



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf

Faculté de chimie

Département de Génie des matériaux

Mémoire

En vue de l'obtention du
Diplôme de Magister

Présenté et Soutenu par :
BOUMELIK Mustapha

Intitulé
**Etude de l'adsorption d'un
polluant sur des matériaux de la
région de Béchar**

Soutenu le 10/10/2016

Spécialité

: chimie

Option

: *Elaboration et durabilité des éco-matériaux
minéraux*

Le jury est composé de :

Grade, Nom et prénom	Statut	Domiciliation
Pr, DEBAB Abdelkader	Président	USTO
Dr, BELHACHMI Meriem	Rapporteur	U. BECHAR
Dr, BENHAMOU Abdellah	Examineur	USTO
Dr, MORSLI Amine	Examineur	USTO
Membre invité, DRICI Nawel	Co-encadreur	USTO

Année Universitaire 2016 / 2017

Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Pollution

I-1) Introduction.....	4
I-2) La pollution.....	4
I-3) Les Procédés de dépollution.....	5
I-4) Adsorption	5
I-5) Types d'adsorption.....	6
I-5-1) Adsorption physique.....	6
I-5-2) Adsorption chimique	7
I-6) Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption	7
I-7) Classification des isothermes d'adsorption.....	8
I-8) Modèles d'adsorption	9
I-8-1) Isotherme de Freundlich	9
I-8-2) Isotherme de Langmuir.....	10
II) Colorants.....	11
II-1) Histoire.....	11
II-2) Définition d'un colorant.....	11
II-3) Classification des colorants textiles.....	12
II-3-1) Classification chimique.....	12
II-3-2) Classification selon l'usage et la méthode d'application.....	14
II-4) Toxicité des colorants synthétiques	15
II-4-1) Toxicité des colorants azoïques.....	15
II-4-2) Toxicité des triphénylméthanes	15
II-4-3) Toxicité des colorants indigoïdes	16
II-4-4) Toxicité des colorantes xanthenes	16
II-5) Impact sur l'environnement.....	16
II-5-1) Eutrophisation.....	16
II-5-2) Sous-oxygénation.....	16
II-5-3) Couleur, turbidité, odeur.....	16
II-6) Méthodes d'épuration des rejets renfermant des colorants synthétiques.....	16
II-6-1) Méthodes biologiques.....	17
II-6-2) Méthodes physiques.....	18
II-6-3) Méthodes chimiques.....	19

Chapitre II : Argiles

I) Les argiles.....	20
I-1) Généralités.....	20
I-2) Structure cristalline des argiles.....	21
I-2-1) Les plans anioniques X, Y et Z.....	21
II-2-2) Formation des couches ioniques, description des cavités tétraédriques et octaédriques.....	23
I-3) Classification des minéraux argileux.....	24
I-3-1) Les minéraux phylliteux.....	24
I-3-1-1) Les minéraux de type 1/1 (T-O).....	24
I-3-1-2) Les minéraux de type 2/1 (T-O-T).....	28

I-3-2) Les minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux.....	29
I-3-3) Les minéraux interstratifiés.....	30
I-3-4) Les composés non phylliteux associés aux argiles.....	31
I-4) Familles des argiles.....	31
I-4-1) La kaolinite (1/1, d=7Å°).....	31
I-4-2) Les montmorillonites (1/1, d=10Å°).....	31
I-4-3) Les illites (2/1, d=10Å°).....	32
I-4-4) Les argiles fibreuses.....	32
I-5) Les propriétés des argiles.....	32
I-5-1) La capacité d'échange cationique.....	32
I-5-2) La présence de substitutions isomorphiques (CEC interne).....	32
I-5-2) La surface spécifique.....	33
I-5-3) La propriété de gonflement.....	34
Références bibliographiques de chapitre I et II	35

Chapitre III : Purification et caractérisation des argiles

I) Préparation et purification des matériaux argileux.....	40
I-1) Composition chimique des argiles brutes par méthode chimique.....	40
I-1-1) Evaluation des carbonates.....	40
I-1-2) Essai d'évaluation de sulfate [NF ISO 680].....	41
I-1-3) Essai d'évaluation du chlorure [NF ISO 475].....	41
I-1-4) Evaluation des insolubles (SiO ₂ , MgO, CaO, Fe ₂ O ₃)	42
I-2) Mesure du Ph.....	42
I-3) Purification des argiles brute.....	43
I-3-1) Préparation des échantillons d'argile	43
I-3-2) Traitement de l'argile brute.....	45
I-4-3) Procédé expérimental de traitement.....	45
I-4) Techniques de caractérisation.....	46
I-4-1) La diffraction des rayons X (DRX).....	46
I-4-1-1) Résultats De la Composition minéralogique	47
I-4-2) Analyse de la composition chimique par spectrométrie de fluorescence X	49
I-4-3) Spectroscopie Infra rouge.....	51
Conclusion	54
Références bibliographiques de chapitre III.....	55

Chapitre IV: Etude de l'élimination du vert de malachite

I) Caractéristiques physico-chimiques du vert de malachite.....	56
II) Etalonnage des solutions.....	56
III) Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC).....	57
IV) Etude de l'adsorption des polluants sur les argiles.....	60
IV-1) La cinétique en fonction de la concentration initiale	60
IV-2) Influence de Ph.....	63
IV-3) Influence de la température.....	65

V) Etude de l'isotherme d'adsorption.....	68
V-1) Modélisation de la cinétique	70
V-2) Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	74
V-2-1) Modèle de Langmuir.....	74
V-2-2) Modèle de Freundlich.....	75
V-2-3) Modèle de Redlich-Peterson.....	75
V) Effet de la concentration initiale du VM sur la fixation de l'argile en mode colonne	79
Conclusion	81
Références bibliographiques de chapitre IV.....	82
Conclusion générale.....	84

Remerciements

*Avant tout, je remercie **Dieu** pour tout le courage et la force qu'il m'a donné pour faire ce travail.*

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au Laboratoire de chimie de l'université Tahri Mohamed de BECHAR, c'est pourquoi je tiens à remercier son directeur, de m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire

Je tiens à remercier mon encadreur Madame Belhachemi Meriem, MCA à l'UTMBechar de ses conseils précieux et sa disponibilité tout le long de ce travail. C'est grâce à elle que le travail a pris le bon chemin.

Je remercie également mon co-encadreur Mademoiselle Drici, MCB à l'USTO pour sa précieuse aide.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à Monsieur DEBAB Abdelkader Professeur à l'université USTO, pour avoir accepté de présider le jury.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à Monsieur BENHAMOU Abdellah MCA à l'USTO et Monsieur MORSLI Amine MCA à USTO d'avoir accepté d'examiner mon travail.

A toutes les personnes qui nous ont aidées de près ou de loin.

A la mémoire de mon père

A ma très chère mère

A mes frères et sœurs

A toute ma famille

A tous ceux qui me sont chers

Résumé

Les travaux réalisés dans ce mémoire ont pour but de tester trois argiles naturelles de la région de Bechar pour éliminer le polluant organique, vert de malachite. Les matériaux ont été caractérisés par DRX, IRTF et l'analyse de composition chimique par fluorescence X. L'étude de la rétention du colorant est suivie par l'influence des paramètres expérimentaux tels que le pH, la température et la concentration de la solution. Les résultats obtenus montrent que l'argile de Tabalbala est essentiellement de nature Kaolinite tandis que les argiles blanche et verte de Kenadsa sont des Illite et Illite-Montmorillonite respectivement. Les cinétiques et les isothermes d'adsorption des trois argiles, vis-à-vis du vert de malachite sont analysées par les modèles théoriques en utilisant la régression non linéaire, par ailleurs, les isothermes d'adsorption montrent que l'adsorption du vert de malachite suit les modèles de Langmuir et Redlich-Peterson. Enfin, les résultats obtenus montrent l'intérêt de l'utilisation des argiles dans le domaine de la dépollution des eaux

Mots clés : adsorption, illite, Kaolin, verte malachite, colorant

Abstract

The work done in this paper is designed to test three Natural clays of Bechar region to eliminate organic pollutant, malachite green. The materials are characterized by X-ray spectrometry (EDX), FTIR and analysis of chemical composition by X-ray fluorescence. The retention study of dye is followed by the influence of the experimental parameters such as pH, temperature and concentration of solution. The obtained results show that Tabalbala clay has kaolin nature, however gray and green clays of Kenadsa are Illite and Illite- Montmorillonite, respectively. Kinetic and equilibrium adsorption data of green malachite on the three clays are correlated to theoretical models using no linear regression. Furthermore, equilibrium data show that the adsorption of green malachite fit Langmuir and Redlich-Peterson models. The obtained results show the interest of using clays in the area of water decontamination.

Key words: adsorption, illite , kaolin , malachite green , dye

Liste des figures

Figure I-1 Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux

Figure I-2 les principales allures répertoriées pour les courbes isothermes d'adsorption.

Figure I-3 Azobenzène

Figure I-4 Anthraquinone

Figure I-5 Indigo

Figure I-6 xanthène

Figure I-7 pigment synthétique

Figure I-8 Ortho nitro phénol

Figure I-9 vert Basique

Figure II-1 Représentation schématique du plan anionique X

Figure II-2 Représentation schématique du plan anionique Y

Figure II-3 Représentation schématique du plan anionique Z

Figure II-4 Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (cas de la kaolinite)

Figure II-5 Projection d'une couche octaédrique idéale d'un minérale de type 1/1 montrant la position des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles des différents sites octaédriques

Figure II-6 Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (cas d'une illite)

Figure II-7 Structure des minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux : (a) Palygorskite ou attapulgite ; (b) Sépiolite

Figure III-1 : évaluation du carbonate par calcimètre.

Figure III-2 : évaluation de sulfate.

Figure III-3 : évaluation du chlorure.

Figure III-4 :Photo de l'Argile Blanche Tabelbala

Figure III-5 : Photo de l'Argile verte Kenadsa

Figure III-6 : Photo de l'Argile grise Kenadsa

Figure III-7 : Les différentes étapes de purification de l'argile brute

Figure III-8 Diffraction des rayons X de l'argile grise Kenadsa

Figure III-9 Diffraction des rayons X de l'argile Argile vert kenadsa

FigureIII- 10 Diffraction des rayons X de l'argile Argile tabelbala.

figureIII-11 spectres IR d'argile grise brute kenadsa.

Figure III-12 spectres IR d'argile brute tabelbala.

Figure III-13 spectres IR d'argile verte brute kenadsa

Figure IV-1 Courbes d'étalonnage de la verte malachite

Figure IV-2 Capacité d'échange cationique (CEC) argile vert kenadsa.

Figure IV-3 Capacité d'échange cationique (CEC) argile tabelbala

Figure IV-4 Capacité d'échange cationique (CEC) argile kenadsa grise.

Figure IV-5 Cinétique d'adsorption du vert de malachite sur l'argile verte Kenadsa (AVK)

Figure IV-6 Cinétique d'adsorption du vert de malachite sur l'argile grise Kenadsa (AGK).

Figure IV-7 Cinétique d'adsorption du vert de malachite sur l'argile tabelbala (AT).

Figures IV-8 Influence du pH de la solution sur la fixation du VM sur les Argile verte

Figures IV-9 Influence du pH de la solution sur la fixation du VM sur les Argile grise

Figures IV-10 Influence du pH de la solution sur la fixation du VM sur les Argile tabelbala.

Figure IV-11 Représentation de l'équation de Von't Hoff argile AT

Figure IV-12 Représentation de l'équation de Von't Hoff argile AKV

Figure IV-13 Représentation de l'équation de Von't Hoff argile AKG

Figure IV-14 Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption de la verte malachite sur l'argile brute tabelbala

Figure IV-15 Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption de la verte malachite sur l'argile brute kenadsa grise

Figure IV-16 Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption de la verte malachite sur l'argile vert brute kenadsa

Figure IV-17 Modélisation de la cinétique d'adsorption argile vert kenadsa brute.

Figure IV-18 Modélisation de la cinétique d'adsorption argile grise kenadsa brute.

Figure IV-19 Modélisation de la cinétique d'adsorption argile tabelbala brute.

Figure IV-20 Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption de la verte malachite par AVK.

Figure IV-21 Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption de la verte malachite par ABK.

Figure IV-22 Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption de la verte malachite

Figure IV-23 Dispositif expérimental de l'adsorption en mode colonne.

Figure IV-24 Effet de fixation de verte malachite par l'argile en mode colonne argile grise brute avec $C_0=100\text{mg/l}$ pour deux masse d'argile.

Figure IV-25 Effet de la concentration initiale du VM sur la fixation de l'argile en mode colonne argile grise brute masse= 1,7g argile grise kenadsa.

Liste des tableaux

Tableau I-1 Principaux groupes chromophores et auxochromes.

Tableau I-2 Classification des colorants.

Tableau I-3 taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants

Tableau II-1 Rayons ioniques effectifs des principaux anions et cations contenus dans les phyllosilicates

Tableau II-2 Classification des minéraux argileux

Tableau II-3 Caractéristiques des minéraux.

Tableau II-4 La surface spécifique de quelques minéraux argileux

Tableau III-1 Composition chimique des argiles brute (gisement de tabelbala et Kenadsa).

Tableau III-2 quelques caractéristiques physico-chimiques des argiles naturelles.

Tableau III-3 : Angle de diffraction et distances inter-réticulaires des phases argileuses et des impuretés (AGK)

Tableau III-4 : Angle de diffraction et distances inter-réticulaires des phases argileuses et des impuretés (AVK)

Tableau III-5 : Angle de diffraction et distances inter-réticulaires des phases argileuses et des impuretés (AT)

Tableau III-6 Composition chimique élémentaire exprimée en pourcentage (%).

Tableau III-7 groupements fonctionnels observés pour les différentes argiles

Tableau IV-1 valeurs des capacités d'échange cationique des argiles naturelle et purifiée.

Tableau IV-2 Les paramètres thermodynamiques.

Tableau IV-3 Résultats des modèles de cinétiques d'adsorption de verte malachite en fonction de concentration: modèle de pseudo- premier- ordre et modèle de pseudo- seconde –ordre argile vert kenadsa.

Tableau IV-4 Résultats des modèles de cinétiques d'adsorption de verte malachite en fonction de concentration: modèle de pseudo- premier- ordre et modèle de pseudo- seconde –ordre argile grise kenadsa brute.

Tableau IV-5 Résultats des modèles de cinétiques d'adsorption de verte malachite en fonction de concentration: modèle de pseudo- premier- ordre et modèle de pseudo- seconde –ordre argile tabelbala brute.

Tableau IV-6 Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption de la verte malachite sur les différents adsorbants : modèle de Langmuir et modèle de Freundlich et Redlich-peterson argile vert kenadsa brute

Tableau IV-7 Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption de la verte malachite sur les différents adsorbants : modèle de Langmuir et modèle de Freundlich argile grise kenadsa brute

Tableau IV-8 Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption de la verte malachite sur les différents adsorbants : modèle de Langmuir et modèle de Freundlich et Redlich-peterson argile tabelbala brute.

Introduction générale

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) est devenue actuellement un problème crucial et de grande inquiétude, puisqu'elle constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

Les chercheurs scientifiques de différents horizons s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination des polluants impliqués directement dans l'apparition des déséquilibres au niveau des écosystèmes pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme.

Les principales sources de pollution sont :

- Les eaux résiduaires des industries qui sont chargées de nombreux polluants organiques (colorants, produits phénoliques..etc).
- Les eaux issues de la pluviométrie constituant le principal vecteur de contamination des sols, les eaux de surface et des nappes d'eaux souterraines (métaux lourds, oxydes d'azotes et les oxydes de soufre..).

A cela, s'ajoute l'utilisation abusive et parfois sauvage de certains pesticides très toxiques qui posent un problème majeur et complexe à cause de son caractère non dégradable.

L'élimination de ces polluants à partir des rejets industriels est très souvent réalisée par des traitements chimiques classiques tels que : la décantation, coagulation /floculation, oxydation,...etc. Les eaux résiduaires traitées par ce procédé contiennent encore des polluants et sont chargées du fait du nombre de réactifs ajoutés. Dans la plupart des cas, ces procédés sont très onéreux. Il est nécessaire de réfléchir à des techniques d'efficacité sévère et à moindre coût.

Le traitement par la technique d'adsorption est plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques, en mettant en jeu des interactions solide- liquide. Plusieurs travaux ont montré que l'adsorption sur le charbon actif est aisément réalisable [1], mais les argiles ont montré également une capacité d'adsorption, dégraissant et décolorant des eaux usées polluées par des rejets industriels.

