36>.
- [21] Almeida, C.A.P., Debacher, N.A., Downs, A.J., Cottet, L. Mello, C.A.D.(2009). *Colloid & Interf. Sci* 332 ,46–53.
- [22] Zhang, L., Zhang, H., Guo, W., Tian, Y. (2014) .Removal of malachite green and crystal violet cationic dyes from aqueous solution using activated sintering process red mud, *Appl. Clay Sci.* 93-94 , 85–93.
- [23] Huang, Z., Lia, y., Chen, W., Shi, J., Zhang, N., Wang, X., Li, Z., Gao, L., Zhang, Y. (2017). Modified bentonite adsorption of organic pollutants in dye wastewater, *Mater. Chem. Phys.* 202 , 266–276
- [24] Zhang, Z., O'Hara, I.M., Kent, G.A., Doherty, W.O.S.(2013). *Ind. Crop. Prod.* 42 ,41.
- [25] Karagozoglu, B., Tasdemir, M., Demirbas, E., Demirbas et kobyas, M. (2007). The adsorption of basic dye (Astrazon Lue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater.*, 147, 297-306.
- [26] Panneer, S.P., Preethi, P., Basakaralingam, N., Thinakaran, A., Sivasamy., et Sivanesan, S.(2008) .Removal of Rhodamine B from aqueous solution by adsorption onto sodium montmorillonite. *J. Hazrd, Mater.*, 155,39-44.
- [27] Sidiras, D., Batzias, F., Shroeder, E., Ranjan, R., Tsapis, M.(2011). *J. Chem. Eng.* 171 ,883.
- [28] Tsai, W.T., Chang, Y.M., Lai, C.W., Lo, C.C. (2005) . *Appl. Clay Sci.* 29,149.
- [29] Tsai, W.T., Chang, Y.M., Lai, C.W., Lo, C.C.(2005). Adsorption of basic dyes in aqueous solution by clay adsorbent from regenerated bleaching earth. *Appl. Clay Sci.*, 29,149-154.

- [30] Ho, Y. S.(2004) . Citation review of Langergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*. 59, 171-177.
- [31] Wang, L., Wang, A.(2008) . Adsorption properties of congo red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite. *J. Hazard. Mater.* 160, 173-180.
- [32] Özcan, A. S. and Özcan, A. (2004). Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *J. Colloid and Interface Sci.* 276, 39-46.
- [33] Vimonses, V., Lei, Sh., Jin, B., Chow, W.K. and Saint, Ch. (2009) Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. *Chem. Eng. J.* 148, 354–364.
- [34] BasriSenturk, H., Ozdes, D., Duran C., *Desalination*.(2010). 252, 81.
- [35] Yassine, Bentahar.(2016). Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. *Thèse Docteur en Sciences*, l'université de Nice-Sophia Antipoli.
- [36] Doğan M, Özdemir Y, Alkan M: Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite.(2007). *Dyes and Pigments* .75:701-713
- [37] Gürses A, Doğar ç, Yalçın M, Açıkyıldız M, Bayrak R, Karaca S: The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay.(2006). *Journal of Hazardous Materials* .131:217-228.
- [38] Rytwo, G., Huterer-Harari, R., Dultz,S., Gonen,Y., (2006). *J. Therm. Anal. Calorim.* 84, 225.
- [39] Rytwo, G., Hitzky, E. R. (2003). *J. Therm. Anal. Calorim.*71,751.
- [40] Kara, M., Yuzer, H., Sabah, E., Celik, M.S. (2003). *Water. Res* 37, 224–232.
- [41] Lian, L., Guo, L., Guo, C. (2009). Adsorption of Congo red from aqueous solution on Ca-bentonite. *J. Hazardous Materials*. 161, 126-131.
- [42] Özcan, A. S. and Özcan, A. (2004). Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *J. Colloid and Interface Sci.* 276, 39-46.
- [43] Sampranpiboon,P, P., Charnkeitkong,P, P.(2010). *Energy. Environ* 3 (4), 88–98.
- [44] Almeida CAP, Debacher NA, Downs AJ, Cottet L, Mello CAD: Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay.(2009). *Journal of Colloid and Interface Science*.332:46-53.
- [45] Hong S, Wen C, He J, Gan F, Ho Y-S: Adsorption thermodynamics of methylene blue onto bentonite.(2009). *Journal of Hazardous Materials*.167:630-633.

Conclusion Générale

L'objectif principale de notre travail est de valoriser et exploiter une ressource importante de nos ressources naturelles locales est les minéraux d'argiles dans l'adsorption et élimination de polluant présents dans les eaux résiduaires de l'industrie particulièrement l'industrie des textiles, Pour leur réutilisation dans de nombreux domaine, surtout dans Irrigation de cultures agricoles.

D'après les résultats obtenus lors d'expériences d'adsorption montrent que l'argile minérale locale est très efficace dans l'élimination de polluant comme le colorant du bleu de méthylène a utilisé dans notre travail.

