

INFLUENCE DU TEMPS ET DU TAUX D'ACTIVATION DE LA BENTONITE SUR L'ADSORPTION DE L'ANILINE

N. SEGHAIRI, S. ACHOUR

Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface LARHYSS
Faculté des Sciences et des Sciences de l'Ingénieur, Université de Biskra,
B.P. 145, R.P. 07000, Biskra, Algérie
E-mail : Info@larhyss.net , Tel/Fax : (+213) 33 73 32 04

RESUME

L'objectif de cette étude est de déterminer les conditions optimales d'activation de la bentonite de Mostaghanem, au cours de l'élimination d'un composé organique test, l'aniline. Nous avons traité la bentonite à l'acide sulfurique pour différents temps et taux d'activation. Afin d'observer les effets d'un tel traitement sur les capacités d'adsorption de la bentonite, nous avons déterminé les paramètres d'équilibre et étudié les cinétiques des réactions. Les résultats de ces essais sont systématiquement comparés à ceux obtenus en présence d'une bentonite brute, non traitée. Les meilleurs résultats concernant l'élimination de l'aniline ont été obtenus pour un rapport acide/bentonite égal à 0,20 et un temps d'activation de 30 minutes.

1 INTRODUCTION

La pollution chimique a différentes origines qu'il est nécessaire de connaître car le mode d'apport du toxique au milieu naturel, conditionne souvent le choix des techniques à adopter pour prévenir et combattre cette pollution (Bontoux, 1982).

Les amines aromatiques sont introduites dans l'environnement par différentes voies. C'est le cas de l'aniline dont la présence dans l'environnement provient essentiellement de rejets d'eaux industrielles (fabrication de pesticides, produits pharmaceutiques, teintures,...) (Kosson et Byrne, 1995). L'aniline peut être hautement toxique et provoquer une méthémoglobinémie et une neurotoxicologie. Des effets mutagènes et cancérigènes ont été observés lors d'essais sur des animaux et sont suspectés chez l'être humain (EPA, 1994).

Diverses études ont montré que l'adsorption est le procédé le plus efficace pour l'élimination de micro-polluants organiques, c'est un traitement de choix pour l'élimination des molécules dissoutes à faibles masses moléculaires (Degremont, 1989 ; Le Cloirec, 1985).

Parmi les adsorbants les plus utilisés, le charbon actif est considéré comme l'un des matériaux les plus performants. Cependant, il présente l'inconvénient de présenter une performance limitée face aux composés polaires et nécessite une régénération complexe et coûteuse (Legube, 1996). Au cours de cette étude, nous testerons donc comme matériau adsorbant, la bentonite qui est une argile largement disponible dans les gisements de l'ouest de l'Algérie.

Les travaux réalisés jusqu'à présent (Seghairi, 1998 ; Achour, 2001 ; Ferrandon et al, 1998 ; Marchal et Barret, 1995) montrent que cette argile possède à l'état brut des propriétés adsorbantes vis à vis d'un grand nombre de structures organiques.

L'objectif de cette étude est d'améliorer le pouvoir adsorbant de cette argile par activation chimique en testant des temps d'activation et des rapports massiques acide/bentonite variables. Les essais sont effectués en batch et portent sur des solutions d'aniline dissoute dans l'eau distillée. La variation de paramètres tels la masse de bentonite et le temps de réaction permettent une meilleure compréhension des mécanismes de la réaction d'adsorption de l'aniline. Les résultats obtenus sont systématiquement comparés à ceux obtenus par adsorption sur une bentonite brute.

2 MATERIEL ET METHODES

2.1 Préparation des solutions

2.1.1 . Solution d'aniline

a) Propriétés physico-chimiques

L'aniline appelée également aminobenzène est un liquide coloré, huileux et inflammable. Le tableau 1 présente quelques propriétés de l'aniline.

L'aniline est fabriquée à partir du nitrobenzène par hydrogénation ou par réduction par le fer dans l'eau en présence d'acide chlorhydrique.

Tableau 1 : Principales caractéristiques de l'aniline (EPA, 1994)

Appellation synonyme	Aniline, Aminobenzene
Formule moléculaire	C ₆ H ₇ N
Etat physique	Liquide
Masse molaire	93,12 g/mole
Point de fusion	6,15 C°
Point d'ébullition	184,4 C° à 1 atm
Solubilité dans l'eau	34 g/l à 20 °C, 35 g/l à 25 °C
Masse spécifique	1,02173 à 20 C°

b) Préparation des solutions d'aniline

La solution d'aniline est préparée à raison de 100 mg/l dans l'eau distillée (pH= 6,8 ; conductivité de 3µs/cm). Des dilutions successives sont réalisées afin d'établir les courbes d'étalonnage. Absorbance =f (Concentration en aniline).