Les argiles sont considérées aujourd'hui comme étant des matériaux adsorbants intéressants, en raison de leur coût faible, leur abondance sur tous les continents, leur petite taille en

condition naturelle (inférieure à 2 μm) fait que ces minéraux développent de grandes surfaces spécifiques, la présence des charges électriques sur cette surface, du fait de leur réactivité vis-à-vis des cations interfoliaires (propriétés d'échange de cations) [1, 2]. En conséquence ces minéraux sont considérés comme des puits naturels vis-à-vis des polluants organiques et inorganiques.

L'importance de la protection des milieux naturels et l'amélioration de la qualité des eaux ne cessent de croître et les différentes instances nationale et internationale chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus strictes.

C'est dans ce contexte que nous nous sommes proposé de tester des adsorbants à base d'argiles disponibles en grande quantité dans notre pays.

Le présent travail a pour but principal de tester trois argiles de notre région (Sud-Ouest d'Algérie) : l'argile de couleur grise et verte de Kenadsa, ainsi l'argile blanche de Tablebala en vue d'éliminer des polluants organiques : colorants industriels (vert malachite)

Ce travail s'articule autour de trois chapitres:

- ***Le premier chapitre*** de ce travail est consacré à la partie bibliographique, dans laquelle sont introduites toutes les définitions et les notions générales sur la pollution de l'eau, les colorants, les argiles et les différentes techniques de traitement.
- ***Le deuxième chapitre*** présente dans un premier lieu les différents traitements effectués pour la préparation des matériaux argileux. Dans un second temps, nous présentons les diverses techniques de caractérisation les plus utiles et répandues pour identifier nos matériaux.
- ***Le troisième chapitre*** est focalisé sur l'étude expérimentale de l'élimination de la verte malachite sur les différents matériaux argileux. En fin nous terminons par une conclusion générale regroupant les principaux résultats expérimentaux.

Références bibliographiques

[1] : Christman R.F, Minear R.A. , Organics in lakes. In organic compounds in Aquatic Environments, J.P.Fant Ed Marcel Debber , New-york , 1971.

[2] Pédro.1994 « Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol. Edition Masson ».

[3] Michel D.2003 « Annuaire des minéraux du Canada».

Chapitre I : Pollution

I-1) Introduction

La pollution des eaux par des matières diverses, organiques ou non : colorants, métaux lourds et d'autres substances toxiques est un problème mondial et un réel danger pour la flore et la faune aquatiques et cause de sérieux problèmes à l'humanité.

La réduction de la teneur de ces micropolluants toxiques est extrêmement importante en termes de protection des milieux naturels et d'amélioration de la qualité des eaux.

La problématique de ces contaminants repose sur le fait qu'ils sont très utiles, cette utilisation modifie très significativement leur répartition et les formes chimiques sous lesquels ils sont présents dans les différents compartiments de l'environnement.

Dans ce chapitre nous présentons, quelques généralités sur la pollution de l'eau, les techniques les plus utiles et les plus répandues en particulier l'adsorption pour l'élimination des colorants et nous terminons ce chapitre sur les argiles.

I-2) La pollution

Le problème de la pollution des eaux représente sans aucun doute l'un des aspects les plus inquiétants de la dégradation du milieu naturel. Celle-ci se définit comme une dégradation de la qualité des eaux [1] causée par les rejets issus de toute la surface du territoire et transmise au milieu aquatique de façon indirecte, [2] ces déversements sont dus essentiellement aux activités humaines ainsi qu'aux phénomènes naturels, leur présence dans l'eau, même à des quantités infinitésimales, modifie sa saveur, sa couleur et son odeur la rendant impropre à la consommation voire toxique et posent les problèmes les plus difficiles à résoudre, ils provoquent aussi des effets qui peuvent être de deux formes : effet immédiat ou à court terme conduisant à un effet toxique brutal et donc à la mort rapide de différents organismes et effet différé ou à long terme, par accumulation au cours du temps, des substances chez certains organismes. [1]

Parmi ces micropolluants, on trouve les colorants où toutes les gammes de nuance et de familles sont représentées dans l'industrie de textile, [3] les molécules de ces colorants comportent deux groupements importants : chromophores qui sont responsables de produire la couleur et auxochromes qui permettent sa fixation (augmentent l'affinité du colorant vers les fibres).[4]

Les colorants peuvent être classifiés en colorants basiques, colorants acides, colorants réactifs, colorants directs, colorants azoïques, colorants de mordant, colorants de cuve, colorants de dispersion et colorants de soufre,[5] où les dérivés azoïques sont la classe principale des colorants qui sont employés dans l'industrie aujourd'hui. [6] Ils sont caractérisés par la fonction azoïque ($-N=N-$) et considérés en tant que des colorants toxiques qui peuvent causer des dégâts à l'environnement et des effets nocifs et cancérogènes pour l'homme et l'animal.

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à un autre, ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation. Beaucoup d'études [7] ont montré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérogènes pour l'homme et l'animal. [8] Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérogènes. Ces groupements cancérogènes causent une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer. [9]

I-3) Les Procédés de dépollution

Les techniques de dépollution varient selon les substances cibles (molécules organiques, cations métalliques, particules de taille nanométrique ou micrométrique), le traitement continu ou en batch des polluants et la nature finale des déchets. Les différentes techniques d'épuration actuellement en place peuvent être classées en trois grandes familles :

- Les techniques visant à former une phase concentrée en polluants. Parmi les techniques reposant sur ce principe, on trouve par exemple l'évaporation, la pervaporation (élimination sélective d'un solvant à travers d'une membrane présentant une affinité, hydrophile ou hydrophobe, pour ce solvant), l'osmose inverse, ou la filtration.
- Les techniques reposant sur l'extraction du polluant de la phase liquide électrodéposition, électrolyse, adsorption, extraction liquide-liquide, échange ionique sur résines ou précipitation.
- Les techniques entraînant la minéralisation des composés organiques par incinération, pyrolyse, biodégradation ou dégradation catalytique.

Souvent, plusieurs techniques sont utilisées en série de manière à traiter plusieurs types de polluants sur une même chaîne ou rendre le contaminant compatible avec la méthode de traitement choisie. [10]

Parmi ces techniques, l'adsorption sur laquelle repose cette étude, a montré de grandes capacités de dépollution des eaux usées, surtout industrielles, elle est aussi très simple et performante pour l'élimination des matériaux organiques et inorganiques. Cependant son efficacité dépend beaucoup de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement en ce qui concerne son coût, sa disponibilité, sa régénération,...etc. Elle reste donc toujours une procédure fiable pour l'enlèvement des substances toxiques des eaux usées.

Par conséquent tous ces facteurs ont stimulé un grand nombre de travaux de recherche où l'objectif est le développement ou l'amélioration des capacités d'adsorption de supports solides

I-4) Adsorption

Le terme générique adsorption est utilisé pour désigner l'accumulation chimique entre une phase liquide ou gazeuse et des surfaces solides, sans le développement d'un arrangement moléculaire à trois dimensions [11]. L'adsorption se distingue alors de la précipitation, définie comme la croissance d'une structure tridimensionnelle qui se répète dans l'espace, et de l'absorption qui implique la diffusion d'une espèce à l'intérieur d'un solide [12].

L'adsorption est donc la rétention à la surface des particules solides des molécules ou ions présent dans la phase aqueuse selon divers processus, elle peut se produire sur la matière organique, les carbonates, les argiles, les zéolites, les oxydes et hydroxydes de fer ; L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I-1 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

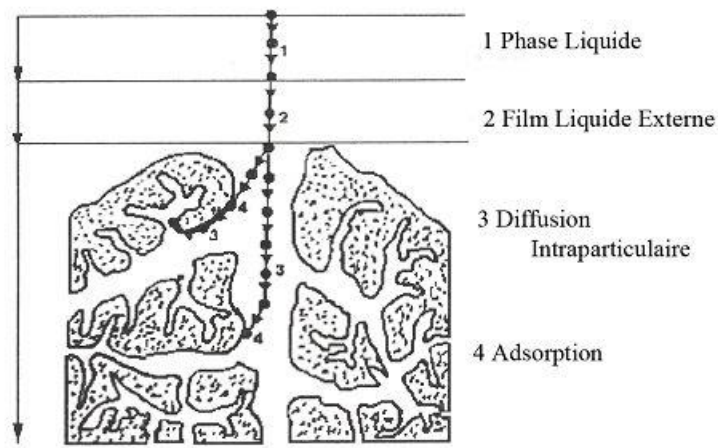


Figure I-1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [13].

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

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

I-5) Types d'adsorption

Selon les énergies mises en jeu, deux types d'adsorption peuvent être distingués, l'adsorption physique et l'adsorption chimique :

I-5-1) Adsorption physique

L'adsorption physique est due à l'existence de charges électriques non neutralisées à la surface et/ou à l'intérieur de certains minéraux ou colloïdes. Une particule de sol possède deux types de charge : celles dues aux imperfections cristallines à l'intérieur du solide et appelée « charge permanente » ; et celles dues à l'adsorption préférentiel de certains ions de la solution environnante ou à une dissolution non congruente « appelée charge variable ». Par exemple dans le cas des argiles du type 2/1, des substitutions isomorphiques (Si^{+4} est remplacé par Al^{+3} en position tétraédrique) entraînant l'apparition de charges permanentes sur les surfaces basales de ces minéraux argileux [14].

❖ Adsorption physique non spécifique :

On parle d'adsorption non spécifique lorsque des ions qualifiés d'ions indifférents réagissent dans la couche diffuse, en jouant simplement le rôle d'ions compensateurs de charge sans que leur propre charge ne soit conférée à la surface de la particule solide dans ce cas les ions sont principalement retenus par forces électrostatiques [15].

❖ Adsorption physique spécifique :

L'adsorption spécifique est due à des sites chargés sur la surface de l'adsorbant, ces sites exercent des forces importantes sur les molécules (forces électromagnétiques) résultant

principalement des liaisons de Van der Waals prédominantes à cause de la grande surface de contact, c'est le cas des argiles [16].

I-5-2) Adsorption chimique

Dans ce cas, la molécule adhère à la surface du solide par des liaisons ioniques ou covalentes, elle est souvent difficilement réversible car l'ion adsorbé ainsi fixé se situe à une distance très rapprochée du solide, et l'on tend à le considérer comme appartenant au solide, cette situation confère à ce type d'adsorption spécifique une énergie élevée et le phénomène n'est pas réversible au point de vue thermodynamique [15].

I-6) Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

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

a. Surface spécifique :

L'adsorption lui est proportionnelle [17]. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption par ce que la surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie sa porosité totale [18].

b. Dimensions des pores :

Leur rôle est plus important lors de l'adsorption des corps dissous, que lors de celle des gaz, du fait que les dimensions des particules des corps dissous peuvent varier dans les limites plus vastes que les dimensions des particules des gaz ainsi le bleu de méthylène, composé de molécules volumineuses, est adsorbé quatre fois plus sur un charbon à gros pores que sur un charbon à pores fines [19].

c. Nature de l'adsorbat :

L'adsorption est influencée par la structure chimique des corps dissous : moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ; Les composés aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatiques possédant le même nombre de carbone par ce que les composés aromatiques sont moins solubles que les composés aliphatiques [20].

d. Polarité :

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques (hydrocarbures, colorants synthétiques, phénols,...etc.) est importante avec les adsorbants hydrophobes (argiles, charbon actif,...etc.) [20].

I-7) Classification des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption en milieu aqueux sont déterminées expérimentalement en mettant en contact un adsorbat en solution aqueuse (par exemple le rouge de Congo, méthyle orange) et un adsorbant (par exemple la kaolinite). En faisant varier d'une expérience à l'autre la concentration initiale en adsorbat ; Une fois l'équilibre atteint, on obtient plusieurs couples (C_e , Q_e). Ces données expérimentales peuvent être corrélées à des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de concentrations et de températures.

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par Brunauer, Emmet et Teller (1938) (d'où le nom de classification BET).

La figure (I-2) reproduit les principaux types d'isothermes d'adsorption recensés dans la classification BET.

La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposées en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide.

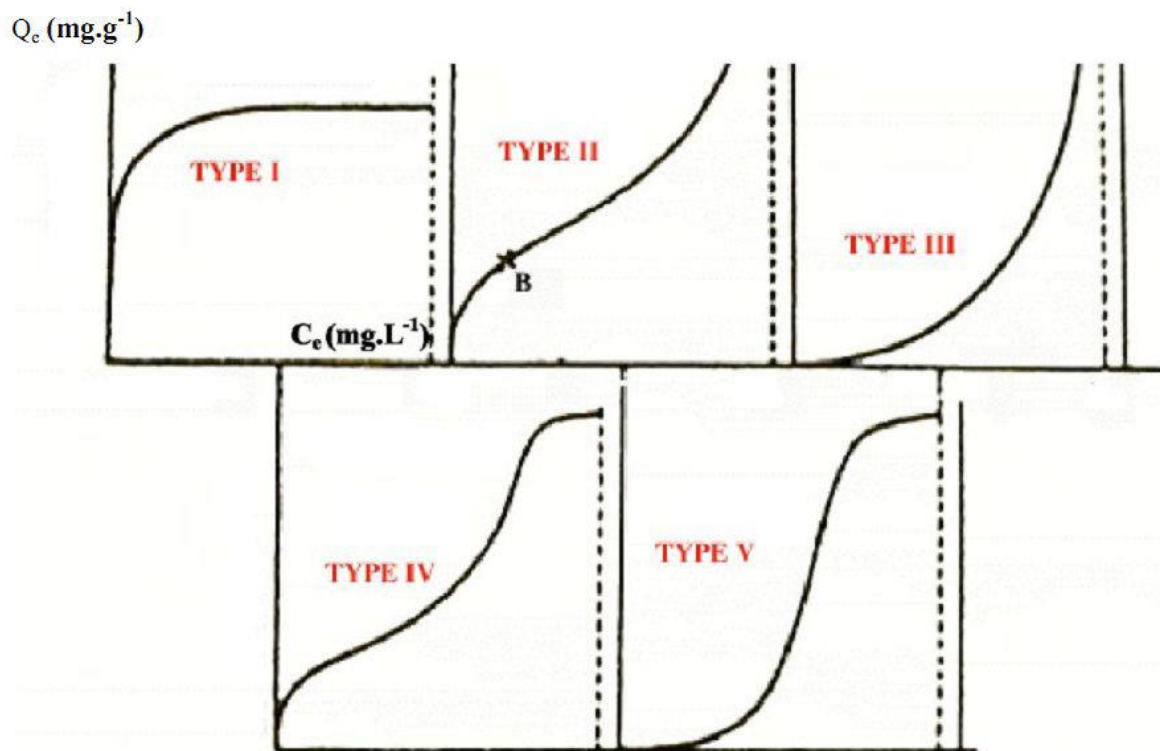


Figure I-2 : les principales allures répertoriées pour les courbes isothermes d'adsorption. [21]

✓ **TYPE I :** Isotherme dite « de **Langmuir** ». Le type d'isotherme le plus simple a été défini par Langmuir, la surface du solide adsorbant est assimilée à un nombre de sites d'adsorption définis. Les sites sont occupés au fur et à mesure par les composés adsorbables présents en solution jusqu'à la formation d'une monocouche de molécules occupant les sites disponibles du matériau adsorbant. Quand tous les sites d'adsorption du matériau sont occupés, l'augmentation de la concentration d'adsorbat en solution n'augmentera pas la quantité adsorbée; la quantité maximale adsorbée est atteinte. Il y a apparition d'un plateau sur la courbe isotherme, indiquant la saturation de l'adsorbant [22].

✓ **TYPE II:** Adsorption multicouche (ou multilayer), représente de nombreux cas. Le point B est considéré comme le point où la monocouche est atteinte. Contrairement à l'isotherme décrite par Langmuir, dans ce cas, une fois la monocouche atteinte, si la concentration d'adsorbat augmente il y a formation d'une nouvelle couche recouvrant la première couche adsorbée [22].

✓ **TYPE III:** Cette isotherme est observée lors de l'adsorption de certains gaz sur des solides. Elle traduit une énergie d'adsorption égale ou plus petite que l'énergie de liquéfaction du gaz (ex : azote adsorbé sur de la glace) [22].

✓ **TYPE IV et V:** Ces isothermes sont, comme celles du type III, observées lors de l'adsorption de gaz sur des solides. Ces deux types d'isothermes traduisent des phénomènes de condensation capillaire induisant un retard ou une précocité de l'atteinte du plateau de saturation. Lors de la désorption, l'isotherme peut être différente de l'isotherme d'adsorption, toujours à cause de ces phénomènes de retard/précocité dus à la condensation de gaz dans les pores de l'adsorbant (effet d'hystérésis) [22].

