



Adsorption d'un colorant cationique d'un milieu aqueux sur une argile locale activée (adsorption of dyes on activated local clay in aqueous solution)

H. Sadki*, K. Ziat et M. Saidi

Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux, Substances Naturelles et Environnement, Département de chimie, Faculté des Sciences et Techniques de Tanger, Université Abdelmalek Essaàdi, Maroc.

Received 7 Dec 2013, Revised 16 July 2014, Accepted 17 July 2014

*Corresponding Author. E-mail: houda_sadki@hotmail.com

Résumé

Le présent travail a pour objectif de réduire l'impact des colorants basiques comme le bleu de méthylène par une argile marocaine naturelle et activée en utilisant la technique d'adsorption. La caractérisation physicochimique de cette argile, indique des phases phylliteuses comme la muscovite et la chlorite-serpentine. Les expériences d'adsorption montrent que l'argile utilisée est très efficace dans l'élimination du bleu de méthylène à des concentrations relativement faibles en milieu aqueux. Les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile brute sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir. Des capacités d'adsorption de l'ordre de 19,194 mg/g pour l'argile brute et 36,5 mg/g pour l'argile activée ont été déterminées à partir de l'isotherme de Langmuir. Ces valeurs montrent que l'argile activée présente une meilleure capacité d'adsorption du fait qu'elle renferme un important pourcentage de fraction argileuse.

Mots clés : Argile, adsorption, bleu de méthylène, eau, polluants.

Abstract

This work aims to reduce the impact of basic dyes such as methylene blue by Moroccan natural and activated clay, using the technique of adsorption. The physico-chemical characterization of this clay shows the presence of muscovite and chlorite-serpentine. The adsorption experiments show that the used clay is very effective in the removal of a basic dye like the methylene blue to relatively low concentrations in aqueous medium. The adsorption isotherms of the methylene blue dye on the raw clay are described satisfactorily by the Langmuir model and capacity were determined from the Langmuir isotherm, which are respectively 19.194 and 36.5 mg/g for the raw and activated clay.

Keywords: Clay, adsorption, methylene blue, water pollutants.

1. Introduction

L'eau est à l'origine de la vie sur la terre. Pourtant, diverses activités humaines : industrielles, urbaines ou agricoles, provoquent sa pollution. A titre d'exemple, les teintures synthétiques utilisées en industrie textile sont déversées directement dans l'environnement aquatique sans aucun traitement préalable.

Suite à cette grande menace de l'environnement, de nombreux travaux ont été réalisés sur la dépollution de l'eau au cours de ces dernières années. Plusieurs techniques de dépollution sont développées, dont l'adsorption est la plus employée. Des chercheurs ont ainsi montré qu'une grande variété de matériaux d'origine naturelle ou biologique avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en polluants organiques présents dans l'eau [1].

A l'heure actuelle, le charbon actif est considéré comme l'un des adsorbants les plus polyvalents et de nombreux travaux font ressortir son efficacité, mais son utilisation reste limitée à cause des difficultés de sa régénération et de son coût élevé [2]. Une solution alternative consisterait à utiliser d'autres matériaux adsorbants efficaces et plus économiques. Notre choix a porté sur un matériau qui se trouve en abondance au Maroc, c'est l'argile [3]. Ses potentialités d'utilisation à l'état naturel selon les variétés présentes dans les différentes régions sont bien en dessous des possibilités offertes par leurs diverses propriétés [4, 5].

2. Matériels et Méthodes

L'étude est portée sur l'adsorption du bleu de méthylène, un colorant basique, de formule chimique $C_{16}H_{18}N_3SCl$ et de masse molaire 319,85 g/mol par une argile provenant de la région d'Alhoceima située au nord du Maroc. Les échantillons d'argile sont nettoyés, finement broyés, tamisés jusqu'à 100 μm , et puis activés par l'acide sulfurique à différentes températures.