Les principaux résultats obtenus au coure de ce travail se résument comme suit :

L'étude de détermination les points optimales de paramètres physico-chimique (temps de contact, concentration initiale de colorant en solution, pH, masse d'adsorbant et température) pour obtenir la meilleure capacité d'adsorption du MB sur l'argile a montré que:

- ❖ L'équilibre d'adsorption du colorant est atteint en moins de 30 minutes de temps de contact adsorbat-adsorbant.
- ❖ La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du BM. et aussi le taux d'élimination croît avec l'augmentation de la masse d'argile.
- ❖ L'adsorption diminue avec l'augmentation du pH, et les conditions optimales ont été trouvées en milieu faiblement basique.

A la lumière des résultats obtenus, nous concluons que le processus d'adsorption du bleu de méthylène à la surface de l'argile s'accompagne d'un changement de l'énergie libre de la surface, ce qui provoque le processus d'adsorption. Cela s'accompagne également d'un manque d'entropie car les molécules qui souffrent d'adsorption deviennent contraintes en raison de leur association avec la surface du l'argile et perdent ainsi un certain degré de liberté par rapport à la situation antérieure à l'adsorption. La réduction de l'énergie libre et de l'entropie entraîne une diminution du contenu thermique. La diminution d'enthalpie montre qu'il s'agit l'adsorption est endothermique.

- La modélisation des isothermes a montré que le modèle de Langmuir est le modèle plus favorable pour décrire les isothermes d'adsorption de l'argile.

- La modélisation de la cinétique d'adsorption a montré que le modèle du pseudo seconde-ordre est le plus adéquat pour décrire la cinétique d'interaction de BM dans l'argile. Dans ce modèle, les coefficients sont égale de 1.

L'activation acide de l'argile minérale locale à diminution la capacité d'élimination du colorant et a conduit à présenter de nouveaux matériaux avec des propriétés différentes de celle de non-activée.

Nous concluons à partir des résultats obtenus de cette étude que la diminution de la capacité d'adsorption à cause de la dissolution des cations des couches de l'argile est causée par la destruction importante de la structure minérale de l'argile.

Les valeurs réduites la de capacité d'adsorption du l'argile activée, on pourrait être associé à une différence de conditions expérimentales. Des enquêtes supplémentaires étaient nécessaires pour plus comprendre ces variations.

Les résultats obtenus par cette étude permettent d'affirmer que la purification de l'eau par l'argile est très prometteuse, notamment pour l'abondance de la matière première utilisée et la possibilité de la réutiliser et la possibilité de développer des méthodes pratiques pour leurs réaliser avec éviter le traitement chimique par acide chlorhydrique Pendant lors de l'obtention de minéraux argileux.

Nous espérons que les chercheurs accorderont plus d'attention à l'argile, et qu'ils l'utilisent dans les projets de traitement des eaux usées afin de réduire la pollution et de remédier au problème de pénurie d'eau qui prévaut dans le monde.

Annexes

Purification et séparation d'argile étudiée

🌈 étape de filtrage initiale

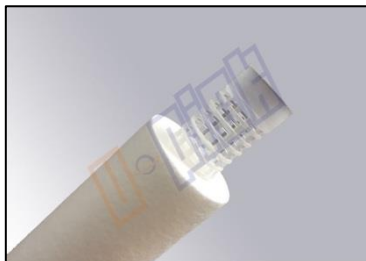


Figure: Cartouches de filtrantes ($D = 5 \mu m$)



Figure: Argile ($D \leq 5 \mu m$)

🌈 étape de filtrage secondaire

Traitement chimique



Figure : présenter le traitement par l'eau oxygénée (H_2O_2)



Figure: présenter Chauffer le mélange par plaque chauffant à $80^\circ C$



Figure : présenter refroidissement de mélange



Figure : le traitement par solution d'acide chlorhydrique HCl

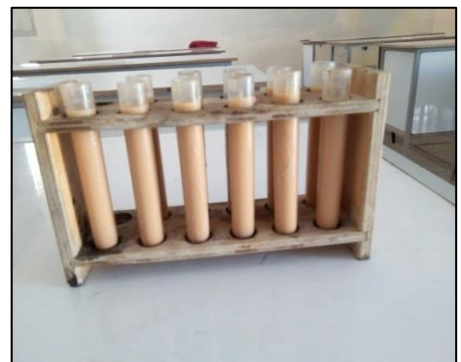


Figure : présenter Lavage d'argile

la sédimentation



Figure présenter le étape de sédimentation d'argile



Étape de centrifuger et sécher les échantillons

Tableau (II.1) : Données expérimentale de l'effet de concentration initiale en colorant sur l'adsorption.

C_0 (mg/ml)	10	20	40	50	70	80	90	110	120
q_e (mg/g)	9.33	18.78	39.22	49.31	69.66	79.59	89.35	108.36	116.34
$R(\%)$	93.35	93.91	98.62	99.52	99.49	99.28	99.33	98.51	96.94

Tableau (II.2) : Données expérimentale de l'effet de temps contact sur l'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile naturelle.

<i>Temps</i> (min)	10	20	30	45
q_e (mg/g)	68.98	69.36	69.49	69.48
$R(\%)$	98.54	99.08	99.27	99.26

Tableau (II.3): Données expérimentale de l'effet de masse d'adsorbant sur l'adsorption du bleu de méthylène.