Remarque : un dernier type d'isotherme est celui des isothermes présentant des marches, classé par certains auteurs comme le type VI. Cette dénomination n'est pas systématique suivant les ouvrages.

I-8) Modèles d'adsorption

Il s'agit d'un équilibre entre les molécules d'adsorbat fixées et celles restées libres dans la phase liquide. L'isotherme est une courbe expérimentale qui décrit la relation existante à l'équilibre pour une température donnée entre la concentration de l'adsorbat et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant. Pour ce faire, on introduit des quantités connues de kaolinite dans les volumes d'eau à traiter et, après un temps de contact donné, la quantité du soluté adsorbée à l'équilibre Q_e est donnée par l'équation suivante :

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

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

V : volume de la solution (ml).

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg.l^{-1}).

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

m : masse du support de kaolinite (g).

Le choix du modèle est déterminant pour mieux appréhender les résultats obtenus, plusieurs modèles peuvent être utilisés :

I-8-1) Isotherme de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich présentée en 1926, repose sur une équation empirique à deux paramètres (K_f et $1/n$) suivante :

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \dots \dots \dots (I-2)$$

K_f : constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du sol évalué pour chaque solution et pour chaque température.

n : constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit pour le sol en laboratoire principalement.

C_e : concentration du soluté à l'équilibre d'adsorption.

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant.

La forme linéaire de cette équation $\ln Q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e$ permet la détermination de K_f et de $1/n$ en représentant : $\ln Q_e = f(\ln(C_e))$

I-8-2) Isotherme de Langmuir

C'est un modèle simple proposé en 1918, il est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

- l'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;
- chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ; par conséquent, une seule couche de molécules peut être absorbée.
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins (chacun de ses sites a la même affinité pour les impuretés en solution).
- L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents. (l'absence d'interaction entre molécules absorbées).

Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant ; son usage est répandu pour le charbon actif et les argiles ; Il est décrit par l'expression suivante :

$$Q_e = \frac{Q_0 \cdot a \cdot C_e}{1 + a C_e} \dots\dots\dots (I-3)$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant.

Q_0 : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche.

a = constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

C_e : concentration du soluté à l'équilibre d'adsorption.

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déterminer les paramètres Q_0 et a en représentant $Q_0 = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$. nous pouvons déduire ainsi Q_0 et a .

II) Colorants

Dans cette partie, nous définissons les colorants, nous présentons aussi leur historique, leurs classifications et leurs applications

II-1) Histoire

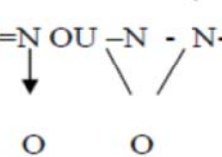
L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée à la découverte de la mauvéine (aniline, colorant basique) par William Henry Perkin en 1856 et de la fuchsine par Verguin en 1858; aujourd'hui il y a plus de 10000 colorants, ce nombre important a nécessité l'établissement d'un système de classification, un index des colorants en anglais a été mis au point par la « society of dyes and colorists » (UK) et par « American Association of textile chemists and colorists » noté (colour Index C.I.), qui décrit les caractéristiques essentielles de chaque colorant telles : leur formule chimique, leur couleur et leur nuance, leur résistance codifiée à la lumière, aux solvants, à la chaleur, aux différents agents chimiques, ainsi qu'une description des principaux domaines d'utilisation . [23]

II-2) Définition d'un colorant

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc...). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) en lumière colorée.

Le tableau I-1 représente les groupes chromophores et auxochromes . [23, 24, 25, 26]

Tableau I-1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes.

<i>Groupes chromophores</i>	<i>Groupes auxochromes</i>
Azo (-N=N-)	amine primaire (Amino -NH ₂)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	amine secondaire (Méthylamino -NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	amine tertiaire (Diméthylamino -N (CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ OU =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
thiocarbonyle (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons
Méthine (-CH=, -CR=)	NH ₃ , -COOH, -SO ₃ H.
Azométhine (-CH=NH)	Iodi (I)
Azométhine N substitué (-CH=N-)	Bromo (Br ⁻)
Azoxy (-N=N OU -N - N-)	Chloro (Cl ⁻)
	

L'utilisation d'une matière colorante doit répondre à un certain nombre de critères [27] :

- résistance à l'abrasion,
- stabilité photolytique des couleurs,

- résistance à l'oxydation chimique (notamment des détergents) et aux attaques microbiennes.

II-3) Classification des colorants textiles

Les colorants peuvent être classés selon deux aspects [28]:

La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore. La classification selon le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome.

Tableau I-2: Classification des colorants.

Classification chimique	Classification selon le mode d'utilisation
Les colorants anthraquinoniques	Les colorants acides ou anioniques
Les colorants indigoïdes	Les colorants basiques ou cationiques
Les colorants xanthènes	Les colorants de cuve
Les phtalocyanines	Les colorants directs
Les colorants nitrés et nitrosés	Les colorants à mordants
	Les colorants réactifs
	Les colorants azoïques insolubles
	Les colorants dispersés

II-3-1) Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [27], on peut citer les colorants suivants :

➤ Les colorants azoïques

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo ($-N=N-$) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatique liés par un groupe chromophore azo.

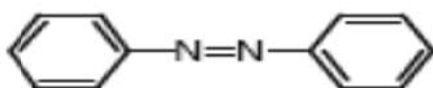


Figure I-3 : Azobenzène

➤ *Les colorants anthraquinoniques*

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.

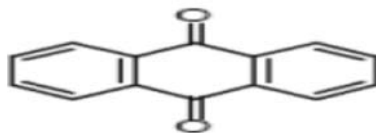


Figure I-4 : Anthraquinone

➤ *Les colorants indigoïdes*

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent de changement de coloration pouvant aller de l'orange au turquoise etc...

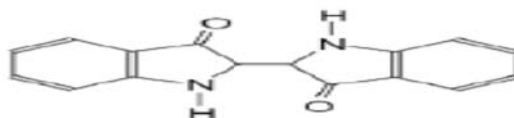


Figure I-5 : Indigo

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines.

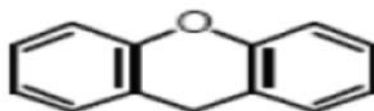


Figure I-6: xanthène

➤ *Les phtalocyanines*

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc...).

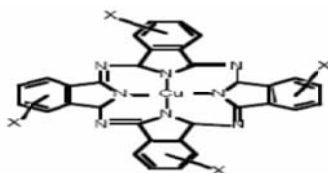


Figure I-7: pigment synthétique

➤ **Les colorants nitrés et nitrosés**

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

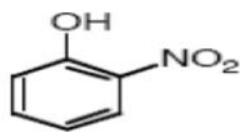


Figure I-8: Ortho nitro phénol

➤ **Les colorants triphénylméthanés**

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérive toute une série de matières colorantes.

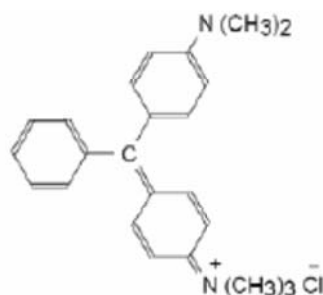


Figure I-9 : vert Basique

II-3-2) Classification selon l'usage et la méthode d'application

Appelé aussi la classification tinctoriale, elle permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant et donc ses domaines d'utilisations et ses propriétés. Ainsi il est renseigné, son affinité pour tel fibres ou matériaux, la nature de sa fixation, etc. la confidentialité de la composition chimique peut être préservée.

a) Colorants acides ou anioniques:

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. Ils appartiennent aux deux plus grandes classes de colorants: azoïques et anthraquinoniques.

b) Colorants basiques ou cationiques

Sont des sels de composés organiques présentant des groupes amino ou imino, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe de disparaître dans la teinture de la laine

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

c) Colorants de cuve

Sont insolubles et doivent être transformés en leucoderives par réduction alcaline. La teinture se termine par la ré-oxydation du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

d) Colorants à complexe métallique

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des colorants azoïques et anthraquinoniques, ce sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain, d'aluminium ou de fer. Ces sels sont appelés mordant. Un mordant est donc un sel métallique ou un acide avec lequel est traitée, avant la teinture, la fibre à teindre.

e) Colorants réactifs

Contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phthalocyanine. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

f) Colorants développés ou azoïques insolubles

Sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.[31]

II-4) Toxicité des colorants synthétiques

II-4-1) Toxicité des colorants azoïques

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est liée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques.

Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérogènes pour l'homme et l'animal. [29,28-33] L'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme [32] et ils ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays. La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA, [34] l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

II-4-2) Toxicité des triphénylméthanés

Les composés de la famille des triphénylméthanés sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères. [31,35] Des études ont montré que la verte malachite (colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique) est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères. [36-37] Ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérogènes et mutagènes.[38] Par conséquent le

traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ.

II-4-3) Toxicité des colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques, leur contact peut causer des irritations de peau et d'oeil, Ils peuvent également causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive. La consommation de ses colorants peut être fatals, car ils sont cancérogènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aigue. [39] On a également établi que ces colorants mènent à des tumeurs à l'emplacement de leur application.

[40]

II-4-4) Toxicité des colorantes xanthenes

Le mécanisme fondamental par lequel les colorants xanthenes ont un effet toxique sur les organismes vivants est la réaction de photooxydation légère dépendante , [41] précédemment connue sous le nom d'action photodynamique. [42,43] Dans ce mécanisme, une dose de sensibilisation légère de colorant xanthène est exposée à un montant suffisant de lumière d'une longueur d'onde appropriée pour obtenir une réaction phototoxique.

II-5) Impact sur l'environnement

II-5-1) Eutrophisation

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

II-5-2) Sous-oxygénation

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. La dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des microorganismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau. [40]

II-5-3) Couleur, turbidité, odeur

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Une coloration pouvait être perçue par l'oeil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L. [41] En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, diminuant ainsi la dose de l'ultra-violet applicable sur les microorganismes pathogènes en phase de désinfection.

II-6) Méthodes d'épuration des rejets renfermant des colorants synthétiques

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (Tableau I-3). Comme nous avons pu le voir auparavant, ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

Tableau I-3: taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants. [42,43]

Classe de colorant	Taux de fixation(%)	Fibres utilisées
Acide	80 – 93	Laine, nylon
Azoïque	90 – 95	Cellulose
Basique	97 – 98	Acrylique
De cuve	80 – 95	Cellulose
Directe	70 – 95	Cellulose
Dispersé	80 – 92	Synthétique
Réactif	50 – 80	Cellulose
Soufré	60 – 70	Cellulose

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape se divisent en trois types [44,45]:

Biologique:

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie.

Physique:

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Adsorption (sur charbon actif),
- Osmose inverse, filtration,
- Incinération.

Chimique:

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),
- Réduction (Na₂S₂O₄),
- Méthode complexométrique,
- Résine échangeuse d'ions.

Seuls les procédés les plus couramment rencontrés seront abordés succinctement dans les paragraphes suivants, en prenant soin d'évoquer à la fois leurs intérêts et leurs dysfonctionnements vis-à-vis du traitement des colorants.

II-6-1) Méthodes biologiques

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existé. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes: traitements en aérobie; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie; dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène.

a. Traitement aérobie

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques. Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles. [40] Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement. [41,42] La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation.

b. Traitement anaérobie

En absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. [46,47]

Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature. [48]

La réduction de coloration ont été estimée à seulement 10-20 % par les procédés biologiques. [49]

Cette constatation laisse présager d'autres techniques qui permettraient d'abaisser le degré de rétractabilité de la charge polluante en association avec les méthodes biologiques.

II-6-2) Méthodes physiques

a. Adsorption sur charbon actif et autres matériaux

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquide que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. [50]

b. Filtration sur membrane

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse.

La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran». [50-51]

L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension, [52] et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

Actuellement, des recherches sont menées dans le but de mettre en oeuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications

car ils nécessitent des investissements importants. [51] à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés.

c. Méthode physico-chimique: coagulation – floculation

Sous le terme de coagulation floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floes). Les floes formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques. [42,45] Par ailleurs, la coagulation floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau.

D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé: leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

II-6-3) Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour :

- le traitement des polluants organiques dangereux présents en faibles concentrations,
- en prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante
- le traitement des eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation
- en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique. [53]

Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont H_2O_2 et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie. [53] Mais l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Cependant le traitement des colorants azoïques par l'hypochlorure de sodium détruit la molécule initiale ; mais les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanes comme sous-produits de chloration lesquels sont cancérogènes pour l'homme. [54]

Chapitre II : Argiles

I) Les argiles

Plusieurs recherches et travaux scientifiques sont orientés vers le développement de procédés de traitement de faible coût en termes de protection des milieux naturels et d'amélioration de la qualité des eaux par l'utilisation des matériaux naturels tels que les argiles qui sont caractérisés par une importante surface spécifique, une excellente propriété d'échanges de cations, une large disponibilité dans la nature et ils sont capables d'éliminer simultanément les polluants organiques et inorganiques. [55,56] Les domaines d'applications des argiles sont multiples : A l'état brut, sa plus importante application, après cuisson au dessus de 1000°C, est la production de céramiques (porcelaine, faïence...etc). A l'état modifié, l'argile est utilisée dans l'industrie du papier, des produits cosmétiques, dans l'industrie pharmaceutique (fabrication des médicaments, tels : Smecta et Bedelix) et dans la dégradation de composés polluants. A un degré moindre, l'argile est utilisée dans de nombreux autres processus industriels tels que la fabrication des peintures, l'aménagement des routes en travaux publics, et la fabrication des alvéoles (pour stockage de déchets radioactifs).

I-1) Généralités

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, dont le diamètre des grains est inférieur à 2 micromètres. [57] 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 [58, 59] :

- ❖ Leur abondance dans la nature,
- ❖ L'importance des surfaces qu'elles développent,
- ❖ La présence de charges électriques sur ces surfaces,
- ❖ L'échangeabilité des cations interfoliaires responsable de l'hydratation et du gonflement, ce qui confère à ces argiles des propriétés hydrophiles.

L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, etc...) et de certaines impuretés. [60,61]

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 $CaMg (CO_3)_2$.
- ✓ Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite $Al (OH)_3$.
- ✓ Matières organiques.

I-2) Structure cristalline des argiles

L'argile se rapporte à la terre grasse et molle contenant un ensemble de particules fines dont la taille supérieure est fixée à 2 μ m. [62] Les particules d'argile résultent de la désintégration physique ou mécanique des roches, suivie d'une transformation chimique.

L'argile, matériau naturel qui contient habituellement des phyllosilicates (silicates en feuillets), est plastique à l'état humide et durcit par séchage ou chauffage. Elle peut également renfermer des matériaux qui n'induisent aucune plasticité (le quartz par exemple) et/ou de la matière organique : ce sont des phases associées. [63] Les phyllosilicates présentent une particularité originale : leur structure est organisée en plans ioniques successifs. Ceci leur confère une allure de plaquettes peu épaisses et largement développées dans deux directions de l'espace. La structure cristalline des phyllosilicates peut être imaginée comme une charpente d'anions O^{2-} ou OH^- jointifs dans laquelle les cations sont dispersés [64]. En effet, d'une façon générale, le rayon ionique des cations constitutifs (Tableau II-1) est inférieur à celui des anions O^{2-} ou OH^- auxquels ils sont associés.

Tableau (II-I) Rayons ioniques effectifs des principaux anions et cations contenus dans les phyllosilicates . [65]

Ions	Rayons en Å	
	Coordinance 4	Coordinance 6
O^{2-}	1,30	1,32
K^+	-	1,46
Ca^{2+}	-	1,08
Na^+	1,07	1,10
Mg^{2+}	0,66	0,80
Fe^{2+}	0,71	0,86
Fe^{3+}	0,57	0,73
Al^{3+}	0,47	0,61
Si^{4+}	0,34	0,48
H_2O (*)	-	1,45
NH_4^+ (*)	-	1,43

* La forme H_2O et NH_4^+ est assimilée à une sphère.

I-2-1) Les plans anioniques X, Y et Z

La charpente anionique des phyllosilicates peut être construite par la superposition de trois types de plans anioniques disposés parallèlement et contenant des anions oxygène et des groupements hydroxyle. Ces plans sont dénommés X, Y et Z. Le plan anionique X est constitué uniquement d'anions oxygène dans lequel un anion

O^{2-} sur deux est manquant tous les deux rangs, définissant ainsi une lacune ou cavité hexagonale (rayon ionique $O^{2-} = 1,30$ Å ; dimensions des hexagones : côté, 2,60 Å et diagonale, 5,20 Å). Cette cavité a un diamètre de 2,6 Å. Chaque anion a quatre voisins dans le plan (coordinance 4) (**Figure II-1**).