2.1. Méthodes de Caractérisation

Notre argile est caractérisée par trois méthodes physico-chimiques : la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier et la spectroscopie de fluorescence X. La première est réalisée sur un diffractomètre Panalytical X'Pert PRO en utilisant la radiation K_{α} du cuivre, la seconde sur pastille de KBr en utilisant un spectromètre VERTX 70 dans l'intervalle de longueurs d'onde 400-1000 cm^{-1} et l'analyse chimique élémentaire par fluorescence X est effectuée sur un spectromètre séquentiel Axios de Panalytical.

2.2. Etude de l'adsorption

L'adsorption des colorants organiques et en particulier le bleu de méthylène (BM) par des argiles a été étudiée par plusieurs auteurs [6; 7]. Ils ont montré que les argiles présentent une affinité d'adsorption vis-à-vis des formes heteroaromatiques cationiques.

Dans le présent travail, nous avons suivi la cinétique d'adsorption du BM sur l'argile brute à température ambiante, et activée par H_2SO_4 à 20°C, 40°C et 80°C afin d'avoir le temps optimal nécessaire pour atteindre l'équilibre et obtenir une adsorption efficace. Des isothermes d'adsorption de l'argile brute et activée à 80°C, et des capacités d'adsorption ont été déterminées.

3. Résultats et Discussion

3.1. Méthodes de Caractérisation

3.1.1. Spectroscopie de fluorescence X

L'analyse chimique élémentaire de l'argile brute (Table 1) montre que la silice et l'alumine sont ses constituants prédominants. Ils s'y trouvent dans un rapport SiO_2/Al_2O_3 égale à 2,85, indiquant une teneur non négligeable en silice libre. La composition globale des autres oxydes (Fe_2O_3 , MgO, K_2O et Na_2O) atteint un pourcentage de 9,39, ce qui montre que notre argile n'est pas pure. En outre, la teneur élevée de ces oxydes par rapport aux teneurs des autres oxydes montre probablement que l'argile contient des cations échangeables comme Mg^{2+} , K^+ ou Na^+ . La faible teneur en CaO, indique une faible quantité en carbonate de calcium.

Table 1 : Composition massique de l'argile brute.

Oxyde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	PaF	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	TiO ₂	SO ₃
Composition	61,2	21,5	6,16	4,47	1,82	1,72	1,38	0,773	0,618	0,131

P ₂ O ₅	MnO ₂	Cl	ZrO ₂	BaO	Cr ₂ O ₃	ZnO	SrO	Rb	NiO ₂	Nb
0,0949	0,0514	0,0214	0,0206	0,0202	0,0131	0,0098	0,00869	0,00758	0,007	<<

3.1.2. Diffraction des Rayons X

Le résultat de l'analyse par diffraction des rayons X de l'argile brute, est donné sur la figure 1. En plus du quartz et de l'ankerite, on constate une fraction argileuse intéressante constituée essentiellement de muscovite et de chlorite-serpentine. Ce sont des phases phylliteuses, composées de silicates hydroxylés d'aluminium et de potassium.

3.1.3. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Le spectre IRTF obtenu pour l'argile brute est représenté sur la figure 2. L'examen de ce spectre fait apparaître des bandes d'adsorption des groupements OH, des carbonates, des silicates, M-O des matériaux phyllosilicatés qui confirment les résultats donnés par la diffraction des RX.

3.2. Expériences d'adsorption

3.2.1. Optimisation de la masse d'une argile brute et activée

Le but de cette manipulation est d'optimiser la masse nécessaire pour avoir une adsorption efficace du bleu de méthylène sur l'argile brute et activée à différentes températures (Figure 3).