<i>masse</i> (mg)	20	40	50	70	80	90	100	110	120
q_e (mg/g)	64.003	42.666	58.148	68.738	69.316	69.497	69.497	69.609	69.043
$R(\%)$	91.43	25.43	60.95	83.06	99.02	99.28	99.27	99.44	98.63

Tableau (II.4) : Données expérimentale de l'effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile naturelle.

<i>pH</i>	3.05	6	7.2	8.28	9.21	10.06	11.26
<i>q_e</i> (mg/g)	65.88	68.08	69.42	69.69	69.57	69.33	68.08
<i>R</i> (%)	94.12	97.26	99.18	99.56	99.57	99.05	97.26

Tableau (II.5) : Données expérimentale de l'effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile naturelle.

<i>Température</i> (°C)	14	25	35	55
<i>q_e</i> (mg/g)	68.596	68.919	69.099	69.460
<i>R</i> (%)	97.99	98.45	98.71	99.48

Tableau (II.6) : Courbes d'étalonnage de bleu méthylène.

<i>Concentration</i> (mg/ml)	0.08	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	1	3	5	7
<i>Densité</i> <i>optique (nm)</i>	0.012	0.018	0.043	0.062	0.084	0.104	0.125	0.143	0.125	0.478	0.820	0.142

Tableau (II.7) : Données expérimentale de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile naturelle (2 μ m).

C_0 (mg/ml)	10	20	40	50	70	80	90	110	120
C_e (mg/ml)	0.664	1.217	0.77	0.689	0.334	0.403	0.645	1.633	3.66
q_e (mg/g)	9.33	18.78	39.22	49.31	69.66	79.59	89.35	108.36	116.34

Tableau (II.8) : Données expérimentale de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile naturelle (5 μ m).

C_0 (mg/ml)	10	20	50	60	80	80	100	110	120
C_e (mg/ml)	0.260	0.198	0.235	0.105	0.167	0.403	1.441	2.435	5.947
q_e (mg/g)	9.73	19.80	49.76	59.89	59.89	79.83	98.55	107.56	114.05

Tableau (II.9) : Données expérimentale de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile activée par H₂SO₄.

C_0 (mg/ml)	10	25	40	55	70	100	120
C_e (mg/ml)	0.701	1.03	0.832	0.192	0.422	2.908	12.106
q_e (mg/g)	9.29	23.96	39.16	54.80	69.57	97.09	107.89

Tableau (II.10) : Données expérimentale de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile activée par H₂SO₄ avec le chauffage (1h).

C_0 (mg/ml)	10	20	30	40	50	60	70	80
C_e (mg/ml)	0.297	0.639	0.937	0.515	1.292	2.659	0.011	6.27
q_e (mg/g)	9.70	19.36	29.06	39.48	48.70	57.34	69.98	73.72

Tableau (II.11) : Suite des données expérimentale de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile activée par H₂SO₄ avec le chauffage (1h).

C_0 (mg/ml)	90	100	110	120	140	160
C_e (mg/ml)	1.155	6.45	4.244	1.689	37.525	37.525
q_e (mg/g)	88.84	93.54	105.75	118.31	102.47	109.36

Tableau (II.12) : Données expérimentale de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile activée par H₂SO₄ avec le chauffage (3h).

C_0 (mg/ml)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
C_e (mg/ml)	0.160	0.366	1.913	0.229	0.105	0.049	0.415	6.531	4.573	5.686	14.057	20.55 8
q_e (mg/g)	9.83	19.63	28.08	39.77	49.89	59.95	69.58	73.46	85.42	94.31	95.94	99.44

Tableau (II.13) : Données expérimentale de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile activée par HCl.

C_0 (mg/ml)	10	25	40	55	70	85	100	120
C_e (mg/ml)	0.080	0.546	0.403	0.515	0.521	0.446	1.087	2.1
q_e (mg/g)	9.91	24.45	39.59	54.48	69.47	84.55	98.91	107.02

Tableau (II.14) : Données expérimentale de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile activée par Na OH (0.5N).

C_0 (mg/ml)	10	25	40	55	70	85	120
C_e (mg/ml)	0.185	0.291	0.353	0.359	1.062	6.866	14.03
q_e (mg/g)	9.81	24.70	39.64	54.64	83.93	93.13	105.96

Tableau (II.15) : Données expérimentale de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile activée par Na OH (0.1N).

C_0 (mg/ml)	10	25	40	55	70	85	120
C_e (mg/ml)	0.223	0.260	0.185	0.279	0.179	0.241	7.165
q_e (mg/g)	9.77	24.73	39.81	54.72	69.82	84.75	92.83

Fiche de données de sécurité

selon le Règlement (CE) no 1907/2006 (REACH), modifié par le règlement no 2015/830/UE



Bleu de méthylène (C.I. 52015)

numéro d'article: **A514**

Version: **2.0 fr**

Remplace la version de: 11.08.2015

Version: (1)

date d'établissement: 10.12.2018

Révision: 10.12.2018

RUBRIQUE 1: Identification de la substance/du mélange et de la société/l'entreprise

1.1 Identificateur de produit

Identification de la substance

Bleu de méthylène

Numéro d'article

A514

Numéro d'enregistrement (REACH)

L'indication des utilisations identifiées n'est pas nécessaire puisque selon la directive REACH (< 1 t/a) la substance ne nécessite pas un enregistrement