2.1.2 . Solution d'acide sulfurique

Au cours de cette étude, nous avons utilisé des solutions d'acide sulfurique de 10% préparées à partir de H₂SO₄ à 96%. Précisons que les quantités d'acide sulfurique pur nécessaire pour préparer une solution de 10% sont déterminées par rapport à la masse de bentonite à traiter. Nous avons opéré successivement avec les rapports (H₂SO₄/Bentonite) 0,20 et 0,60 qui correspondent respectivement à une masse de bentonite de 133,5 g et 44,5 g avec une masse de 26,7g de H₂SO₄ dans les deux cas.

2.2 Dosage de l'aniline

Le dosage de l'aniline en solutions synthétiques est réalisé par corrélation de sa teneur en mg/l avec l'absorbance à une longueur d'onde de 280 nm sur un spectrophotomètre (Light Wave WPA).

2.3 Description du procédé d'activation

2.3.1 Caractéristiques de la bentonite brute

Nous avons travaillé avec la bentonite de Mostaghanem du gisement de M'zila, en nous basant sur les caractéristiques déterminées par le laboratoire des analyses de la bentonite de l'unité (ENOF) de Mostaghanem. Les caractéristiques physico-chimiques (tableau 2) et minéralogiques (tableau 3), font apparaître que la montmorillonite est la principale composante de la bentonite. Le cation majoritaire dans cette argile est le calcium, elle est donc calcique.

Tableau 2 : Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite (ENOF)

Surface spécifique (m ² /g)	pH	Cations échangeables (meq/100g)			Na/Ca
		Ca	M	Na	
65	9,0	2.3.1.1.1.1.1.1	g	0,58*	
		43,6	4,8	25,2	

Tableau 3 : Caractéristiques minéralogiques de la bentonite (ENOF)

Identification des minéraux			
Montmorillonite	Quartz	Feldspaths	Biotites
45 à 60 %	15 à 20 %	3 à 5 %	8 à 10 %

2.3.2 Activation de la bentonite

Dans un réacteur de 500cm³, muni d'un réfrigérant, d'un agitateur (barreau magnétique) et d'un thermomètre, on introduit la bentonite sèche, puis la solution d'acide sulfurique. Le mélange est alors chauffé jusqu'à environ 100 °C, température que l'on maintient constante durant tout le processus d'activation, au moyen d'un bain- marie. L'attaque est en outre maintenue sous agitation constante. Le temps de contact est déterminé à partir de l'instant où la température de la suspension atteint 100 °C. La bentonite activée est par la suite filtrée, puis lavée avec de l'eau distillée jusqu'à disparition complète des traces de l'acide. Le lavage est terminé lorsque le filtrat ne donne plus la réaction des sulfates avec le chlorure de baryum. La bentonite, débarrassée des ions sulfates est alors séchée à 105 à 110 °C, puis broyée et tamisée.

2.4 Description des essais d'adsorption

Les essais d'adsorption sont réalisés en réacteur statique. L'évolution du rendement d'élimination est suivie par le paramètre $R = 100 (1 - Ce/Co)$, où Co est la concentration initiale en aniline (mg/l) et Ce est la concentration de l'aniline à l'équilibre (mg/l). L'adsorption est effectuée par mise en contact de solutions aqueuses de l'aniline avec des quantités croissantes de bentonite dans des bechers d'un litre. Le temps d'agitation nécessaire pour obtenir l'équilibre est de cinq heures. Les prélèvements au cours du temps et le dosage du soluté permettent de suivre les cinétiques d'adsorption en utilisant une dose optimale de bentonite. Les concentrations des solutés sont déterminées sur des échantillons centrifugés à 2000 tr/min, pendant 30 minutes.

3 RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Détermination des doses optimales de la bentonite activée

La teneur initiale de l'aniline a été fixée à 10 mg/l et la masse de bentonite a été variée de 50 à 500 mg par litre de solution. Pour chacun des paramètres d'activation étudiés (rapport massique et temps d'activation), nous avons déterminé le point où le taux d'aniline adsorbé est maximum. Pour ce faire, nous avons adopté pour les deux rapports 0,20 et 0,60 les temps d'activation de 15 minutes, 30 minutes, 1 heure et 3 heures. Les résultats obtenus pour le rapport 0,20 (figure 1) et pour le rapport 0,60 (figure 2), montrent que l'abattement de l'aniline, change avec la masse de bentonite activée mise en jeu et avec le temps d'activation. Il ressort que l'aniline est plus fortement adsorbée avec un rapport 0,20 quelque soit la masse de bentonite utilisée. L'effet maximum est atteint avec une masse de bentonite de 500 mg/l avec un temps d'activation de 30 minutes. L'élimination de l'aniline atteint alors un pourcentage de 81,70 %.