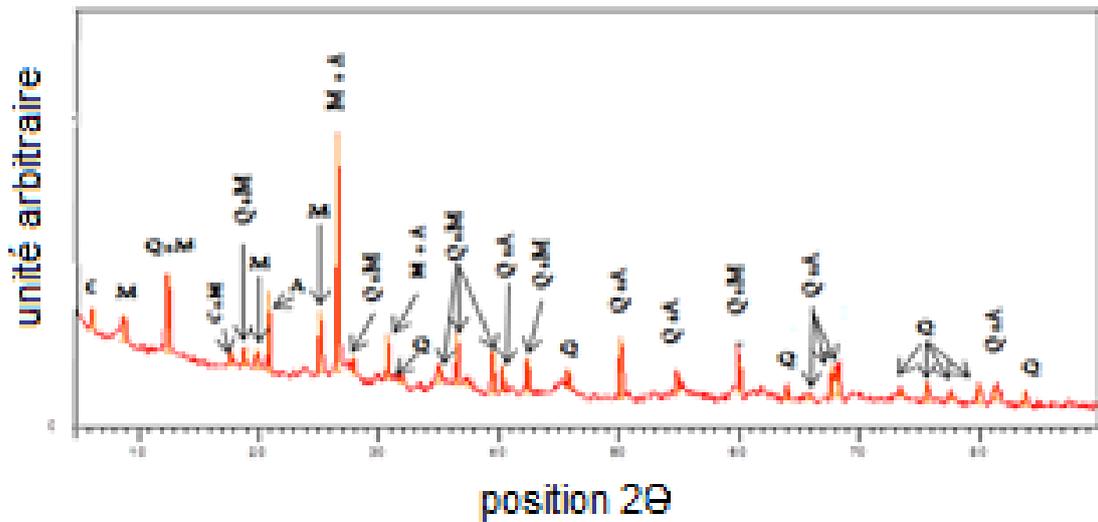


Figure 1: Diffractogramme des rayons X de l'argile brute.
 (C : Chlorite-Serpentine, M : Muscovite, Q : Quartz et A : Ankerite)

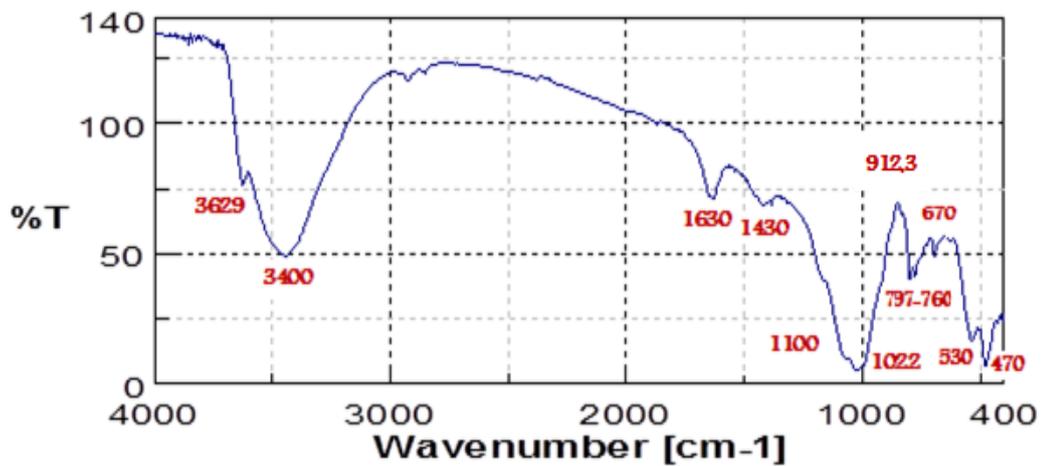


Figure 2: Spectre IRTF de l'argile Brute.