Numéro CE

200-515-2

Numéro CAS

61-73-4

1.2 Utilisations identifiées pertinentes de la substance ou du mélange et utilisations déconseillées

Utilisations identifiées:

substance chimique de laboratoire
utilisation en laboratoire et à des fins d'analyse

1.3 Renseignements concernant le fournisseur de la fiche de données de sécurité

Carl Roth GmbH + Co KG
Schoemperlenstr. 3-5
D-76185 Karlsruhe
Allemagne

Téléphone: +49 (0) 721 - 56 06 0

Téléfax: +49 (0) 721 - 56 06 149

e-mail: sicherheit@carlroth.de

Site web: www.carlroth.de

Personne compétente responsable de la fiche de données de sécurité

: Division sécurité au travail et protection de l'environnement

e-mail (personne compétente)

: sicherheit@carlroth.de

1.4 Numéro d'appel d'urgence

Nom	Rue	Code postal/ville	Téléphone	Site web
Institut National de Recherche et de Sécurité I.N.R.S.			01 45 42 59 59	

1.5 Importateur

ROTH Sochiel E.U.R.L.
3, rue de la Chapelle
67630 Lauterbourg
France

Téléphone: 03.88.94.82.42.

Téléfax:

Site web: www.carlroth.fr

Fiche de données de sécurité

selon le Règlement (CE) no 1907/2006 (REACH), modifié par le règlement no 2015/830/UE



Bleu de méthylène (C.I. 52015)

numéro d'article: **A514**

RUBRIQUE 2: Identification des dangers

2.1 Classification de la substance ou du mélange

Classification opérée conformément au règlement (CE) no 1272/2008 (CLP)

Classification selon SGH			
Rubrique	Classe de danger	Classe et catégorie de danger	Mention de danger
3.10	toxicité aiguë (orale)	(Acute Tox. 4)	H302
4.1C	dangereux pour le milieu aquatique - danger chronique	(Aquatic Chronic 3)	H412

2.2 Éléments d'étiquetage

Étiquetage selon le règlement (CE) no 1272/2008 (CLP)

Mention d'avertissement

Attention

Pictogrammes

GHS07



Mentions de danger

H302

Nocif en cas d'ingestion

H412

Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme

Conseils de prudence

Conseils de prudence - prévention

P270

Ne pas manger, boire ou fumer en manipulant ce produit.

P273

Éviter le rejet dans l'environnement.

Étiquetage de paquets dont le contenu n'excède pas 125 ml

Mention d'avertissement: **Attention**

Symbole(s)



H412

Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.

2.3 Autres dangers

Il n'y a aucune information additionnelle.

Fiche de données de sécurité

selon le Règlement (CE) no 1907/2006 (REACH), modifié par le règlement no 2015/830/UE



Bleu de méthylène (C.I. 52015)

numéro d'article: **A514**

RUBRIQUE 3: Composition/informations sur les composants

3.1 Substances

Nom de la substance	Bleu de méthylène
Numéro CE	200-515-2
Numéro CAS	61-73-4
Formule moléculaire	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse molaire	319,9 g/mol

RUBRIQUE 4: Premiers secours

4.1 Description des premiers secours



Notes générales

Enlever les vêtements contaminés.

Après inhalation

Fournir de l'air frais. En cas de malaise ou en cas de doute, consulter un médecin.

Après contact cutané

Rincer la peau à l'eau/se doucher. En cas de malaise ou en cas de doute, consulter un médecin.

Après contact oculaire

Rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. En cas de malaise ou en cas de doute, consulter un médecin.

Après ingestion

Rincer la bouche immédiatement et boire beaucoup d'eau. Appeler un médecin.

4.2 Principaux symptômes et effets, aigus et différés

Céphalées, Difficultés respiratoires, Troubles du rythme cardiaque, Spasmes, Cyanose (coloration bleue du sang)

4.3 Indication des éventuels soins médicaux immédiats et traitements particuliers nécessaires

aucune

RUBRIQUE 5: Mesures de lutte contre l'incendie

5.1 Moyens d'extinction



Moyens d'extinction appropriés

Adapter les mesures d'extinction au milieu environnant
l'eau pulvérisée, mousse, poudre d'extincteur à sec, dioxyde de carbone (CO₂)

Fiche de données de sécurité

selon le Règlement (CE) no 1907/2006 (REACH), modifié par le règlement no 2015/830/UE



Bleu de méthylène (C.I. 52015)

numéro d'article: **A514**

Moyens d'extinction inappropriés

jet d'eau à pleine puissance

5.2 Dangers particuliers résultant de la substance ou du mélange

Combustible.

Produits de combustion dangereux

En cas d'incendie, risque de dégagement de: oxydes azotés (NOx), monoxyde de carbone (CO), dioxyde de carbone (CO2), oxydes de soufre (SOx), chlorure d'hydrogène (HCl)

5.3 Conseils aux pompiers

Combattre l'incendie à distance en prenant les précautions normales. Porter un appareil respiratoire autonome. Ne pas laisser l'eau d'extinction s'écouler dans les égouts.

RUBRIQUE 6: Mesures à prendre en cas de dispersion accidentelle

6.1 Précautions individuelles, équipement de protection et procédures d'urgence



Pour les non-secouristes

Ne pas respirer les poussières. Éviter le contact avec la peau et les yeux.