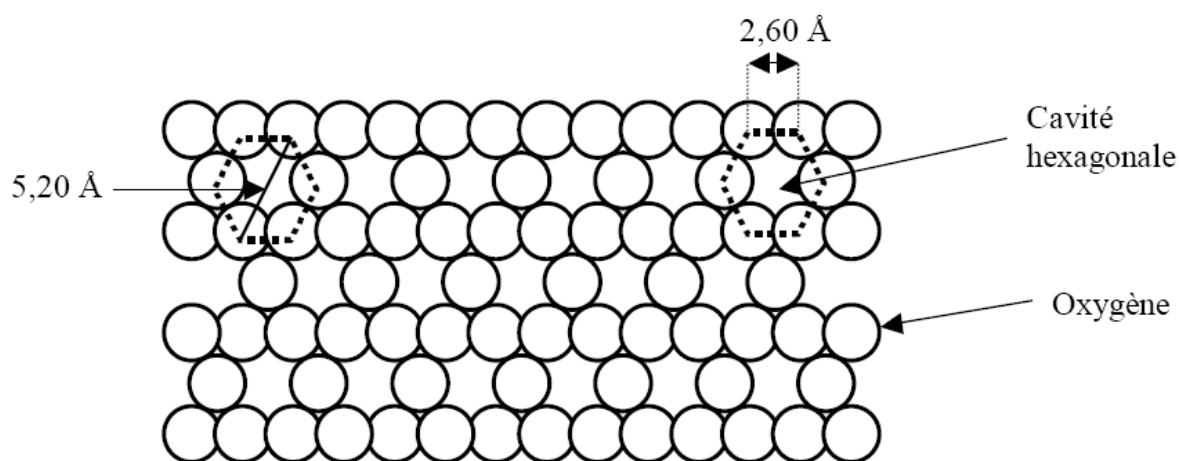


Figure II-1: Représentation schématique du plan anionique X

Le plan anionique Y contient à la fois des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyle. Sur chaque rangée, un anion oxygène sur trois est remplacé par un groupement OH^- . Ainsi, chaque groupement OH^- est entouré de six anions oxygène O^{2-} (**Figure II-2**).

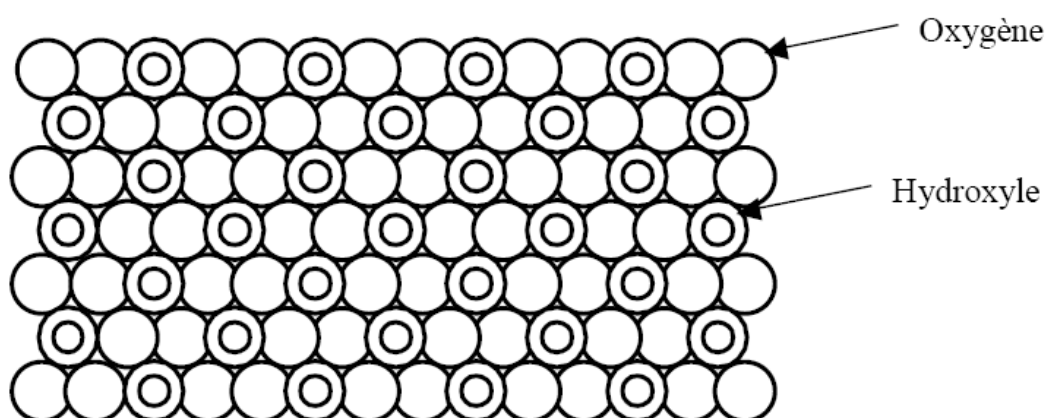


Figure II-2 : Représentation schématique du plan anionique Y

Le plan anionique Z est un plan compact de groupements hydroxyle OH^- (**Figure II-3**). Les groupements hydroxyle de deux rangs contigus sont décalés d'un rayon si bien que les centres de deux groupements hydroxyle d'une même ligne et celui placé sur une ligne voisine sont situés au sommet d'un triangle équilatéral.

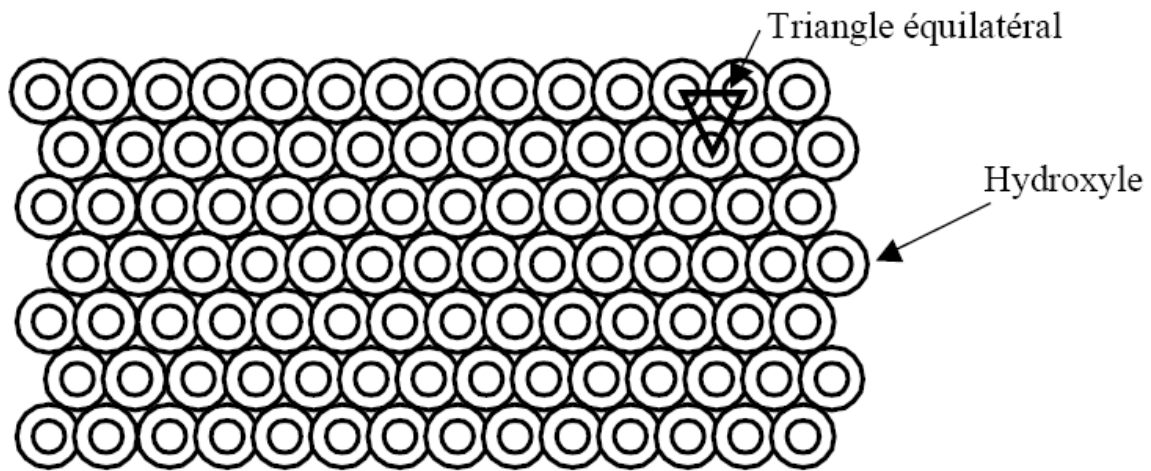


Figure II-3 : Représentation schématique du plan anionique Z

I-2-2) Formation des couches ioniques, description des cavités tétraédriques et octaédriques

Une couche ionique est formée de plusieurs plans ioniques ; généralement, elle comporte un plan cationique inséré entre deux plans anioniques. Elle est désignée par le nom du motif que ces superpositions de plans composent : couche de tétraèdres siliceux et couche d'octaèdres alumineux ou magnésiens. L'empilement d'un plan anionique compact (Y ou Z) et d'un plan anionique à cavité hexagonale (X) forme des sites tétraédriques et celui de deux plans compacts (Y ou Z) donne des sites octaédriques. Dans la première situation, la superposition des plans anioniques X et Y par exemple, se fait de telle sorte que l'ion OH^- du plan Y soit à l'aplomb de la cavité hexagonale du plan X. Cette disposition conduit à la formation de cavités tétraédriques (entre les deux plans) où peuvent se loger des cations tels que Al^{3+} , Fe^{3+} , Si^{4+} ou Cr^{3+} . Les sites octaédriques quant à eux correspondent généralement à la disposition du plan anionique Z au-dessous de Y. Ces sites sont susceptibles d'être occupés par des cations tels que Al^{3+} , Fe^{3+} ou Mg^{2+} .

L'unité structurale de cet assemblage, qui contient les 6 OH^- de Z, les 2 OH^- et les 4 O^{2-} de Y, définit 6 octaèdres. Quand ceux-ci sont occupés par des cations divalents, leur taux d'occupation est de 6/6 et le minéral est dit trioctaédrique. Si les cations contenus dans les sites octaédriques sont trivalents, leur taux d'occupation est 4/6 et le minéral est dit dioctaédrique. Chaque couche tétraédrique est constituée d'anneaux pseudo-hexagonaux de Hydroxyle Triangle équilatéral six tétraèdres. Chaque tétraèdre est lié aux tétraèdres voisins par les trois oxygène de la base. Ces atomes d'oxygène communs sont appelés « oxygène pontant » ou encore « oxygène basal ». Le quatrième atome d'oxygène, situé à la pointe de chaque tétraèdre, fait le lien avec un cation de la couche octaédrique. Il est appelé « oxygène apical » et est commun aux tétraèdres et aux octaèdres. Les sommets des tétraèdres pointent vers les octaèdres. Chaque octaèdre est constitué de quatre atomes d'oxygène apicaux et deux groupements OH^- . La couche octaédrique est prise en sandwich entre deux couches tétraédriques grâce aux atomes d'oxygène apicaux.

I-3) Classification des minéraux argileux

Les principaux groupes de minéraux argileux sont caractérisés par le type d'empilement d'un nombre constant de couches de tétraèdres siliceux et de couches d'octaèdres alumineux constituant ainsi le feuillet. Ces derniers sont séparés par un espace appelé "espace interfoliaire" qui peut être vide ou occupé par des cations anhydres ou hydratés. Ces cations compensent un déficit de charge positive dans le cas, par exemple, où un cation trivalent (ou divalent) vient se substituer au cation silicium (ou aluminium) dans la couche tétraédrique (ou octaédrique). Les feuillets adhèrent les uns aux autres par l'intervention des forces de cohésion (force de Van der Waals) et éventuellement des liaisons hydrogène s'établissant entre les groupements hydroxyle de la couche octaédrique et les atomes d'oxygène de la couche tétraédrique du feuillet adjacent. L'ensemble feuillet – espace interfoliaire est appelé "unité structurale" et l'épaisseur de celle-ci, nommée "distance basale", constitue une caractéristique essentielle des différents minéraux. La classification et la nomenclature des minéraux argileux restent délicates car les espèces microcristallines qui les constituent sont sujettes à des variations de composition dues aux nombreuses possibilités de substitution. [66] A cela s'ajoutent deux autres contraintes : l'une, d'ordre structural, concerne les feuillets et leur mode d'association, l'autre, d'ordre technique, provient de la difficulté de séparer les cristallites des corps étrangers non cristallisés auxquels ils sont associés à l'état naturel. En conséquence, la nomenclature et la classification des minéraux argileux a connu une évolution au cours du temps. La classification adoptée par le comité de nomenclature de l'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (AIPEA) s'appuie sur les grandes données structurales. Ainsi, sur la seule base du mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres, on distingue 3 grandes familles :

- les minéraux phylliteux,
- les minéraux fibreux,
- les minéraux interstratifiés.

I-3-1) Les minéraux phylliteux

Les minéraux phylliteux sont de loin les plus répandus et les plus étudiés. Ce sont des minéraux argileux qui présentent une structure en feuillet. Leur classification en grands groupes structuraux s'appuie, d'une part, sur le mode d'association des couches structurales et, d'autre part, sur le degré d'occupation des sites de la couche octaédrique (caractère di- ou tri-octaédrique). Selon la séquence d'empilement des couches à l'intérieur du feuillet, on distingue les minéraux de type 1/1 (T-O), 2/1 (T-O-T).

I-3-1-1) Les minéraux de type 1/1 (T-O)

Ils sont constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique, dont les sites sont occupés par du silicium, accolée à une couche octaédrique dont les sites sont occupés par de l'aluminium. Les tétraèdres et les octaèdres se développent selon les axes a et b, l'empilement des feuillets se fait selon l'axe c. La distance basale est de l'ordre de 7Å. Dans la couche tétraédrique, chaque tétraèdre SiO_4^{4-} est lié aux tétraèdres voisins par trois de ses sommets. Le quatrième sommet assure le lien avec le cation de la couche octaédrique **Figure (II-4)**. [68] La couche octaédrique est formée de deux plans anioniques (Y et Z) encadrant un plan

cationique. Ceci définit trois sites octaédriques (A, B, C) non équivalents et disposés suivant une géométrie hexagonale **Figure (II-5)**. L'un des trois, B ou C, reste inoccupé. Les minéraux du type 1/1 se différencient entre eux par la position des sites vacants dans les feuillets. En effet, une kaolinite idéale, bien cristallisée, est constituée d'un empilement de feuillets où tous les sites B sont libres, alors que, par exemple, la variété dickite se caractérise par des feuillets dont les sites de type B et de type C sont alternativement inoccupés.

L'ensemble des charges est reparti de telle sorte que le feuillet élémentaire est électriquement neutre. L'espace interfoliaire ne comprend donc pas de cation. Les particules constituant les minéraux de type 1/1 ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan d'oxygène d'un feuillet se trouve en face de groupements hydroxyle du feuillet voisin. La conséquence d'une telle disposition est la stabilisation du réseau par liaison hydrogène interfeuillets. Les particules se présentent comme des plaquettes rigides dont l'extension latérale est de l'ordre de quelques centaines de nm et l'épaisseur de quelques dizaines de nm.

Tableau (II-2) Classification des minéraux argileux. [67]

MINÉRAUX 1/1	MINÉRAUX DIOCTAÉDRIQUES	MINÉRAUX TRIOCTAÉDRIQUES
$1T + 1O = 4,5\text{\AA}$ charge électrique du feuillet ≈ 0 $1T + 1O + \text{Esp. Int.} = 7\text{\AA}$	KAOLINITE Kaolinite, dickite, nacrite	SERPENTINE Amesite, berthiérine, Chrysotile, antigorite, lizardite, cronstedtite, greenalite
MINÉRAUX 2/1	MINÉRAUX DIOCTAÉDRIQUES	MINÉRAUX TRIOCTAÉDRIQUES
$1T + 1O + 1T = 7\text{\AA}$ charge électrique du feuillet ≈ 0 $1T + 1O + 1T + \text{Esp. Int.} = 9\text{\AA}$	PYROPHYLLITE	TALC
Charge électrique du feuillet: $0,2 - 0,6$ $1T + 1O + 1T + \text{Esp. Int.} = 10 \rightarrow 18\text{\AA}$ Esp. Int. : cations $\pm$ hydratés (Ca, Na) (Ch : $10\text{\AA}$; $2H_2O$: $14\text{\AA}$; EG : $17\text{\AA}$)	SMECTITES Al : montmorillonite, beidellite Fe : nontronite	SMECTITES Mg : saponite, stevensite, hectorite.
Charge électrique du feuillet: $0,6 - 0,9$ $1T + 1O + 1T + \text{Esp. Int.} = 10 \rightarrow 15\text{\AA}$ Esp. Int. : cations $\pm$ hydratés (Ca, Na) (Ch : $10\text{\AA}$; $2H_2O$: $14\text{\AA}$; EG : $14\text{\AA}$)	VERMICULITES	VERMICULITES
Charge électrique du feuillet $\approx 0,9$ $1T + 1O + 1T + \text{Esp. Int.} = 10\text{\AA}$ Esp. Int. : cations non hydratés (K)	ILLITE, GLAUCONITE	
Charge électrique du feuillet ≈ 1 $1T + 1O + 1T + \text{Esp. Int.} \approx 10\text{\AA}$ Esp. Int. : cations non hydratés (K, Na)	MICAS MOUS Al : muscovite, phengite, paragonite Fe : céladonite	MICAS Mg-Fe : biotite, lépidolite, phlogopite
Charge électrique du feuillet ≈ 2 $1T + 1O + 1T + \text{Esp. Int.} \approx 10\text{\AA}$ Esp. Int. : cations non hydratés (Ca)	MICAS DURS Al : margarite, clintonite	
Charge électrique du feuillet variable $1T + 1O + 1T + 1O$ (Esp. Int.) = $14\text{\AA}$ Esp. Int. : feuillets octaédriques (type brucite ou gibbsite)	CHLORITES donbassite CHLORITES DI- TRIOCTAÉDRIQUES Cookeite sудоite	CHLORITES Diabantite, penninite, chamosite, brunsvigite, clinochlore, thuringite, ripidolite, spheridanite

(T : couche tétraédrique ; O : couche octaédrique ; Esp. Int. : espace interfoliaire ; Ch : chauffage ; $2H_2O$: 2 couches d'eau associée au cation interfoliaire ; EG : éthylène glycol)