Par comparaison, celle obtenue avec la masse de bentonite de 500 mg et pour un rapport égal 0,60, donne des rendements faibles et ne dépasse pas 42,25%, avec un temps d'activation de 15 minutes. Les résultats obtenus sur une bentonite brute, montrent que les rendements de rétention de l'aniline augmentent légèrement avec la masse de bentonite brute, avec un maximum d'efficacité de 30,70% pour la masse de 500mg de bentonite par litre.

Les résultats comparatifs de ces cas sont regroupés dans le tableau 4 et présentés sur la figure 3.

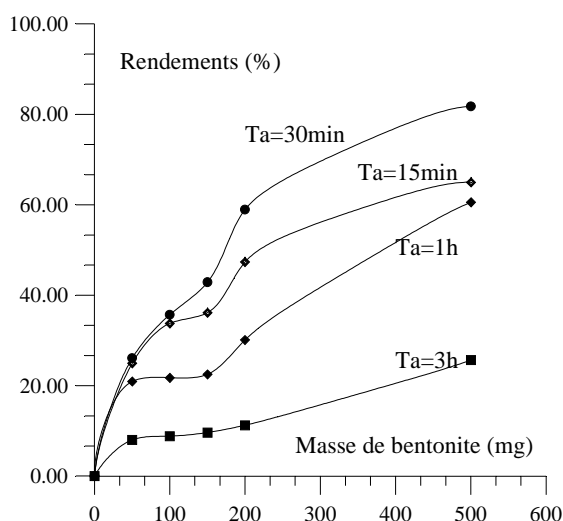


Figure 1 : Influence du temps d'activation de la bentonite de Mostaghanem sur l'adsorption de l'aniline en eau distillée. H_2SO_4 / Bentonite = 0,20.

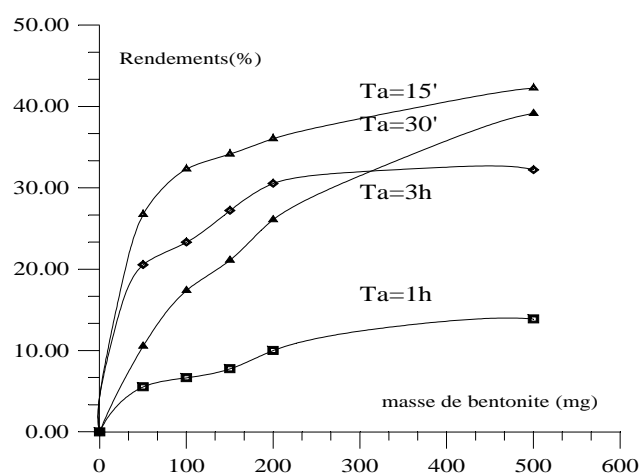


Figure 2 : Influence du temps d'activation de la bentonite de Mostaghanem sur l'adsorption de l'aniline en eau distillée. H_2SO_4 / Bentonite = 0,60.

Tableau 4 : Comparaison des conditions optimales d'activation

Bentonite	Masse de bentonite (mg)	Temps d'activation (min)	Rendement (%)
Brute	500	0	30,70
Activée $H_2SO_4/B = 0,20$	500	30	81,76
Activée $H_2SO_4/B = 0,60$	500	15	42,25

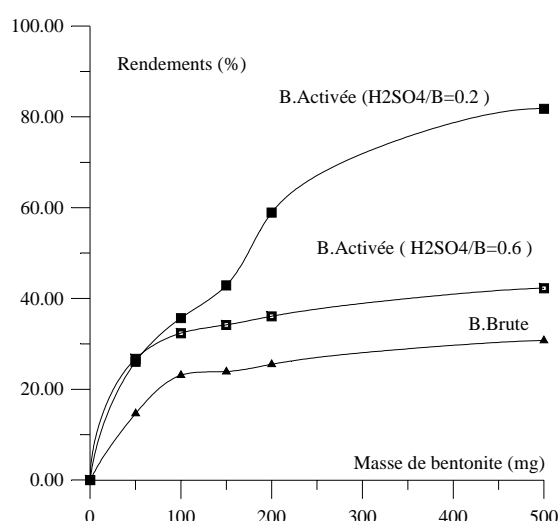


Figure 3 : Rendements d'élimination de l'aniline sur bentonite brute et activée en eau distillée.