6.2 Précautions pour la protection de l'environnement

Éviter la contamination des égouts, des eaux de surface et des eaux souterraines.

6.3 Méthodes et matériel de confinement et de nettoyage

Conseils concernant le confinement d'un déversement

Couverture des égouts.

Conseils concernant le nettoyage d'un déversement

Ramasser mécaniquement. La lutte contre les poussières.

Toute autre information concernant les déversements et les dispersions

Placer dans un récipient approprié pour l'élimination.

6.4 Référence à d'autres rubriques

Produits de combustion dangereux: voir la rubrique 5. Équipement de protection individuel: voir rubrique 8. Matières incompatibles: voir rubrique 10. Considérations relatives à l'élimination: voir rubrique 13.

RUBRIQUE 7: Manipulation et stockage

7.1 Précautions à prendre pour une manipulation sans danger

Manipuler et ouvrir le récipient avec prudence. Bien nettoyer les surfaces contaminées.

• Mesures destinées à prévenir les incendies et à empêcher la production de particules en suspension et de poussières

Élimination de dépôts de poussières.

Conseils d'ordre général en matière d'hygiène du travail

Se laver les mains avant les pauses et à la fin du travail.

7.2 Conditions d'un stockage sûr, y compris d'éventuelles incompatibilités

Maintenir le récipient fermé de manière étanche. Stocker dans un endroit sec.

Fiche de données de sécurité

selon le Règlement (CE) no 1907/2006 (REACH), modifié par le règlement no 2015/830/UE



Bleu de méthylène (C.I. 52015)

numéro d'article: A514

Substances ou mélanges incompatibles

Observez le stockage compatible de produits chimiques.

Considération des autres conseils

• Exigences en matière de ventilation

Utilisation d'une ventilation locale et générale.

• Conception particulière des locaux ou des réservoirs de stockage

Température de stockage recommandée: 15 – 25 °C.

7.3 Utilisation(s) finale(s) particulière(s)

Aucune information disponible.

RUBRIQUE 8: Contrôles de l'exposition/protection individuelle

8.1 Paramètres de contrôle

Valeurs limites nationales

Valeurs limites d'exposition professionnelle (limites d'exposition sur le lieu de travail)

Pays	Nom de l'agent	No CAS	Mention	Identificateur	VME [mg/m³]	VLCT [mg/m³]	Source
FR	poussières réputées sans effet spécifique		i	VME	10		INRS
FR	poussières réputées sans effet spécifique		r	VME	5		INRS

Mention

i Fraction inhalable

r Fraction alvéolaire

VLCT Valeur limite court terme (limite d'exposition à court terme): valeur limite au-dessus de laquelle il ne devrait pas y avoir d'exposition et qui se rapporte à une période de quinze minutes (sauf indication contraire)

VME Valeur limite de moyenne d'exposition (limite d'exposition à long terme): mesuré ou calculé par rapport à une période de référence de huit heures, moyenne pondérée dans le temps (sauf indication contraire)

8.2 Contrôles de l'exposition

Mesures de protection individuelle (équipement de protection individuelle)

Protection des yeux/du visage



Utilisation des lunettes de protection avec une protection sur les côtés.

Protection de la peau



• protection des mains

Porter des gants appropriés. Un gant de protection contre les substances chimiques selon la norme EN 374 est approprié. Pour un usage spécial il est recommandé de vérifier la résistance des gants de protection indiqué plus haut contre les produits chimiques avec le fournisseur de ces gants.

• type de matière

NBR (Caoutchouc nitrile)

Fiche de données de sécurité

selon le Règlement (CE) no 1907/2006 (REACH), modifié par le règlement no 2015/830/UE



Bleu de méthylène (C.I. 52015)

numéro d'article: **A514**

- **épaisseur de la matière**

>0,11 mm

- **délai normal ou minimal de rupture de la matière constitutive du gant**

>480 minutes (perméation: niveau 6)

- **mesures de protection diverse**

Faire des périodes de récupération pour la régénération de la peau. Une protection de la peau (crèmes barrières/pommades) est recommandée.

Protection respiratoire



Une protection respiratoire est nécessaire lors de: Dégagement de poussière. Filtre à particules (EN 143). P2 (filtre au moins 94 % des particules atmosphériques, code couleur: blanc).

Contrôles d'exposition liés à la protection de l'environnement

Éviter la contamination des égouts, des eaux de surface et des eaux souterraines.

RUBRIQUE 9: Propriétés physiques et chimiques

9.1 Informations sur les propriétés physiques et chimiques essentielles

Aspect

État physique	solide (poudre cristalline)
Couleur	vert foncé
Odeur	inodore
Seuil olfactif	Il n'existe pas de données disponibles

Autres paramètres physiques et chimiques

(valeur de) pH	~ 3 (eau: 10 ⁻⁹ /l, 20 °C)
Point de fusion/point de congélation	180 – 190 °C
Point initial d'ébullition et intervalle d'ébullition	Cette information n'est pas disponible.
Point d'éclair	ne s'applique pas
Taux d'évaporation	il n'existe pas de données disponibles
Inflammabilité (solide, gaz)	Ces informations ne sont pas disponibles
<u>Limites d'explosivité</u>	
• limite inférieure d'explosivité (LIE)	cette information n'est pas disponible
• limite supérieure d'explosivité (LSE)	cette information n'est pas disponible
Limites d'explosivité des nuages de poussière	ces informations ne sont pas disponibles
Pression de vapeur	Cette information n'est pas disponible.
Densité	Cette information n'est pas disponible.
Densité de vapeur	Cette information n'est pas disponible.
Densité globale	400 – 600 kg/m ³