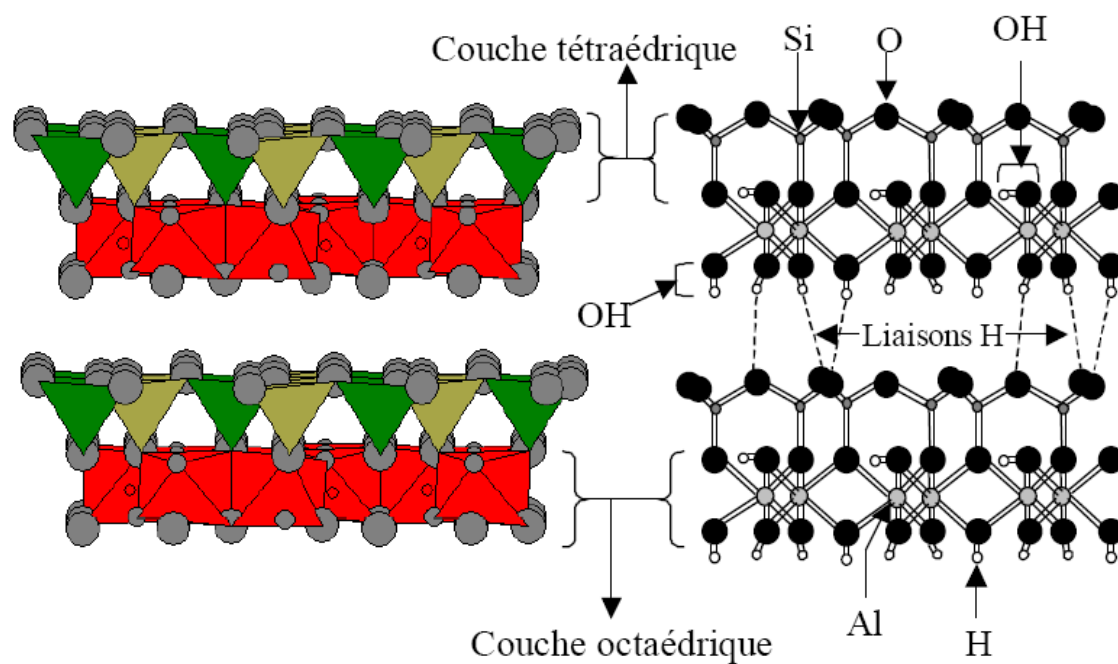


Figure II-4 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (cas de la kaolinite)

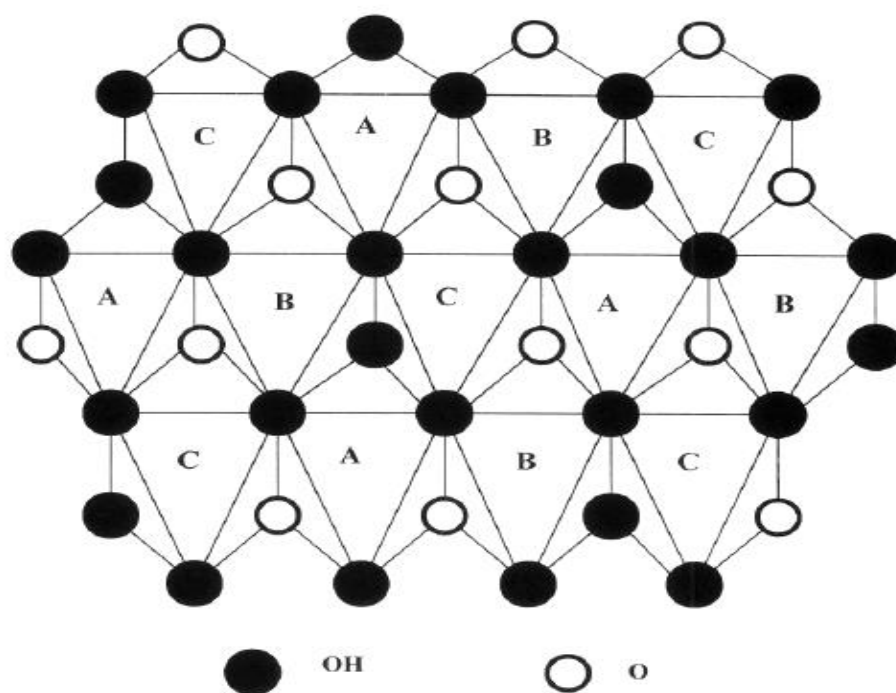


Figure II-5 : Projection d'une couche octaédrique idéale d'un minéral de type 1/1 montrant la position des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles des différents sites octaédriques. [69]

I-3-1-2) Les minéraux de type 2/1 (T-O-T)

Les feuillets des minéraux de type 2/1 sont constitués de deux couches tétraédriques contenant du silicium encadrant une couche octaédrique contenant de l'aluminium **Figure (II-6)**.

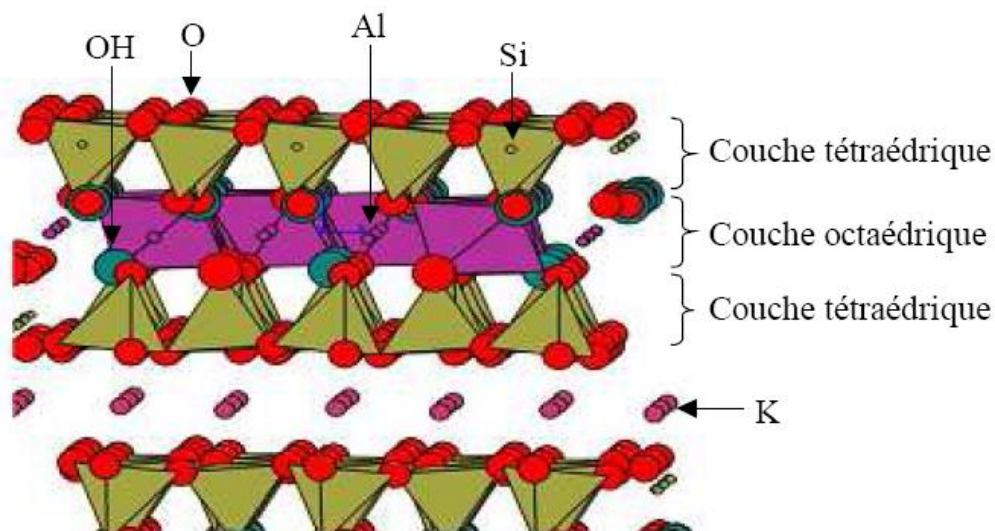


Figure II-6 : Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (cas d'une illite)

En l'absence de substitution cationique, le déficit de charge est nul et il n'y a pas de cations dans l'espace interfoliaire. La distance basale est de l'ordre de $9\text{\AA}$. Bien souvent, cependant, dans les minéraux de type 2/1, des substitutions cationiques sont observées. Dans les tétraèdres, elles correspondent au remplacement de Si^{4+} par Al^{3+} et/ou Fe^{3+} . Dans les octaèdres, Al^{3+} est remplacé par Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} et Fe^{2+} ou Mg^{2+} par Li^{+} . Cette substitution entraîne un déficit de charge positive au niveau du feuillet. Pour un déficit de charge du feuillet compris entre 0,2 et 0,9, la compensation peut être assurée par des cations interfoliaires (K^{+} , Na^{+} et Ca^{2+}) plus ou moins hydratés. Ces cations avec leur eau d'hydratation pénètrent dans l'espace interfoliaire, induisant ainsi un gonflement de la particule. Dans ce cas, la distance basale est fonction de la charge et du nombre de molécules d'eau associées à ces cations. En effet, les molécules d'eau font écran entre le cation compensateur et le feuillet, réduisant ainsi l'attraction cation compensateur feuillet. Plus il y a de molécules d'eau, plus l'écran est important et plus la distance basale augmente. C'est le cas des smectites où chaque feuillet a une extension latérale très grande, de 0,1 à $1\mu\text{m}$, et est relativement flexible.

Dans d'autres cas, comme par exemple la famille des chlorites, la charge négative du feuillet est compensée par une couche d'octaèdres à base d'hydroxyde de magnésium (brucite) ou d'hydroxyde d'aluminium (gibbsite) dans l'espace interfoliaire. La distance basale du feuillet est alors de $14\text{\AA}$.

Lorsque le déficit de charge du feuillet est supérieur ou égal à 0,9, la compensation est assurée par la présence dans l'espace interfoliaire de cations non hydratés. La distance basale est voisine de $10\text{\AA}$. C'est le cas de l'illite où le déficit de charge provient pour l'essentiel de substitutions dans les couches tétraédriques et où les cations compensateurs sont des ions K^{+} .

non hydratés. Ces ions s'insèrent entre les feuillets et contribuent à rigidifier l'ensemble. La capacité de gonflement de l'illite par insertion d'eau entre les feuillets est inexistante du fait de la faible distance interfeuillets. Le cas des smectites, comme la montmorillonite, est un peu différent de celui de l'illite. En effet, dans les smectites, le déficit de charge varie entre 0,6 et 0,9 du fait de substitutions à la fois dans les couches tétraédriques et/ou octaédriques. La compensation électrique est assurée par l'insertion de cations plus ou moins hydratés dans l'espace interfoliaire. L'une des conséquences est que ce type d'argile peut accueillir des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire et constituer ce qu'on appelle une argile gonflante.

I-3-2) Les minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux

Les minéraux fibreux sont des espèces à pseudo-feuillets. Leur faciès fibreux résulte d'une discontinuité du feuillet selon l'axe b. Ce pseudo-feuillet est constitué de plans continus d'oxygène. Dans ces plans, les oxygènes sont aux sommets d'un hexagone plus ou moins régulier. Entre deux plans continus d'oxygène, on trouve deux plans discontinus formés d'oxygène et d'hydroxyle. L'empilement des deux plans discontinus forme des octaèdres enchevêtrés créant ainsi un ruban. Cette rupture donne naissance à des lacunes qui forment des canaux structuraux entre des rubans. La largeur de ces rubans est caractéristique de chaque famille. Les oxygènes du plan continu forment la base de tétraèdre dont la pointe est constituée par un oxygène du ruban. Ces tétraèdres sont occupés en leur centre par des ions Si^{4+} . Les ions Mg^{2+} ou Al^{3+} occupent les lacunes octaédriques. Les rubans se terminent par des liaisons entre ces cations et des molécules d'eau. On distingue deux principales familles (**Figure II-7**) : la famille des palygorskites (appelée aussi attapulgite) où l'empilement des deux plans discontinus fait apparaître un ruban à cinq octaèdres. Les particules ont la forme d'aiguilles rigides.

- la famille des sépiolites où l'empilement des deux plans discontinus fait apparaître un ruban à huit octaèdres. Les particules ont la forme de fibres flexibles.

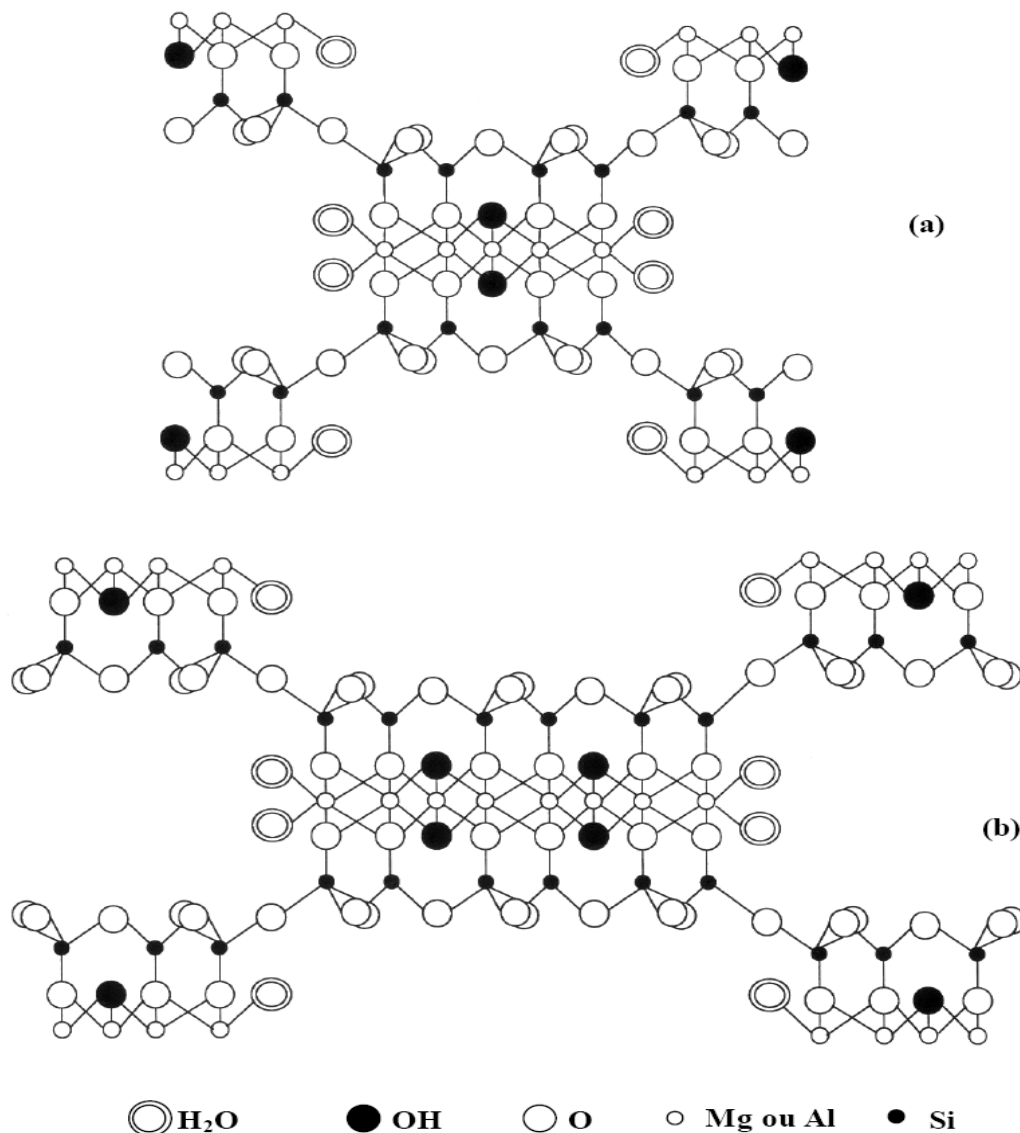


Figure II-7: Structure des minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux : **(a)** Palygorskite ou attapulgite ; **(b)** Sépiolite [70]

I-3-3) Les minéraux interstratifiés

Les minéraux interstratifiés sont constitués par l'empilement, plus ou moins régulier, de feuillets de natures différentes. On distingue deux types :

- les minéraux interstratifiés ordonnés où les feuillets différents, A et B, alternent suivant une séquence régulière (par exemple ABABAB....ou AABBBAA...),
- les minéraux interstratifiés désordonnés où aucune loi ne régit l'alternance des feuillets (par exemple ABBB... ou BAABABB..., etc....).

I-3-4) Les composés non phylliteux associés aux argiles

En plus des minéraux argileux, les argiles naturelles renferment, dans la plupart des cas, des minéraux non phylliteux qui sont en fait des impuretés. Il s'agit essentiellement des matières organiques, des gels des minéraux ferrifères, alumineux, siliceux, des composés du manganèse et des carbonates. Ces composés annexes peuvent être cristallisés ou amorphes. Les hydroxydes en particulier cimentent les argiles avec les autres composés et les transforment en agrégats. La présence de ces impuretés peut modifier les propriétés physicochimiques (par exemple l'adsorption et l'absorption) des argiles.

I-4) Familles des argiles

L'épaisseur et les propriétés physiques des feuillets permettent de distinguer les diverses familles d'argiles caractérisées par des propriétés différentes. On peut distinguer quatre grandes familles :

I-4-1) La kaolinite (1/1, $d=7\text{\AA}$)

De formule de base : $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la plus pauvre en silice à deux couches ; dans le feuillet élémentaire, une couche de Al (OH)₆ octaédrique disposée au-dessus de chaque couche de SiO₄ tétraédrique. Cela signifie que les kaolinites présentent une teneur élevée en alumine (Al₂O₃) qui peut atteindre 35 à 38% dans le cas d'argile réfractaire de bonne qualité. Les feuillets sont à peu près fixes les uns par rapport aux autres et ne peuvent fixer ni eau ni cation dans leurs intervalles; les possibilités de gonflement, le pouvoir absorbant des bases sont donc réduits. Les kaolinites sont donc très résistantes à la chaleur.

Pas de substitution dans les couches, le feuillet est neutre. La kaolinite se forme dans les sols bien drainés, par pH acide, surtout en climat subtropical et tropical. Ces cristaux sont souvent grands (jusqu'à 15 μm). L'équilibre de dissolution de la kaolinite en milieu aqueux acide qui libère de l'aluminium sous forme Al³⁺ est comme suit :



La kaolinite de couleur blanche neigeée grasse au toucher, savonneuse, plastique.

I-4-2) Les montmorillonites (1/1, $d=10\text{\AA}$)

Ce sont des phyllosilicates de formule de base : $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, plus riche en silice que la kaolinite; l'adsorption d'eau et la fixation de cations sont donc très marquées. La montmorillonite fait partie des smectites, correspondant à un feuillet à 3 couches:

tétraédrique- octaédrique- tétraédrique (2:1) d'épaisseur 10 $\text{\AA}$ avec des substitutions au sein de la couche octaédrique où Al³⁺ est remplacé par Mg²⁺. La capacité d'échange cationique (CEC) élevée varie de 100 à 130 meq/100g d'argile calcinée à 900°C. [71]

L'une des argiles la plus connue de cette famille est la terre décolorante, cette argile n'est jamais pure à l'état naturel mais accompagnée d'impuretés minérales (quartz, muscovite, calcite...), des minerais au moins 75% de cette argile porte l'appellation commerciale de bentonite.