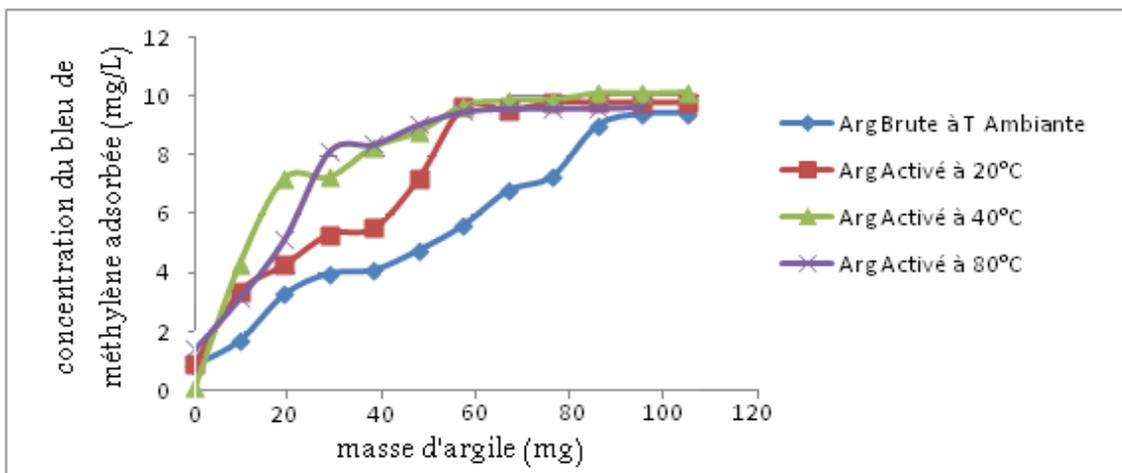


Figure 3 : Evolution de la concentration du bleu de méthylène adsorbée en fonction de la masse d'argile brute et activée.

On remarque qu'une masse optimale de 100mg d'argile brute est suffisante pour atteindre l'équilibre et avoir une adsorption efficace. Les masses optimales d'argile activée à 20°C, 40°C et 80°C sont plus petites. Elles sont respectivement de 80 mg pour l'argile activée à 20°C et de 60 mg pour celle activée à 40°C et 80°C. On observe ainsi une augmentation de la quantité du bleu de méthylène adsorbée lorsque la masse d'adsorbant introduit augmente. L'amélioration du rendement peut être justifiée par l'augmentation des sites d'adsorption avec l'augmentation de la masse.

3.2.2. Détermination du temps optimal d'adsorption de l'argile brute et activée

La détermination du temps nécessaire pour avoir une adsorption efficace du bleu de méthylène sur des masses optimales d'argile brute et activée est indiquée sur la figure 4.

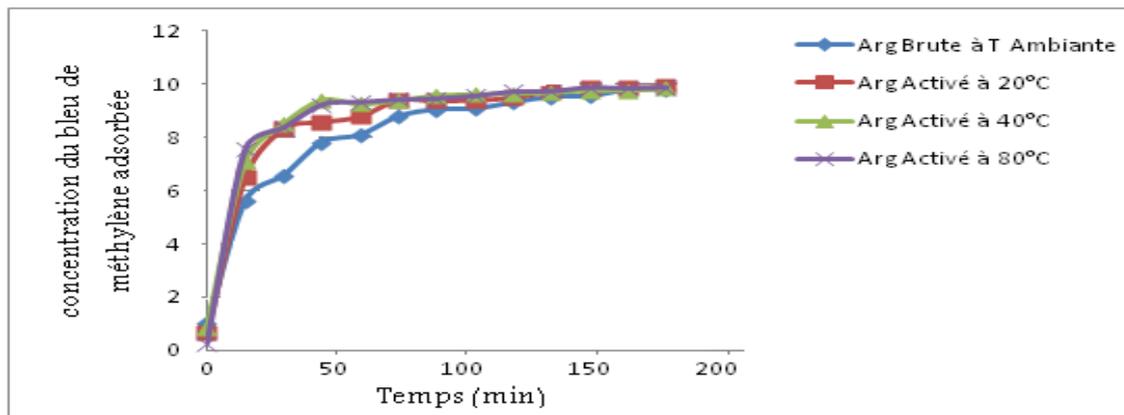


Figure 4: Evolution de la concentration du bleu de méthylène adsorbée par l'argile brute, et activée en fonction du temps

La quantité du bleu de méthylène adsorbée augmente rapidement avec le temps jusqu'à 40mn puis lentement pour atteindre l'équilibre avec une adsorption efficace au bout d'un temps optimal d'adsorption de 3h. Le temps d'équilibre pour les argiles activées à 20°C, 40°C et 80°C réduit jusqu'à 2h.