Fiche de données de sécurité

selon le Règlement (CE) no 1907/2006 (REACH), modifié par le règlement no 2015/830/UE



Bleu de méthylène (C.I. 52015)

numéro d'article: **A514**

Densité relative	Des informations sur cette propriété ne sont pas disponibles.
<u>Solubilité(s)</u>	
Solubilité dans l'eau	~ 40 g/l à 20 °C
<u>Coefficient de partage</u>	
n-octanol/eau (log KOW)	5,85 (TOXNET)
Température d'auto-inflammabilité	Des informations sur cette propriété ne sont pas disponibles.
Température de décomposition	>190 °C
Viscosité	non pertinent (matière solide)
Propriétés explosives	N'est pas classé comme explosible
Propriétés comburantes	aucune

9.2 Autres informations

Il n'y a aucune information additionnelle.

RUBRIQUE 10: Stabilité et réactivité

10.1 Réactivité

Susceptibilité d'un coup de poussière.

10.2 Stabilité chimique

Le matériau est stable dans les conditions ambiantes normales et prévisibles de stockage et de manipulation, en ce qui concerne la température et la pression.

10.3 Possibilité de réactions dangereuses

Vive réaction avec: Comburant puissant

10.4 Conditions à éviter

Conserver à l'écart de la chaleur. - La décomposition s'opère à partir de températures de: >190 °C.

10.5 Matières incompatibles

Il n'y a aucune information additionnelle.

10.6 Produits de décomposition dangereux

Produits de combustion dangereux: voir la rubrique 5.

RUBRIQUE 11: Informations toxicologiques

11.1 Informations sur les effets toxicologiques

Toxicité aiguë

Voie d'exposition	Effet	Valeur	Espèce	Source
oral	LD50	1.180 mg/kg	rat	TOXNET

Corrosion/irritation cutanée

N'est pas classé comme corrosif ou irritant pour la peau.

Lésion oculaire grave/sévère irritation des yeux

N'est pas classé comme causant des lésions graves aux yeux ou comme irritant pour les yeux.

Fiche de données de sécurité

selon le Règlement (CE) no 1907/2006 (REACH), modifié par le règlement no 2015/830/UE



Bleu de méthylène (C.I. 52015)

numéro d'article: **A514**

Sensibilisation respiratoire ou cutanée

N'est pas classé comme sensibilisant respiratoire ou sensibilisant cutané.

Résumé de l'évaluation des propriétés CMR

N'est pas classé comme mutagène sur les cellules germinales, cancérogène ni toxique pour la reproduction

• Toxicité spécifique pour certains organes cibles - exposition unique

N'est pas classé comme un toxique spécifique pour certains organes cibles (exposition unique).

• Toxicité spécifique pour certains organes cibles - exposition répétée

N'est pas classé comme un toxique spécifique pour certains organes cibles (exposition répétée).

Danger en cas d'aspiration

N'est pas classé comme présentant un danger en cas d'aspiration.

Symptômes liés aux caractéristiques physiques, chimiques et toxicologiques

• En cas d'ingestion

des données ne sont pas disponibles

• En cas de contact avec les yeux

des données ne sont pas disponibles

• En cas d'inhalation

L'inhalation de poussière peut causer une irritation des voies respiratoires

• En cas de contact avec la peau

Un contact fréquent et permanent avec la peau peut provoquer des irritations cutanées

Autres informations

Aucune

RUBRIQUE 12: Informations écologiques

12.1 Toxicité

Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.

Toxicité aquatique (aiguë)

Effet	Valeur	Espèce	Durée d'exposition
EC50	2.260 mg/l	daphnia magna	48 h
LC50	45 mg/l	Pimephales promelas	96 h

Toxicité aquatique (chronique)

Peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.

12.2 Processus de la dégradabilité

Demande Théorique en Oxygène avec une nitrification: 2,192 mg/mg

Demande Théorique en Oxygène: 1,951 mg/mg

Dioxyde de Carbone Théorique: 2,201 mg/mg

12.3 Potentiel de bioaccumulation

La substance est considérée comme très bioaccumulable.

n-octanol/eau (log KOW)

5,85

Fiche de données de sécurité

selon le Règlement (CE) no 1907/2006 (REACH), modifié par le règlement no 2015/830/UE



Bleu de méthylène (C.I. 52015)

numéro d'article: **A514**

12.4 Mobilité dans le sol

Des données ne sont pas disponibles.

12.5 Résultats des évaluations PBT et vPvB

Des données ne sont pas disponibles.

12.6 Autres effets néfastes

Des données ne sont pas disponibles.

RUBRIQUE 13: Considérations relatives à l'élimination

13.1 Méthodes de traitement des déchets



Éliminer le produit et son récipient comme un déchet dangereux. Éliminer le contenu/récipient conformément à la réglementation locale/régionale/nationale/internationale.