I-4-3) Les illites (2/1, $d=10\text{\AA}$)

Les illites sont des silicates micacés à 3 couches; au-dessus et en dessous de chaque couche d'Al (OH)₆ octaédrique se trouve une couche de SiO₄ tétraédrique. Ce groupe comprend plusieurs types d'argiles, également riche en silice, et ses propriétés sont intermédiaires entre celles des deux familles précédentes. Association d'une CO (alumineuse) et deux CT (siliceuses). Mais il peut y avoir des substitutions (remplacement de Si par Al). Des cations (K⁺) sont adsorbés dans l'espace interfoliaire afin de compenser le déséquilibre des charges. C'est le minéral ubiquiste par excellence. Sa structure est proche de la muscovite (plus d'eau, moins de K⁺).

I-4-4) Les argiles fibreuses:

Sont caractérisées par une structure fibreuse ou en feuillets rubanés; elles sont souvent magnésiennes. Les principaux types sont la sépiolite et l'attapulgitite ou paligorskite. On les trouve dans les milieux confinés.

I-5) Les propriétés des argiles

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, à la structure en feuillet et à la charge négative des particules, [72] donc pour définir ces minéraux argileux de façon très précise, nous présentons ci-dessous les propriétés les plus importants des argiles :

I-5-1) La capacité d'échange cationique

Les argiles ont la propriété de fixer de façon réversible (échangeable) des cations contenus dans les solutions environnantes. La capacité d'échange cationique (CEC) est une caractéristique très importante, elle est définie comme la quantité de cations monovalents et divalents (Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, ou Mg²⁺) susceptibles d'être substitués par des cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argile. Elle est conventionnellement exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100g). [73] Cette capacité d'échange cationique est considérée de manière globale et concerne à la fois les cations de l'espace interfoliaire, les cations de surface et de bordure de feuillets. Il existe différentes méthodes de mesure de la CEC. En général, on introduit une montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cations, puis on réalise une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution. Cette méthode se fait généralement avec NH₄⁺, ou Ba²⁺, le dosage est précis à l'aide de microanalyse élémentaire. Les cations qui restent dans la montmorillonite définissent la capacité d'échange cationique qui dépend de l'argile étudiée. Il y a dans les argiles deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe.

I-5-2) La présence de substitutions isomorphiques (CEC interne)

La plus fréquente est la substitution de Al³⁺ par Mg²⁺ dans la couche octaédrique, c'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Pour cette argile, [74] la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possibles. [75]

❖ Les phénomènes de bordure (CEC externe)

Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol

(Al-OH) qui, en fonction du pH, peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations, le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH. [76]

Tableau (II-3) Caractéristiques des minéraux.

Mineral	La capacité d'échange cationique (meq /100g)
Kaolinite	3-15
Montmorillonite	80-150
Illite	10-40
Vermiculite	100-150
Chlorite	10-40

La capacité d'échange cationique de la montmorillonite est la plus importante (dans la gamme de 80-150 meq /100g) parmi tous les minéraux d'argile en raison de leur substitution isomorphe élevée dans les couches octaédriques et tétraédriques respectivement. [77]

I-5-2) La surface spécifique

Les argiles sont largement utilisées comme des adsorbants à cause de leur grande surface spécifique, [78] qui comprend la somme de deux surfaces, l'une externe comprise entre les particules et l'autre interne correspondant à l'espace interfoliaire. [79] Elle est exprimée en m² par gramme d'argile, l'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé.

La surface spécifique semble être un paramètre très important dans la caractérisation précise de l'argile. En effet, plus le sol est fin plus la surface spécifique est élevée.

Tableau (II-4) La surface spécifique de quelques minéraux argileux. [80]

Mineral	Surface interne (m ² /g)	Surface externe (m ² /g)	Surface totale (m ² /g)
Kaolinite	0	10-30	10-30
Illite	20-55	80-120	100-175
Smectites	600-700	80	700-800
Vermiculite	700	40-70	760
Chlorite	-	100-175	100-175

I-5-3) La propriété de gonflement

Le gonflement d'une argile est défini comme l'écartement des feuillets par l'entrée d'eau dans l'espace interfoliaire, il se fait en trois étapes successives: on a d'abord une augmentation discrète de la distance interfoliaire correspond à l'entrée d'une couche d'eau entre les feuillets (état monocouche, ou monohydraté), puis d'une seconde couche (état bicouche, ou bihydraté), puis l'écartement des feuillets, la propriété de gonflement varie d'une famille argileuse à une autre :

- ❖ Les minéraux argileux de type 1/1 n'ont pas normalement de charges présentes sur la surface, la couche tétraédrique est totalement occupée par Si^{4+} et la couche octaédrique est totalement occupée par Al^{3+} ou Mg^{2+} . S'il y a une substitution au sein d'une couche, il y aura toujours une compensation par la substitution dans d'autres couches, ainsi, la neutralité est toujours maintenue. Cette propriété particulière rend ces argiles stables et leur structure- notamment la distance entre les feuillets- n'est pas affectée par la présence d'eau, elles n'ont aucune capacité à gonfler.

- ❖ Dans le cas des minéraux argileux de type 2/1, le groupe des smectites, présentant les propriétés de gonflement, [81] qui sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface. En raison de la présence de cations hydratables dans les galeries interfoliaires, le gonflement de l'argile sera plus important lorsque les cations compensateurs seront de petites tailles et faiblement chargés, selon le type de cation compensateur, on classe le gonflement des feuillets comme suit : $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^+ > \text{K}^+$. [82]

Deux types de gonflement peuvent se produire au sein des matériaux argileux : le gonflement interfoliaire et le gonflement interparticulaire.

❖ Le gonflement interfoliaire (cristallin)

Le gonflement cristallin intervient à l'échelle la plus petite de la structure argileuse, il permet une augmentation de distances interfoliaires de 0,96 à 2 nm et il dépend du nombre de couches de molécules d'eau adsorbées entre deux feuillets voisins [83] (c'est le cas de smectites telles que la montmorillonite et des chlorites). L'eau pénètre à l'intérieur des particules et s'organise en couches

monomoléculaires, le gonflement interfoliaire présente une ampleur très importante.

❖ Le gonflement interparticulaire (osmotique)

Appelé aussi le gonflement osmotique ou le gonflement macroscopique, macroscopique par rapport à l'eau qui prend une échelle macroscopique, il se produit lorsque l'énergie d'hydratation est suffisante pour franchir la barrière de potentiel due aux forces électrostatiques attractives entre les feuillets.

[84] Contrairement au gonflement interfoliaire, le gonflement interparticulaire a une ampleur assez limitée, mais affecte toutes les argiles.

Références bibliographiques

- [1] Eckenfelder.WW. 1982 « Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, technique et documentation, LAVOISIERR Paris ».
- [2] Bonnet M. 2007 « Evaluation des actions de lutte contre les pollutions diffuses agricoles (curatif/préventif) dans le cadre de la démarche AAC, EHESP (Ecole des hautes Etudes en Santé Public), 62p ».
- [3] Caillière S., Henin S. et Rautureau M.1982 « Minéralogie des argiles: Classification et nomenclature. Tome2, Ed. Masson, pp. 9, 107 et 114, Paris ».
- [4] V.K. Gupta, Suhas.2009 « Application of low-cost adsorbents for dye removal-a review, J. Environ. Manage. 90, 2313–2342 ».
- [5] A. Demirbas. 2009 « Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review, J. Hazard. Mater. 167, 1–9 ».
- [6] E. Forgacs, T. Cserháti, G. Oros. 2004 « Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, Environ. Int. 30, 953–971 ».
- [7] A. Anliker.1979 « Ecotoxicology of dye stuffs A joint effort by industry. Ecotoxicol. Environ.Safety, vol 3, pp 59-74 ».
- [8] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), 2000, «Survey of azo colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes ».
- [9] H. Zollinger. 1991 « Color Chemistry – syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH Publications, New York, N.Y».
- [10] Pedro.1994 « Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol. Edition Masson ».
- [11] C. BRASQUET, « Procédés d'adsorption sur tissus de carbone activé – application »
- [12] P.H.bourlier, J.berthelin, 1998 « contamination des sols par les éléments en traces :les risques et leur gestion », Rapport n° :42 à l'acadimie des sciences. Paris France , édition lavoisier Tec et Doc
- [13] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, 2002 « Activated carbon adsorption of organic from the aqueous Phaseeé » , Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.
- [14] G.Pedro.1994 « les minéraux argileux: pedologie, constituant et propriétés du sol », Tome II ,paris France, édition Masson .
- [15] P.Espiau .1994 « le complexe absorbant: pédologie, constituant et proprietes du sol », tome II,Paris France , édition Masson.
- [16] R.N.Yong, A.Mohamed, B.Warkintin.1996 « principes of contaminant transport in soils»,Amsterdam Netherlands, Vol. 14(33), Elsevier sciences.
- [17] F.Edeline.1998 « l'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux », édition Cebedoc Sprl, liège.
- [18] W.J.Masschelein .1996 « processus unitaires du traitement de l'eau potable », édition Cebedoc Sprl, liège .
- [19] Amirouche Leila.2011 « étude de pouvoir de sorption du cuivre (II), du zinc (II) et des polyphénols par les bentonites ous l'effet des irradiations micro ondes », mémoire de magistère, Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou.
- [20] Emna Errais.2011 « réactivité de surface d'argiles naturelles : etude de l'adsorption de colorants anioniques », thèse de doctorat, université de Strasbourg.
- [21] P.Le Cloirec, G.Martin, J.Gallier . 1998 « Carbon actiivation », Volume 26, Issue 3

- [22] N.Bouanimba.2009 « modélisation et optimisation de la cinétique de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en solution aqueuse », mémoire de magistère, université Mentouri de Constantine.
- [23] M.Kankou. 2004 « vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mauritanie », thèse de doctorat, université de limoge .
- [24] S.Arris. 2008 « étude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales » , thèse de doctorat.
- [25] R.Thomazeau.1981 « Station d'épuration eaux potables - eaux usées », Paris, Edition LAVOISIER.
- [26] F. AL Mardini .2006 « Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles », thèse de doctorat, université de Poitiers.
- [27] N.Bouanimba.2009 « modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photocatalytique de polluants organiques en solution aqueuse », mémoire de magistère, université Mentouri-Constantine.
- [28] W.Baghriche.2005 « contribution de méthodes destructives (photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse », mémoire de magistère, université mentouri-Constantine.
- [29] S.Hazourli, L.Boudiba., I.ziati .2007« caracterisation de la pollution des eaux residuaires de la zone industrielle d'el-hadjar, annaba », Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n° 06, décembre.
- [30] J.Mayet.1994 « La pratique de l'eau », le Moniteur, Paris 2eme édition.
- [31] F. Edeline.1993 « Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds », tribune del'eau N° 565,5 édition CEDEDOC.
- [32] O.Bordjiba, F.Bekhouché, A.Hassaine, R.Djenidi. 2009 « Impact de la Pollution Par Les Hydrocarbures Sur la Qualité des Eaux Usées Dans la Région de Skikda (Nord-Est Algérien) »,European Journal of Scientific Research ISSN 1450-216X Vol.26 No.1.
- [33] office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. 2001 « les effetsdes métaux lourds sur l'environnement et la santé » , pp.122-127.
- [34] Duverneuil, B.Fnouille , C.Chaffot.1997 « Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents », Edition LVOISIER.
- [35] D.Chapman.1996 « Water quality assessments », E et FNSPON second édition.
- [36] A.William.johnson. 2003 « invitation à la chimie organique », DEBOECH 1ère édition.
- [37] N.Barka .2008 « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO2 supporté » , thèse de doctorat, faculté des sciences Agadir .
- [38] J.DeLaat.1988 « Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation », Thèse de doctorat de 3èmecycle. Université de Poitiers .
- [39] IARC.1982 World Health Organization International Agency for research on cancer, « Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human Some industrial chemicals and dyestuffs », Vol 29.
- [40] S.Bendou. 2009 « utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture »,mémoire de magistère, université m'hamed Boughara –Boumerdes.

- [41] N.Guesbaya.1998 « Elimination des composés organiques par les procédés de coagulationfloculation »,Thèse de Magister en Sciences Hydrauliques, université de Biskra.
- [42] S.Cousin.1980 « Contribution à l'amélioration de la qualité des eaux destinées à l'alimentation humaine par utilisation d'argiles au cours des traitements de floculation décantation », Thèse de Doctorat 3 ème cycle, Université Paris V.
- [43] N.Seghairi. 1998 « Possibilités de rétention des matières organiques par adsorption sur la Bentonite », Thèse de Magister, Université de Biskra.
- [44] S.E. Manahan .1994 «Environmental chemistry », Ed (6), Lewis publisher.U.S.A.
- [45] S.Willmotte, A.Bundy, J.levine, J.richardson. 2006« adversarial planning in complex domains cite seer Xbeta», journal of colloid and interface science.
- [46] U.S. Environmental Protection Agency. 1996 «Manual Best management practices for pollution prevention in the textile industry», EPA/625/R-96/004.
- [47] E.Zawlotzki. 2004 « traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédés électrochimique d'oxydation avancée` : application à la mineralization des colorants synthétiques », these de doctorat, université de Marne-La-Vallée.
- [48] S. Barclay, C. Buckley. 2000 «Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group», University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission.
- [49] N.Koprivanac, G.Bosanac, Z.Grabaric, S.Papic. 1993 « treatment of waste water from dye industry», Environ.Technol.
- [50] C.Cardot .1999« les traitements de l'eau :procédés physic-chimiques et biologiques (cours et problems resolés) », editionTechnosup.
- [51] A.Patxi.2009 « Etude préliminaire à la mise en place d'un outil d'aide à la décision pour la gestion d'eau potable de la Communauté Urbaine de Strasbourg basée sur l'étude des caractéristiques organoleptiques des eaux ». Mémoire de fin d'étude, école nationale du genie de l'eau et de l'environnement de Strasbourg.
- [52] J.Rodier .2009 « l'analyse de l'eau », edition Dunon, Paris .
- [53] C.Ayral. 2009 « Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon Actif », thèse de doctorat, université de Toulouse.
- [54] J.H.HOFMAN, T. H. M.NOIJ, J.C.KRUTHOF, J. C. SCHIPPERS.1993« Removal Of pesticides and others micropolluants with membrane filtration», in Water Supply, Vol. 11(3-4), Elsevier Science Publishers.
- [55] Robert. M.1996 « Le sol: interface dans l'environnement, ressource pour le développement, Masson, Paris ».
- [56] Eslingere. et Peaver.1988 « Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course22.Soc.Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA ».
- [57] Koulouchi salim (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.
- [58] Pédro G. (1994).« Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol ». Edition Masson.
- [59] Michel D. (2003). « Annuaire des minéraux du Canada ».
- [60] Millot G. (1964). « Géologie des argiles. Edition Masson,Paris ».