L'activation semble donc influencer énormément sur l'augmentation de la capacité et de l'efficacité de la bentonite à adsorber l'aniline. Cette augmentation de rendement peut être justifiée d'une part par la formation de bentonite H^+ . Cette forme de bentonite résulterait de l'enlèvement de deux Al^{3+} sur quatre de la couche centrale. Les ions Al^{3+} restants passent alors sextuple à la coordination tétraédrique. Ces transformations laisseraient l'ensemble du treillis de la structure élémentaire avec une charge négative qui serait immédiatement compensée par H^+ . Ce dernier confère le caractère acide aux argiles activées et fait croître considérablement leur activité (Glaeser, 1946 ; Madirov, 1973).

3.2 Détermination des isothermes d'adsorption

L'exploitation des isothermes d'adsorption de chaque cas (bentonite brute et activée) décrites par les lois de Freundlich et Langmuir est présentée sur le tableau 5. Rappelons que ces lois s'expriment par (Legube, 1996).

$$\text{Loi de Freundlich : } q = \frac{x}{m} = kC_e^{1/n} ;$$

où k et n sont des constantes.

$$\text{Loi de Langmuir : } q = \frac{x}{m} = q_m \times \frac{bC_e}{1+bC_e}$$

avec :

q_m : capacité ultime d'adsorption

b : constante liée à l'équilibre de l'adsorption

C_e : la concentration du soluté à l'équilibre

Nous déduisons aisément les constantes de Freundlich (n, k) et de Langmuir (q_m et b), pour les deux cas.

Tableau 5 : Constantes de Freundlich et de Langmuir pour les bentonites brute et activées. R : coefficient de corrélation.

Bentonite	Freundlich		R (%)	Langmuir		R (%)
	n	k		q_m (mg/g)	b (l/mg)	
Brute	0,133	$2,36.10^{-6}$	86	2,02	0,108	77
Activée $H_2SO_4/B = 0,20$ $T_a = 30$ minutes	1,398	10,492	90	82,87	0,135	95
Activée $H_2SO_4/B = 0,60$ $T_a = 15$ minutes	0,127	$8,48.10^{-6}$	99	2,56	0,133	93

A partir des résultats du tableau 5, nous pouvons déduire que les lois de Freundlich et de Langmuir décrivent d'une façon plus satisfaisante l'adsorption sur les bentonites activées. Les valeurs de q_m (capacité maximale

d'adsorption) font apparaître une meilleure capacité d'adsorption sur la bentonite activée avec un rapport égal 0,20 et qui est de l'ordre de 82,87 mg/g alors qu'elle se situe à 2,56 mg/l pour la bentonite activée avec un rapport 0,60 et 2,02 mg/g pour la bentonite brute. Ceci rejoint les résultats se rapportant aux rendements obtenus pour les mêmes conditions (Cf tableau 4). Les mécanismes d'adsorption pourraient s'expliquer par la prépondérance de liaisons hydrogène et de forces de Van Der Waals.

3.3 Cinétiques d'adsorption de l'aniline

L'évolution du rendement d'élimination de l'aniline en fonction du temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbât, aussi bien sur les bentonites brute qu'activées, est présentée sur la figure 4. Dans le cas de la bentonite brute, la figure 4 montre que le processus de rétention de l'aniline se déroule en deux étapes assez distinctes.

Au cours de la première étape, il y a une augmentation du rendement d'élimination jusqu'à environ 3 heures. Ceci correspondrait à une fixation de l'aniline à la surface de l'argile.

La deuxième étape montre une augmentation lente du rendement d'élimination de l'aniline jusqu'au temps d'équilibre (après 5 heures), caractéristique du processus de diffusion à travers les feuillets de la bentonite. Lorsque la bentonite est activée, les rendements d'élimination de l'aniline présentent une étape très rapide durant les 30 premières minutes. Ces rendements continuent à augmenter durant tout le temps de réaction. Ce qui laisse supposer que les phénomènes de fixation en surface pourraient se prolonger même durant la seconde phase de réaction. L'équilibre est atteint au bout de 5 heures de temps de contact.