Informations pertinentes pour l'évacuation des eaux usées

Ne pas jeter les résidus à l'égout. Éviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales/la fiche de données de sécurité.

Informations pertinentes pour l'évacuation des eaux usées

Ne pas jeter les résidus à l'égout. Éviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales/la fiche de données de sécurité.

13.2 Dispositions pertinentes relatives à la prévention des déchets

Selon la branche professionnelle et le processus, la classification dans une catégorie de déchets doit être effectuée conformément à la directive allemande EAVK.

13.3 Remarques

Les déchets sont à trier selon les catégories qui peuvent être traitées séparément dans les installations locales ou nationales de gestion des déchets. Veuillez bien noter toute disposition nationale ou régionale pertinente.

RUBRIQUE 14: Informations relatives au transport

- | | | |
|-------------|---|--|
| 14.1 | Numéro ONU | (non soumis aux règlements sur le transport) |
| 14.2 | Désignation officielle de transport de l'ONU | non pertinent |
| 14.3 | Classe(s) de danger pour le transport | non pertinent |
| | Classe | - |
| 14.4 | Groupe d'emballage | non pertinent |
| 14.5 | Dangers pour l'environnement | aucune (pas dangereux pour l'environnement selon le règlement sur les transports des marchandises dangereuses) |
| 14.6 | Précautions particulières à prendre par l'utilisateur | |
| | Il n'y a aucune information additionnelle. | |
| 14.7 | Transport en vrac conformément à l'annexe II de la convention MARPOL et au recueil IBC | |
| | Le transport en vrac de cargaisons n'est pas prévu. | |

Fiche de données de sécurité

selon le Règlement (CE) no 1907/2006 (REACH), modifié par le règlement no 2015/830/UE



Bleu de méthylène (C.I. 52015)

numéro d'article: **A514**

14.8 Informations pour chacun des règlements types des Nations unies

- **Transport par route, par rail ou par voie navigable de marchandises dangereuses (ADR/RID/ADN)**

Non soumis à l'ADR, au RID et à l'ADN.

- **Code maritime international des marchandises dangereuses (IMDG)**

Non soumis à l'IMDG.

- **Organisation de l'aviation civile internationale (OACI-IATA/DGR)**

Non soumis à l'OACI-IATA.

RUBRIQUE 15: Informations relatives à la réglementation

15.1 Réglementations/législation particulières à la substance ou au mélange en matière de sécurité, de santé et d'environnement

Dispositions pertinentes de l'Union européenne (UE)

- **Règlement 649/2012/UE concernant les exportations et importations de produits chimiques dangereux (PIC)**

Pas énuméré.

- **Règlement 1005/2009/CE relatif à des substances qui appauvrissent la couche d'ozone (ODS)**

Pas énuméré.

- **Règlement 850/2004/CE concernant les polluants organiques persistants (POP)**

Pas énuméré.

- **Restrictions selon REACH, Annexe XVII**

pas énuméré

- **Restrictions selon REACH, titre VIII**

Aucune.

- **Liste des substances soumises à autorisation (REACH, Annexe XIV)/SVHC - liste des candidats**

pas énuméré

- **Directive Seveso**

2012/18/UE (Seveso III)			
No	Substance dangereuse/catégories de danger	Quantité seuil (tonnes) pour l'application des exigences relatives au seuil bas et au seuil haut	Notes
	pas attribué		

Directive 2011/65/UE relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques (RoHS) - Annexe II

pas énuméré

Règlement 166/2006/CE concernant la création d'un registre européen des rejets et des transferts de polluants (PRTR)

pas énuméré

Directive 2000/60/CE établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau

pas énuméré

Fiche de données de sécurité

selon le Règlement (CE) no 1907/2006 (REACH), modifié par le règlement no 2015/830/UE



Bleu de méthylène (C.I. 52015)

numéro d'article: **A514**

Règlement 98/2013/UE sur la commercialisation et l'utilisation de précurseurs d'explosifs
pas énuméré

Règlement 111/2005/CE fixant des règles pour la surveillance du commerce des précurseurs des drogues entre la Communauté et les pays tiers
pas énuméré

Inventaires nationaux

La substance est répertoriée dans les inventaires nationaux suivants:

Pays	Inventaires nationaux	Status
AU	AICS	la substance est répertoriée
CA	DSL	la substance est répertoriée
CN	IECSC	la substance est répertoriée
EU	ECSI	la substance est répertoriée
KR	KECI	la substance est répertoriée
MX	INSQ	la substance est répertoriée
NZ	NZIoC	la substance est répertoriée
PH	PICCS	la substance est répertoriée
TW	TCSI	la substance est répertoriée
US	TSCA	la substance est répertoriée

Légende

AICS	Australian Inventory of Chemical Substances
DSL	Domestic Substances List (DSL)
ECSI	CE inventaire de substances (EINECS, ELINCS, NLP)
IECSC	Inventory of Existing Chemical Substances Produced or Imported in China
INSQ	National Inventory of Chemical Substances
KECI	Korea Existing Chemicals Inventory
NZIoC	New Zealand Inventory of Chemicals
PICCS	Philippine Inventory of Chemicals and Chemical Substances
TCSI	Taiwan Chemical Substance Inventory
TSCA	Toxic Substance Control Act

15.2 Évaluation de la sécurité chimique

Aucune évaluation de la sécurité chimique n'a été effectuée pour la substance.