- [61] Fabries J et Weisbord A. (1991). Détermination des minéraux des roches au microscope polarisant. Edition Lamarre.
- [62] E. Forgacs, T. Cserháti, G. Oros. 2004 « Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, Environ. Int. 30, 953–971 ».
- [63] A. Anliker.1979 « Ecotoxicology of dye stuffs A joint effort by industry. Ecotoxicol. Environ.Safety, vol 3, pp 59-74 ».
- [64] « DEPA (Danish Environmental Protection Agency), 2000, Survey of azocolorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes ».
- [65] H. Zollinger. 1991 « Color Chemistry – syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments. VCH Publications, New York, N.Y».
- [66] Pédro.1994 « Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol. Edition Masson ».
- [67] Michel D.2003 « Annuaire des minéraux du Canada ».
- [68] Aipea.1996 « Association Internationale Pour l'Etude des Argiles. Newsletter n°32. February ».
- [69] Jean Cos. et Guy sanglera.1981 « Cours pratiques de mécanique des sols. 3eme édition .ed Borderas, paris .ISBN: 2-04-015 .793-X ».
- [70] PEDRO.G1994.1946. « Les minéraux argileux, 47-64.dans pédologie .2- Constituants et propriétés du sol.Eds , Duchaufour Ph.et SouthierB. Masson. Paris5p. MERINGJ. On the hydratation of montmorillonite . Faraday Soc.42B, pp.205-219 ».
- [71] : Zabbat N. 2000 « Etude de l'adsorption de composes organiques aromatiques sur des alumino-silicates naturelles traitées, Thèse de magister », Annaba.
- [72] G. Sposito, D. Grasso.1999 « Surfactant Science Séries, 85, 207-249 ».
- [73] F. Azzouz.2006 « Contribution à l'étude de la stabilisation chimique de quelques argiles gonflantes de la région de Tlemcen, thèse de magister, Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen, p12-14 ».
- [74] Caillère S., Henin S. et Rautureau M.1982 « Minéralogie des argiles: Classification et nomenclature. Tome2, Ed. Masson, pp. 9, 107 et 114, Paris ».
- [75] Betega et al. 2008 « Organoclays: properties, preparation and application. Appl. Clay Sci., 42, 8-24 ».
- [76] Ch. Bardon, M.T. Bieber , L. Cuies , C. Jacquine et A. Nectowm.1983 « Revue de l'institut français du pétrole (I.F.P), vol ».
- [77] Witthuhn et al. 2005 « Sorption and biodegradation of 2,4-dichlorophenolin the presence of organoclays. Appl. Clay Sci., 28, 55-66 ».
- [78] A.O'zcan et al. 2007 « Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. Journal of Hazardous Materials. 140, 173–179 ».
- [79] A. Demirbas. 2009 « Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review, J. Hazard. Mater. 167, 1–9 ».
- [80] Y. Ma et al .2010 « Infrared investigation of organo-montmorillonites prepared from different surfactants. Spectrochimica Acta Part A 76, 122–129 ».
- [81] H. He et al. 2010 « Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration. Applied Clay Science 48, 67–72 ».

- [82] G. Akcay, M. Akcay, K. Yurdakoc.2006 « The characterization of prepared organomontmorillonite (DEDMAM) and sorption of phenoxyalkanoic acid herbicides from aqueous solution, J. Colloid and Interface Sci. 296 , 428-433 ».
- [83] M. Borisover et al. 2011 « The potential of thermally treated organobentonites to adsorb organic compounds from water. Applied Clay Science ».
- [84] Y. Zhou et al.2011 « Synthesis, characterization and potential application of organobentonite in removing 2, 4-DCP from industrial wastewater. Chemical Engineering Journal 166, 176–183 ».

Chapitre III : Purification et caractérisation des argiles

Chapitre III : Purification et caractérisation des argiles

Dans ce chapitre, nous présentons, en premier lieu, les différents modes opératoires suivis pour la préparation et la purification des matériaux argileux utilisés dans le présent travail et ensuite nous allons décrire les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos matériaux: la DRX, IRTF

I) Préparation et purification des matériaux argileux

I-1) Composition chimique des argiles brutes par méthode chimique

Les argiles utilisées dans cette étude sont des argiles brutes de Sud Ouest de l'Algérie provenant du gisement de BECHAR, fournie par laboratoire LTPO (laboratoire travaux publique ouest unité Bechar). Les analyses de la composition chimique des matériaux réalisées au laboratoire LTPO .

I-1-1) Evaluation des carbonates

(Source Norme Française NF ISO 10693, Détermination de la teneur en carbonates dans les sols: Méthode volumétrique)

Un calcimètre permet de mesurer le volume de CO_2 dégagé par action de l'acide chlorhydrique $\text{HCl}(10\%)$ sur le carbonate de calcium (CaCO_3) d'un échantillon de sol ou d'argile .

- masse de l'argile (0,5g) tamisé 0,080mm

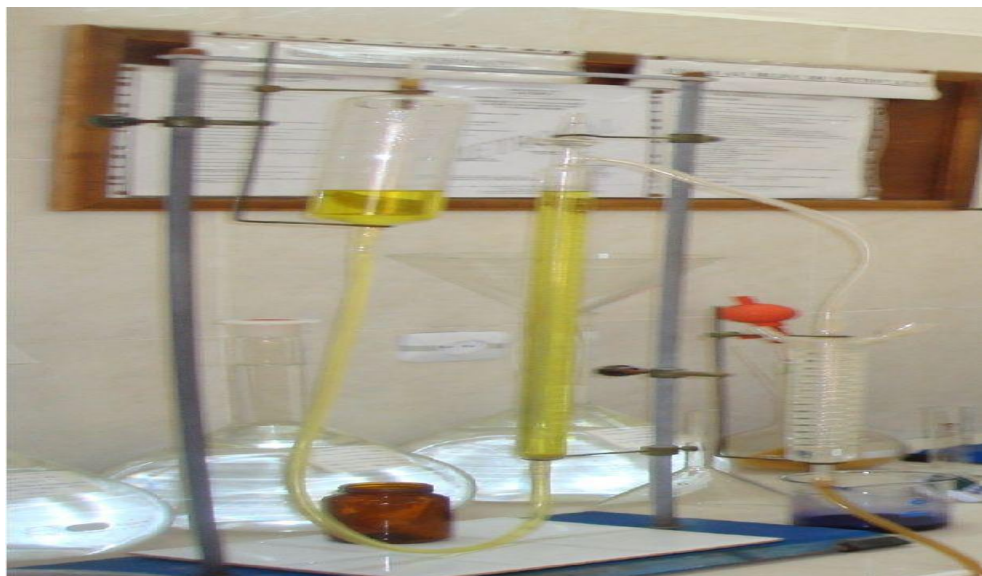


Figure III-1 : évaluation du carbonate par calcimètre.

I-1-2) Essai d'évaluation de sulfate [NF ISO 680]

Disposer 1g de terre de sol sec passé au tamis 0,080mm dans un bécher de 250ml et ajouter 90ml d'eau distillée et 10ml de HCl dilué à 10% en agitant (400tr/min) pendant 5mn puis chauffer et agiter pendant 15mn à 100 °C puis filtrer le résidu sur papier filtre.

Ensuite amener le volume à 250ml et chauffer la solution jusqu'à l'ébullition pendant 5min et laisser reposer pendant 12h.

Enfin ajouter 10ml de Baryum, nous avons deux cas possibles :

- Test positif (un précipité blanc)
- Test négatif (aucun changement de couleur)

On laisse se précipiter sur un bain de sable (30°C à 60°C) (figure III-2).

Si le test est positif, filtrer la solution et peser le précipité (blanc).

La teneur en sulfate $SO_4\%$ est donnée par:

$$SO_4(\%) = \frac{MP}{M} \times \frac{96}{233,27} \quad \text{.....(III-1)}$$

MP : masse de sulfate de baryum.

M : masse de la prise d'essai (1g).

96 : masse molaire de SO_4 .

233,27 : masse molaire de baryum.



Figure III-2 : évaluation de sulfate.

I-1-3) Essai d'évaluation du chlorure [NF ISO 475]

Mettre 5g de terre de sol dans un bécher et ajouter 200ml d'eau distillée et agiter (500 tr/min) pendant 5 minutes. Chauffer la suspension jusqu'à 'ébullition et laisser reposer pendant 15min. Ensuite filtrer le résidu sur papier filtre puis verser 10 à 5 gouttes de K_2CrO_4 . A l'aide du dispositif de dosage (burette), titrer 50ml de filtrat avec $AgNO_3$ (0,1M) jusqu'à l'apparition d'une couleur rouge de Ag_2CrO_4 et déterminer le volume V ajouté. Le pourcentage de chlorure dans 100g de terre de sol est donné par :



Figure III-3 : évaluation du chlorure.

I-1-4) Evaluation des insolubles (SiO_2 , MgO , CaO , Fe_2O_3)

Le pourcentage des insolubles est donné par la relation suivante:

$$\text{Insolubles (\%)} = 100\% - \text{Cl}(\%) - \text{SO}_4(\%) - \text{CaCO}_3(\%) \dots \dots \dots \text{(III-2)}$$

Tableau III-1: Composition chimique des argiles brutes
(gisement de Tabelbala et Kenadsa).

Paramètres	CaCO_3	Sulfate	Chlorure	Insoluble ($\text{SiO}_2, \text{MgO}, \text{CaO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$)
AT	6,84%	En trace	0,10%	93,1%
AKG	2,7%	En trace	0,64%	96,66%
AKV	5,4%	En trace	0,35%	94,25%

I-2) Mesure du pH et de la conductivité

La détermination du pH et de la conductivité de l'argile est réalisée selon la méthode suivante :

10g de terre de sol sont mis dans un bécher de 200ml avec 100ml d'eau distillée puis une agitation légère est lancée. Ensuite après décantation, les électrodes sont immergées pour lire la valeur mesurée après stabilisation.

Tableau III-2: Caractéristiques physico-chimiques des argiles naturelles.

Paramètres	pH	Conductivité électrique us/cm
AT	8,45	0,37
AKG	9,02	5,34
AKV	8,79	4,61

Le pH révèle une basicité des argiles brutes due aux sels solubles basiques comme les carbonates, silicate et bicarbonates alcalins qui représentent 6,84%, 2,7%, 5,4%.

I-3) Purification des argiles brute

Les argiles brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation. Le traitement de l'argile naturelle consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ...), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium (homo-ionisation sodique). Il permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres ($< 2 \mu\text{m}$), qui correspondent à l'argile pure sodique. Nous la symboliserons dans la suite de notre travail par argile-Na.

I-3-1) Préparation des échantillons d'argile

L'argile utilisée provient du gisement de kenadsa et Tabelbala (Wilaya de Bechar). Trois types d'argiles ont été choisis selon l'aspect et la couleur des échantillons argileux :

- ❖ Deux argiles naturelles utilisées dans cette étude proviennent de la région de Kenadsa-Bechar (Algérie). Elle son présenté sous forme d'une roche de couleur grise et verte
- ❖ la troisième argile provient de la région Tabelbala, c'est une commune de la wilaya de Bechar. Elle se présente sous forme des roches blanches



Figure III-4 :Photo de l'Argile Blanche Tabelbala



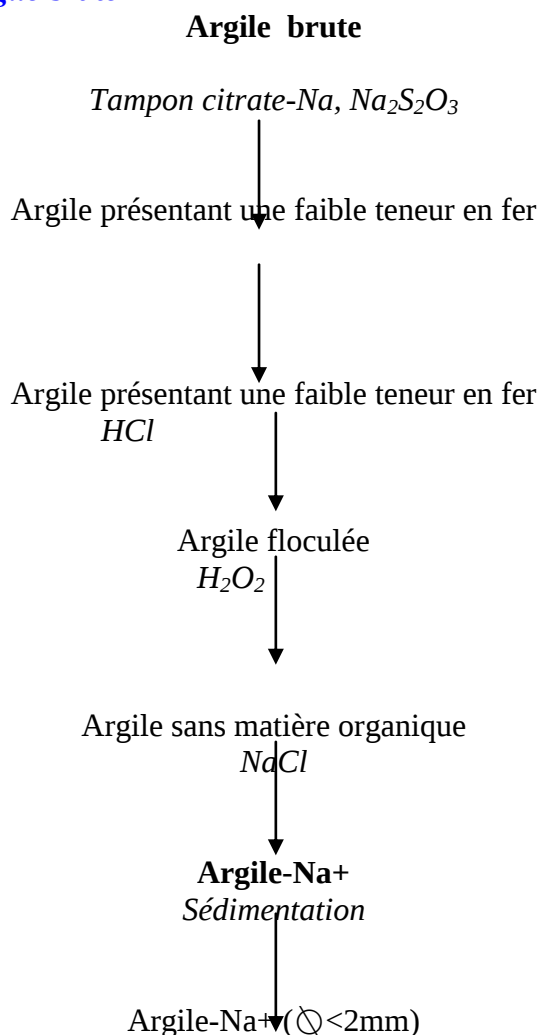
Figure III-5 : Photo de l'Argile verte Kenadsa



Figure III-6 : Photo de l'Argile grise Kenadsa

La préparation des matériaux est réalisée selon les étapes suivantes :

- ❖ Etape 1 : Consiste à effectuer les opérations unitaires suivantes:
 - Concassage des roches argileuses en morceaux par un mortier,
 - Séchage dans l'étuve pendant 24h à la température: $T = 65^{\circ}\text{C}$,
 - Broyage des morceaux dans un broyeur à boulets,
 - Tamisage de la poudre de l'argile (Tamis de $80\mu\text{m}$).
 - Sédimentation pour enlever des impuretés, la partie surnageante est séparée par centrifugation puis séchée dans l'étuve à 60°C et broyée jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène.
- ❖ Etape 2 : elle s'agit à rendre l'argile homoionique:
 - Contact avec l'eau oxygénée pour l'élimination de la matière organique (2h).
 - Homogénéisation sodique par traitements avec une solution de NaCl (1M) pendant 24h.
- Elimination des impuretés cristallines et des sels résiduels par centrifugation et lavage à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un test négatif au chlorure.
 - Récupération de la partie minérale ($<2\mu\text{m}$) par sédimentation, ensuite, elle est séchée à l'étuve à 60°C et broyée jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène. [1]

I-2-2) Traitement de l'argile brute**Figure III-7 : Les différentes étapes de purification de l'argile brute****I-2-3) Procédé expérimental de traitement**

120 grammes de l'argile sont dispersés dans un bécher de 5 L contenant 1,5 L d'eau distillée. On maintient le mélange obtenu sous agitation pendant 15 minutes. On ajoute ensuite une solution tampon (citrate de sodium 0,3 M, bicarbonate de sodium 1 M et chlorure de sodium 2 M) à pH = 7,3.

Le mélange est chauffé sous agitation à une température de 75°C pendant 15 à 20 minutes. On ajoute ensuite lentement 15 grammes de thiosulfate de sodium (Na₂S₂O₃) et après 15 minutes d'agitation, on ajoute encore une autre (15 g) de Na₂S₂O₃. Le mélange refroidi est centrifugé à 6000 tr/min pendant 15 minutes. Le culot de l'argile est lavé deux fois par HCl 0,05 M (1,5 L) pendant 3 à 4 heures.

Après centrifugation, l'argile est dispersée dans 2,5 L d'eau oxygénée (H₂O₂ :10 volumes) pendant une nuit, puis chauffée à 70 °C pendant 30 minutes pour éliminer la matière organique, (une quantité de Fe⁺² pourrait être oxydée en Fe⁺³). L'échantillon ainsi purifié est lavé 3 fois par une solution NaCl (0,5M). Par échange d'ions, on obtient l'argile sodique. Les ions Cl⁻ gênants sont éliminés par (3 fois) lavage par l'eau distillée. Un test à AgNO₃ confirme l'absence des ions Cl⁻. La fraction de l'argile dont la taille des particules est inférieure à 2 µm est recueillie par sédimentation au bout de huit heures, car les particules plus lourdes (impuretés) sédimentent plus vite (loi de Stokes). Après centrifugation à 3500 tours/minute,

l'argile- Na^+ recueillie est séchée à 40°C dans une étuve pendant 3 jours, puis stockée pour usage ultérieur. Le rendement de cette méthode = 33%. [1]

Nous avons préparé au total 6 échantillons à base des argiles brutes et des argiles purifiées sodiques, les échantillons obtenus sont:

- I) Argiles brute
 - ❖ AKV, argile brute Kenadsa verte
 - ❖ AKG, argile brute Kenadsa grise
 - ❖ AT, argile brute Tebelbala blanche
- II) argiles purifiées sodiques
 - ❖ A-KP-V argile purifiée Kenadsa verte
 - ❖ A-KP-G argile purifiée Kenadsa grise
 - ❖ A-TP-B argile purifiée Tabelbala blanche

I-3) Techniques de caractérisation

Dans la suite de l'étude, nous nous proposons de constituer dans un premier temps une importante base de données en termes de caractérisation des différentes argiles par des méthodes essentiellement spectroscopiques.

La diffraction des rayons X et la Spectroscopie Infrarouge et l'analyse de la composition chimique par spectrométrie de fluorescence X.

I-3-1) Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse de diffraction des rayons X des phases préparées a été effectuée à l'aide du Diffractomètre PANalytical: XPERT-PRO, tube radiogène céramique à anticathode de cuivre, puissance du générateur à RX: 40 mA, 45 kV

Logiciel pour l'acquisition des données: DataCollector de PANalytical

Logiciel pour traitement des données: HighScore Plus de PANalytical

Longueur d'onde $\text{CuK}\alpha$ [Å]: 1,5418

Angle de départ [$^{\circ}2\theta$]: 2,0000

Angle final [$^{\circ}2\theta$]: 70,0000

Taille du pas [$^{\circ}2\theta$]: 0,0170

Temps du pas [s]: 91,7599

Ces analyses sont faites au Centre de Recherche sur les Matériaux (CRD) de Boumèdes.

Nous avons représenté sur les Figure III-8, Figure III-9 et figure III-10 les diffractogrammes de RX des échantillons étudiés après purification.