L'adsorption est donc bien améliorée pour l'argile activée. En outre, plus la température d'activation d'argile augmente, plus la quantité du bleu de méthylène adsorbée augmente, et le temps de contact diminue. Ceci peut être expliqué par le fait que l'activation à des températures croissantes permet une augmentation de la surface spécifique, la porosité et l'acidité de la surface [8]. L'attaque de l'argile brute par l'acide sulfurique permet la désagrégation de ses particules, l'élimination de plusieurs impuretés minérales et l'enlèvement des cations de la couche octaédrique [9].

3.2.3. Isothermes d'adsorption de l'argile brute et activée à 80°C

Pour interpréter le phénomène d'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile étudiée, nous avons appliqué les modèles de Freundlich et Langmuir.

Modèle de Freundlich: $Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$; avec : K_f la capacité d'adsorption, n : l'intensité d'adsorption, Q_e : la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) et C_e : la concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/l).

Modèle de Langmuir: $\frac{1}{Q_e} = \left[\frac{1}{Q_m \cdot K} \right] \cdot \left(\frac{1}{C_e} \right) + \left(\frac{1}{Q_m} \right)$; avec : Q_m est la capacité maximale en (mg/g).

L'isotherme expérimentale, de Freundlich et de Langmuir de l'argile brute et activée à 80°C sont données respectivement sur les figures 5 et 6. Les valeurs des constantes correspondant à chaque modèle sont récapitulées dans la table 2.

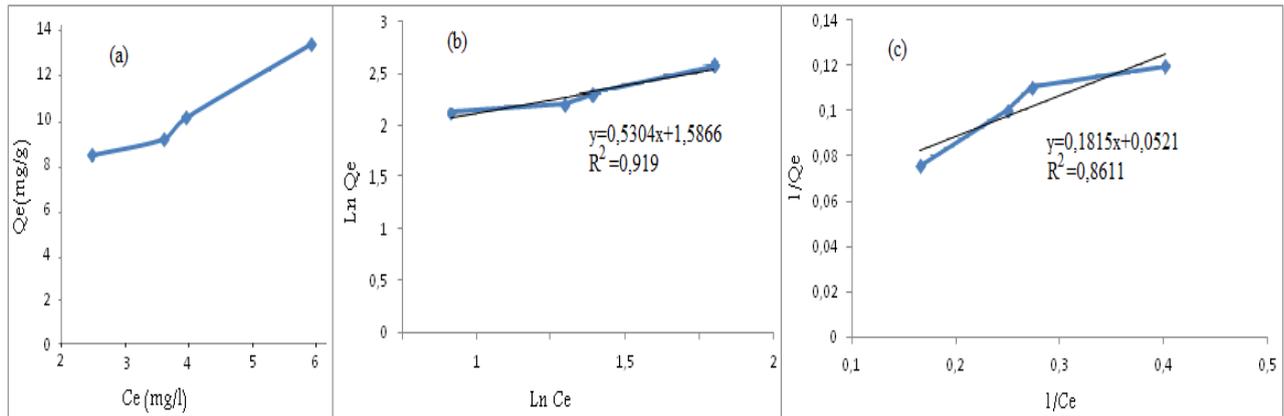


Figure 5: (a) Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile brute, (b) Isotherme de Freundlich d'adsorption du bleu de méthylène, (c) Isotherme de Langmuir d'adsorption du bleu de méthylène.