RUBRIQUE 16: Autres informations

16.1 Indication des modifications (fiche révisée de données de sécurité)

Rubrique	Inscription ancienne (texte/valeur)	Inscription courante (texte/valeur)	Pertinente pour la sécurité
1.1	Numéro d'enregistrement (REACH): Cette information n'est pas disponible.	Numéro d'enregistrement (REACH): L'indication des utilisations identifiées n'est pas nécessaire puisque selon la directive REACH (< 1 t/a) la substance ne nécessite pas un enregistrement	oui
2.2		Pictogrammes: changement dans la liste (tableau)	oui
2.2		Étiquetage de paquets dont le contenu n'ex-cède pas 125 ml: changement dans la liste (tableau)	oui

Fiche de données de sécurité

selon le Règlement (CE) no 1907/2006 (REACH), modifié par le règlement no 2015/830/UE



Bleu de méthylène (C.I. 52015)

numéro d'article: **A514**

Rubrique	Inscription ancienne (texte/valeur)	Inscription courante (texte/valeur)	Pertinente pour la sécurité
8.1	Valeurs limites d'exposition professionnelle (limites d'exposition sur le lieu de travail): non pertinent	Valeurs limites d'exposition professionnelle (limites d'exposition sur le lieu de travail)	oui
8.1		Valeurs limites d'exposition professionnelle (limites d'exposition sur le lieu de travail): changement dans la liste (tableau)	oui
14.8		• Organisation de l'aviation civile internationale (OACI-IATA/DGR): Non soumis à l'OACI-IATA.	oui

Abréviations et acronymes

Abr.	Description des abréviations utilisées
ADN	Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par voies de navigation intérieures
ADR	Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route
CAS	Chemical Abstracts Service (numéro d'enregistrement auprès du Chemical Abstracts Service. Identifiant numérique unique n'ayant aucune signification chimique)
CLP	Règlement (CE) no 1272/2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage (Classification, Labeling and Packaging) des substances et des mélanges
CMR	Cancérogène, Mutagène ou toxique pour la Reproduction
DGR	Dangerous Goods Regulations (règlement sur les transports des marchandises dangereuses - voir IATA/DGR)
EINECS	European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances (inventaire européen des substances chimiques commerciales existantes)
ELINCS	European List of Notified Chemical Substances (liste européenne des substances chimiques notifiées)
IATA	Association Internationale du Transport Aérien
IATA/DGR	Dangerous Goods Regulations (DGR) for the air transport (IATA) (Règlement sur les transports des marchandises dangereuses pour le transport aérien)
IMDG	International Maritime Dangerous Goods Code (code maritime international des marchandises dangereuses)
INRS	Aide mémoire technique INRS sur les valeurs limites d'exposition (ED 984) (http://www.inrs.fr/accueil/produits/mediatheque/doc/publications.html?refINRS=ED%20984)
MARPOL	la convention internationale concernant la pollution de la mer (abrev. de "Marine Pollutant")
NLP	No-Longer Polymer (ne figure plus sur la liste des polymères)
OACI	Organisation de l'Aviation Civile Internationale
PBT	Persistant, Bioaccumulable et Toxique
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (enregistrement, évaluation, autorisation et restriction des substances chimiques)
RID	Règlement concernant le transport International ferroviaire des marchandises Dangereuses
SGH	"Système Général Harmonisé pour la classification et l'étiquetage des produits chimiques" développé par les Nations unies
SVHC	Substance of Very High Concern (substance extrêmement préoccupante)
VLCT	valeur limite court terme
VME	valeur limite de moyenne d'exposition

Fiche de données de sécurité

selon le Règlement (CE) no 1907/2006 (REACH), modifié par le règlement no 2015/830/UE



Bleu de méthylène (C.I. 52015)

numéro d'article: **A514**

Abr.	Description des abréviations utilisées
vPvB	very Persistent and very Bioaccumulative (très persistant et très bioaccumulable)

Principales références bibliographiques et sources de données

- Règlement (CE) no 1907/2006 (REACH), modifié par 2015/830/UE
- Règlement (CE) no 1272/2008 (CLP, UE SGH)
- Dangerous Goods Regulations (DGR) for the air transport (IATA) (Règlement sur les transports des marchandises dangereuses pour le transport aérien)
- Code maritime international des marchandises dangereuses (IMDG)

Liste des phrases (code et texte intégral comme indiqué dans le chapitre 2 et 3)

Code	Texte
H302	nocif en cas d'ingestion
H412	nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme

Clause de non-responsabilité

Les informations figurant dans cette fiche de données de sécurité correspondent à nos connaissances actuelles au moment de l'impression. Ces informations visent à fournir des points de repère pour une manipulation sûre du produit objet de cette fiche de données de sécurité, concernant en particulier son stockage, sa mise en oeuvre, son transport et son élimination. Les indications ne sont pas applicables à d'autres produits. Dans la mesure où le produit est mélangé ou mis en oeuvre avec d'autres matériaux, cette fiche de données de sécurité n'est pas automatiquement valable pour la matière ainsi produite.