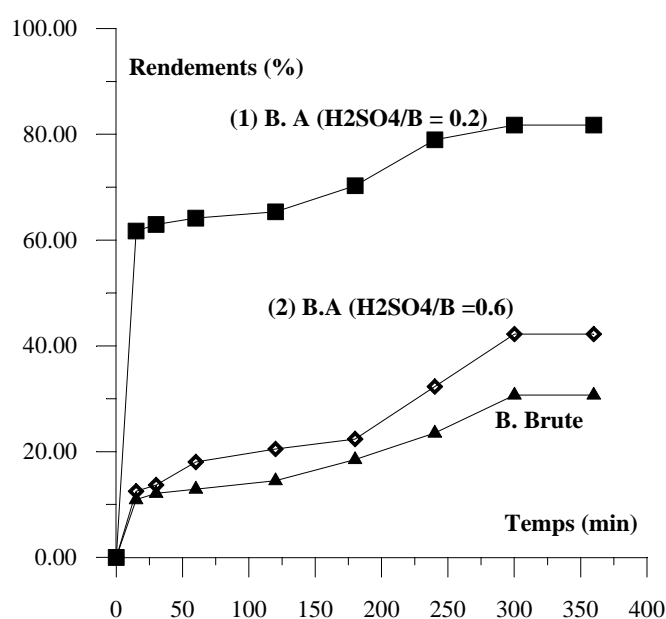


Figure 4 : Cinétiques d'adsorption de l'aniline sur bentonite brute et activée en eau distillée

CONCLUSION

L'objectif de cette étude était de rechercher les conditions optimales d'utilisation de la bentonite pour la rétention de l'aniline. Nos essais expérimentaux ont eu pour but de tester d'une part le pouvoir adsorbant de la bentonite brute et d'autre part d'améliorer les performances de cette argile, après traitement à l'acide sulfurique. Différentes conditions d'activation ont été appliquées. Les meilleurs résultats concernant l'élimination de l'aniline ont été obtenus pour un rapport acide/bentonite égal à 0.2 et un temps d'activation de 30 minutes.

L'efficacité de cette activation et l'accroissement de la capacité d'adsorption de la bentonite sont clairement apparus grâce à l'exploitation des isothermes de Freundlich et de Langmuir. L'étude des cinétiques a toutefois montré que les processus de fixation de l'aniline pouvaient notablement varier par le fait de l'activation de la bentonite. En particulier, des phénomènes de complexation ou d'échange ioniques en surface pourraient ainsi se prolonger compétitivement à la phase de diffusion (transfert de masse interne).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. **ACHOUR S.** (2001). Incidence des procédés de chloration, de floculation et d'adsorption sur l'évolution de composés organiques et minéraux des eaux naturelles, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Tizi-Ouzou.
2. **BONTOUX J.** (1982). Introduction à l'étude des eaux douces, Ed. Lavoisier, Paris.
3. **DEGREMONT** (1989). Memento technique de l'eau, 9^e Ed. Ed. Lavoisier, Paris.
4. EPA (1994). Aniline Fact Sheet : Support Document, n° 62-53-3., U.S.A.
5. ENOF (1997). Rapport du laboratoire de Mostaghanem, Entreprise Nationale des produits miniers non-ferreux et des substances utiles .
6. **FERRANDON O., MAS G., WAIS MOSSA M.T.** (1998). Utilisation des argiles en dépollution des eaux, Trib. de l'Eau, 596, 25-34.
7. **GLAESER R.**, (1946). Effet du traitement acide sur la capacité d'échange de base des montmorillonites. C.R.A.C. Sci., 222.
8. **KOSSON D., BYRNE S. V.** (1995). Interactions of Aniline with soil and ground water at an industrial Spill Site, noiron. Health. Perspet., 103, 5.
9. **LE CLOIREC P.** (1985). Etude des interactions soluté-charbon actif, Thèse de Doctorat ES-Sciences, Université de Rennes, France.
10. **LEGUBE B.** (1996). Le traitement des eaux de surface pour la production d'eau potable, Guide technique, Agence Loire. Bretagne, France.
11. **MADIROV N.K.**, (1973). Bases théoriques de l'activation et mécanismes de l'action des sorbants naturels dans le processus de décoloration des huiles végétales. Moscou, 339p.
12. **MARCHAL R., BARRET J.** (1995). Relations entre les caractéristiques physico-chimiques d'une bentonite et son pouvoir d'adsorption, J. Int. Des Sciences de la vigne, 29, 1, 27-42.
13. **SEGHAIRI N.** (1998). Possibilités de rétention des matières organiques par adsorption sur la bentonite, Thèse de Magister, Université de Biskra.