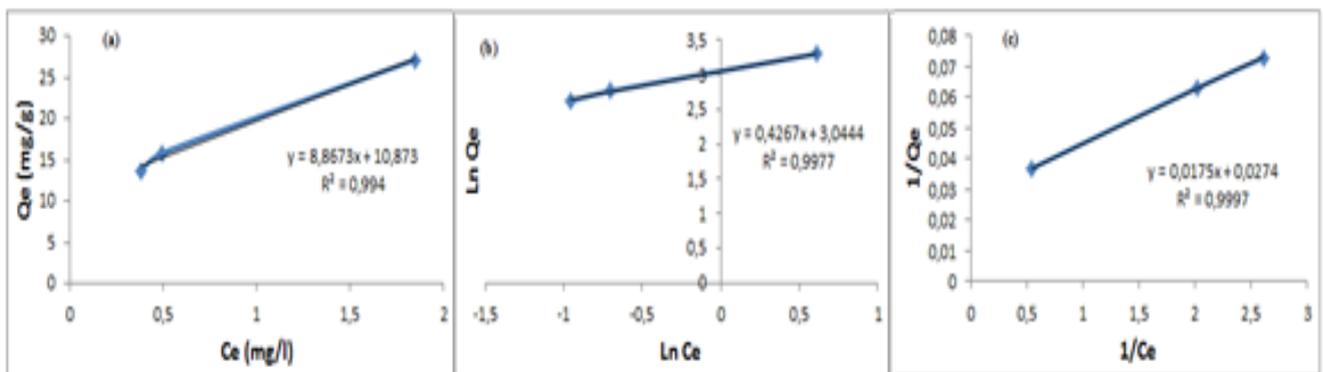


Figure 6 : (a) Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile activée à 80°C, (b) Isotherme de Freundlich d'adsorption du bleu de méthylène, (c) Isotherme de Langmuir d'adsorption du bleu de méthylène.

Table 2 : Récapitulatif des constantes de Freundlich et Langmuir

Argile	Freundlich			Langmuir		
	1/n	K _f	R ²	Q _m	K	R ²
Brute	0,5304	4,89	0,919	19,194	0,287	0,8611
Activée	0,4267	21	0,9977	36,5	1,56	0,9997

La pente 1/n est un indice de l'intensité de l'adsorption ou de l'hétérogénéité de la surface. Une situation telle que 1/n < 1 est la plus commune et correspond à une isotherme de Langmuir normale de type L où l'adsorption s'avère favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent ce qui signifie qu'un tel processus n'implique pas de forte interaction entre les molécules adsorbées [10]. L'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile étudiée ne suit donc pas l'isotherme de Freundlich.

Les capacités d'adsorption maximales, déterminées à partir de l'isotherme de Langmuir, sont respectivement de 19,194 et 36,5 mg/g pour l'argile brute et celle activée à 80°C. Ces valeurs montrent que l'argile activée présente une meilleure capacité d'adsorption du fait qu'elle renferme un pourcentage de fraction argileuse plus important.

Conclusion

Les expériences d'adsorption montrent que l'argile utilisée est très efficace dans l'élimination d'un colorant basique comme le bleu de méthylène à des concentrations relativement faibles en milieu aqueux. Son activation améliore beaucoup sa capacité d'adsorption, qui atteint une valeur de l'ordre de 36,5 mg/g. Ainsi, une grande contribution à la protection de l'environnement, en particulier à la purification de l'eau et la valorisation des argiles marocaines a été mise en évidence au cours de ce travail.

Références

1. Amirouche L., Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, (2011).
2. El-Qada E., Allen S. et Walker G. *Chemical Engineering* 142 (2008) 1
3. Stavropoulos G.G. et Zabaniotou A. A. *Micro porous and mesoporous material* 82 (2005) 79
4. Paradas E.G., Sanchez M.V., Cicciana M.S., Sanchez J.C., Perez M. *Chemical Technology and Biotechnology* (1993) 56
5. Bergaya F., Theng B.K.G. and Lagaly G. Handbook of Clay Science, *Developments in Clay Science*, Vol. 1, Elsevier (2006).
6. Bailey S.E., Olin T.J., Bricka M., Adrian D.D. *Water Research* 33 (1999) 2469
7. Orthman J., Zhu H.Y., Lu G.Q. *Separation and Purification Technology* 31 (2003) 53
8. Anthony L., Elaboration et caractérisation de Nanocomposites modèles Laponite/Polyoxyde d'éthylène,(2006).
- 9- Wypych F. et Gundappa Satyanarayana K. *Clay Surfaces*, Edition Elsevier (2004)
- 10- Hasnain Isa M., Lang L.S., Faridah A.H., Asaari, Hamidi A., Aziz, Azam Ramli N., Jaya Paul A., Dhas. *Dyes and pigments* 74 (2007) 446

(2014) ; <http://www.jmaterenvironsci.com>