I-3-1-1) Résultats de la Composition minéralogique

L'examen préliminaire du diffractogramme des argiles brutes révèle la présence des minéraux suivants: Illite, kaolinite, Montmorillonite, Quartz, Dolomite et Clinocllore orthoclase.

Tableau III-3 : Angle de diffraction et distances inter-réticulaires des phases argileuses et des impuretés (AGK)

Illite				Clinocllore		
2 θ (°)	0,9	20	31	12,5	19,2	25,2
d(Å)	10,009	4,19	2,9	7,16	4,50	3,52
Plans hkl	100	021	113	002	020	004
Quartz				Dolomite		
2 θ (°)	21	26,5	35,1	16,2	31	37
d(Å)	4,40	3,34	2,56	5,1	2,901	2,39
Plans hkl	100	101				

❖ Argile grise kenadsa purifiée

- Argiles
 - Illite $K(Al_4Si_2O_9(OH)_3)$ essentiellement
 - Clinocllore $(Mg, Fe)_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$
- Quartz SiO_2
- Dolomite $CaMg(CO_3)$

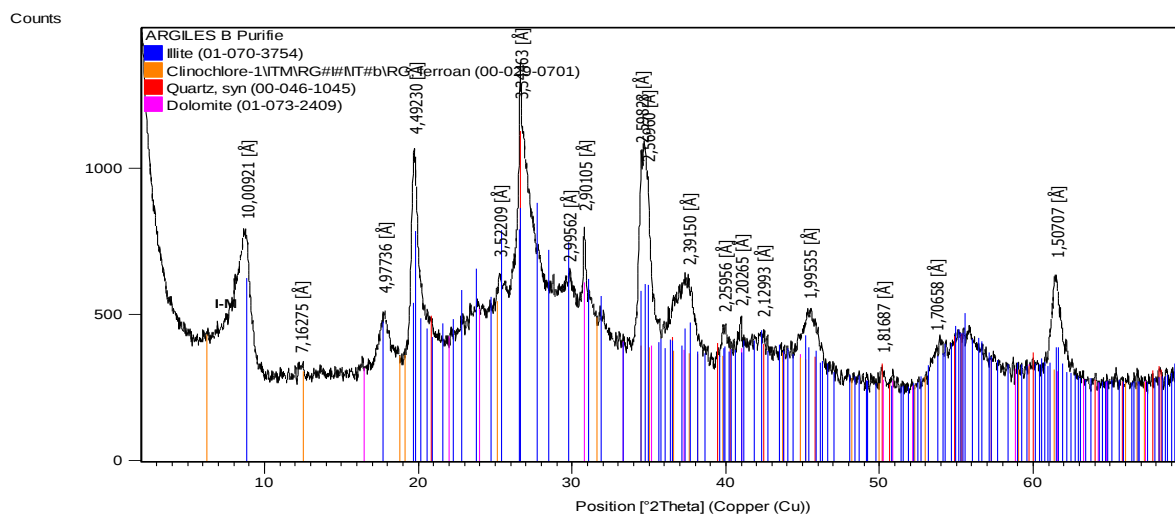


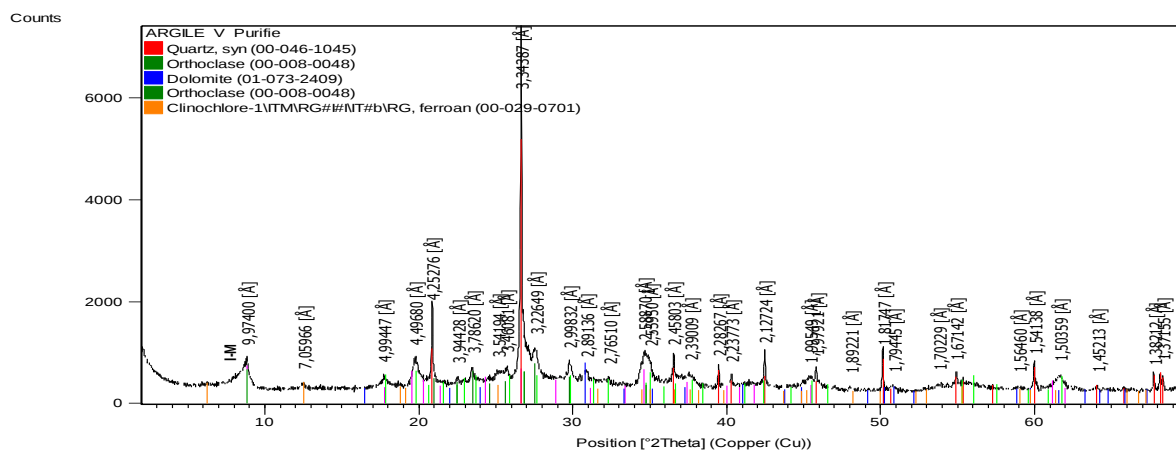
Figure III-8 : Diffraction des rayons X de l'argile grise Kenadsa.

Tableau III-4 : Angle de diffraction et distances inter-réticulaires des phases argileuses et des impuretés (AVK)

Orthoclase			
2 θ (°)	12,5	25,1	35
d(Å)	7,059	3,54	2,53
Quartz			
2 θ (°)	21	26,5	35
d(Å)	4,25	3,34	2,53
Plans hkl	100	101	121

❖ **Argile verte kenadsa purifiée**

- Quartz Si O_2
- Orthoclase $\text{K (Al , Fe) Si}_2 \text{ O}_8$
- Dolomite $\text{Ca Mg (CO}_3 \text{)}_2$
- **Argiles - Illite** $\text{K Al}_2 \text{ Si}_3 \text{ Al O}_{10} \text{ (O H)}_2$
 - Interstratifiés Illite-Montmorillonite
 - Clinocllore $(\text{Mg , Fe})_6(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}(\text{O H})_8$

**Figure III-9 :** Diffraction des rayons X de l'argile Argile verte kenadsa.**Tableau III-5 :** Angle de diffraction et distances inter-réticulaires des phases argileuses et des impuretés (AT)

Kaolinite						
2 θ (°)	12,5		20,2		25	
d(Å)	7,63		4,45		2,57	
Plans hkl	001		020		101	
Quartz				Illite		
2 θ (°)	21	26,5	35,1	0,9	17,9	20
d(Å)	4,40	3,34	2,56	9,95	4,99	4,45
Plans hkl	100	101		100	110	111

❖ **Argile Blanche Tabelbala purifiée**

- Argiles
 - **Kaolinite** $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ essentiellement
 - **Illite** $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$
- Quartz SiO_2 en faible concentration

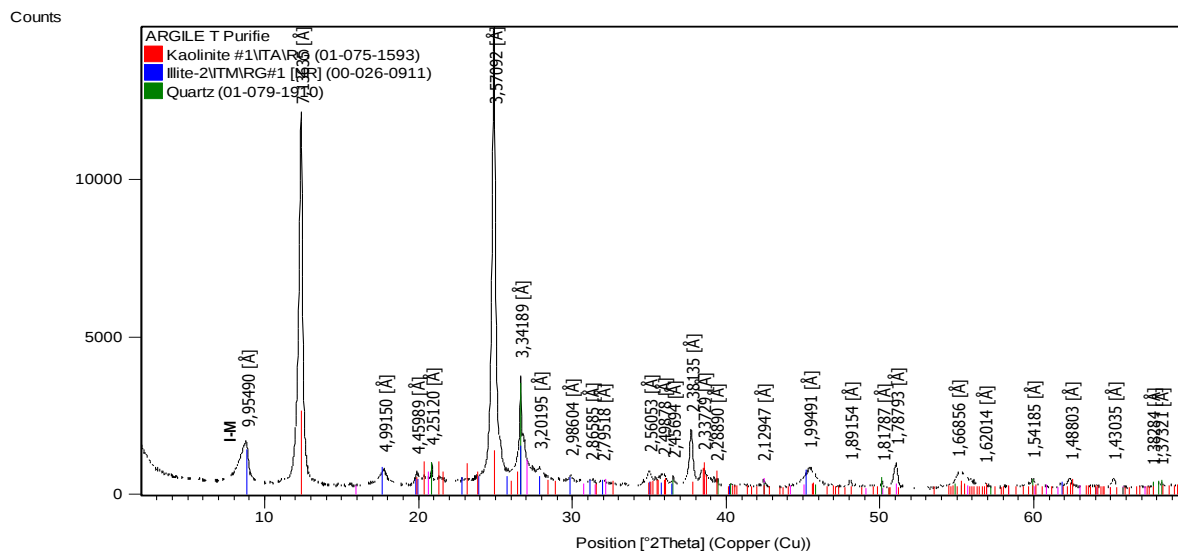


Figure III- 10: Diffraction des rayons X de l'argile Argile tabelbala.

I-3-2) Analyse de la composition chimique par spectrométrie de fluorescence X

Cette technique permet de connaître la composition chimique d'échantillons très variés : minéraux argileux, métaux, céramiques, ciments, polymères, verres...

L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces derniers, l'échantillon entre en résonance et réémet lui-même des rayons X qui lui sont propres : c'est la fluorescence. Le spectre en énergie des rayons X fluorescents est composé de pics caractéristiques des éléments présents; la hauteur des pics permet de déterminer la quantité.

[4]

Cette opération consiste à prélever une quantité d'un gramme d'argile qu'il faut étuver à 110°C pendant 24 heures, pour éliminer l'eau contenue dans notre échantillon, puis elle est calcinée à 1000°C afin de transformer ses constituants en oxydes, dont les teneurs seront évaluées en pourcentage massique.

L'analyse de la composition chimique est réalisée sur l'appareil Philips (Magi XPRO) au Centre de Recherche sur les Matériaux (CRD) de Boumèrdes.

❖ Principe d'analyse

L'échantillon naturel calciné, réduit en poudre est mélangé à du tétraborate de lithium, porté à une fusion à 1200°C afin d'obtenir un verre transparent homogène (perle boratée) qui sera utilisé pour l'analyse des éléments majeurs.

La perle obtenue est soumise à une source de rayonnements X primaires. Il s'ensuit une excitation des atomes qui vont émettre un rayonnement X secondaire de fluorescence caractéristique de la composition chimique de l'échantillon analysé. Selon un programme

d'analyse établi préalablement sur des standards internationaux par type d'échantillon, les concentrations des éléments chimiques composant l'échantillon sont déterminées.

❖ Conditions d'analyses

Equipement : Spectromètre séquentiel (à dispersion de longueur d'onde) **Bruker-Axs: S8 TIGER. Anode en rhodium.**

Logiciel pour le traitement des données : **Spectra plus.**

La concentration d'un échantillon inconnu est déterminée par des courbes d'étalonnage qui sont tracées pour chaque élément après avoir fixé tous les paramètres de mesure (kV-mA, cristal analyseur, collimateur, la longueur d'onde d'émission, le temps de mesure et le détecteur).

❖ Résultats d'analyses chimiques

Les résultats d'analyses chimiques sont exprimés en pourcentage massique et sont portés sur le tableau **III-6** :

Tableau III-6 : Composition chimique élémentaire exprimée en pourcentage (%).

N°	Désignation	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Ti O ₂	SO 3	TO T
1	A-KP-G	55.38	19.13	9.83	1.26	5.24	0.05	0.29	7.31	0.10	0.6 9	<0. 01	99.2 8
2	A-KP-V	59.44	18.09	7.79	0.44	3.87	0.03	1.16	7.45	0.12	1.0 6	0.0 4	99.4 9
3	A-TP-B	53.83	39.81	1.15	0.15	0.46	0.01	0.67	2.39	0.18	1.2 7	<0. 01	99.9 2

On remarque que les constituants prédominants des deux argiles sont: la silice et l'alumine. Les valeurs du rapport SiO₂/Al₂O₃ sont égales à 2,89 et 3,28, respectivement pour les Argiles grise et verte de kenadsa . Cela s'explique par la forte teneur en silice libre. Par contre l'argile Blanche de Tabelbala le rapport SiO₂/Al₂O₃ est à 1.3 est d'une valeur faible par rapport aux autres types d'argiles.

I-3-3) Spectroscopie Infra rouge

Les techniques de spectroscopie infrarouge sont utilisées pour la détermination des groupements fonctionnels présents dans la structure du matériau. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquence bien déterminée [5].

Sous l'effet d'un rayonnement électronique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon les mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones [6] :

- proche infrarouge : $\lambda = 0.8$ à 2.5mm (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1}).
- moyen infrarouge : $\lambda = 2.5$ à 25 mm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}).
- lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à 1000 mm (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}).

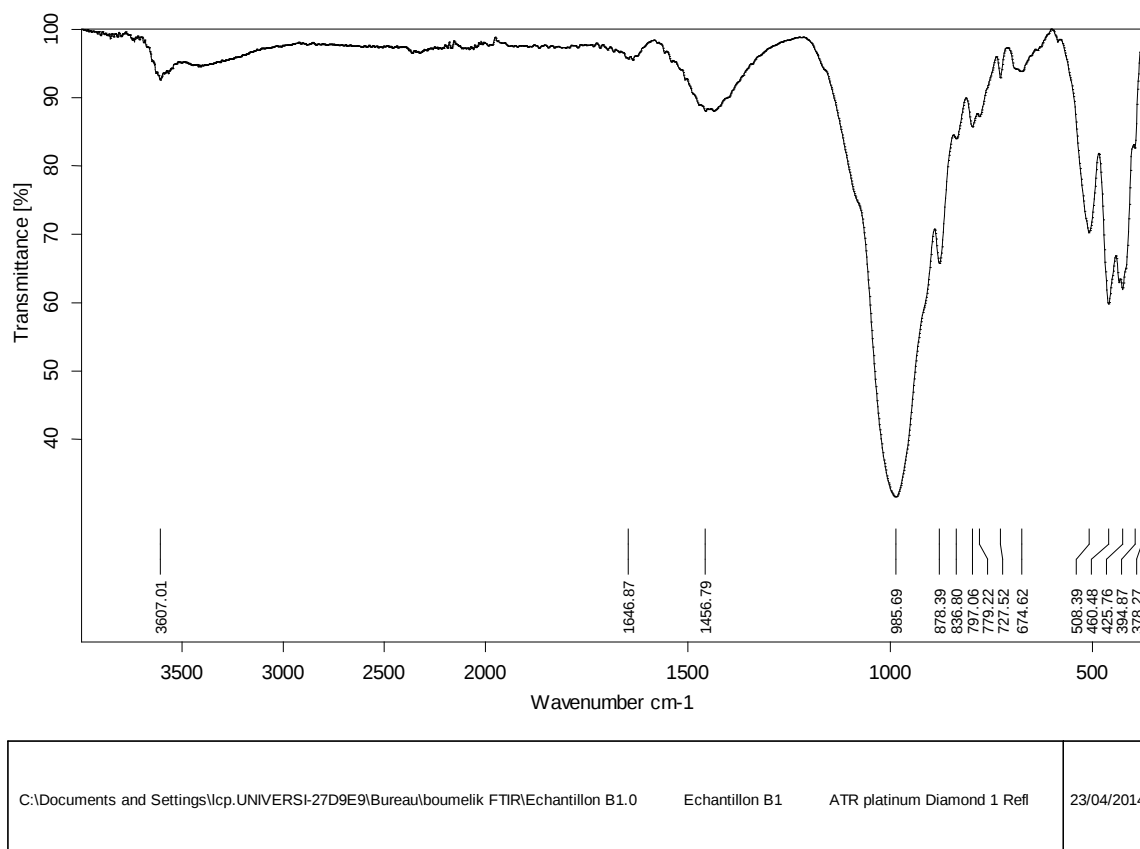
Les analyses Infrarouge de nos échantillons ont été effectuées au Laboratoire de Chimie des polymères Université d'Oran 1 Ahmed Ben Bella. Les spectres obtenus ont été enregistrés entre 4000 et 400 cm^{-1} .

Les principales liaisons chimiques existant dans les argiles étudiées, sont identifiées et résumées dans le tableau III-4

- Les vibrations de valence de ces groupes OH se traduisent par la présence de trois bandes d'absorption centrée sur la fréquence 3649 (OH externes) et $3619, 3690$ (OH internes)
- Les groupements hydroxyles, peuvent être distingués en un doublet en $3619, 3649$, et 3690 cm^{-1} , c'est le signe d'une kaolinite ordonnée comme le cas d'argile de Tabelbala
- La bande correspondant aux vibrations de valence de la liaison Si-O (située entre $1000-500\text{ cm}^{-1}$ et centrée vers 1034 cm^{-1}).
- La bande centrée à 1648 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation H-O-H des molécules d'eaux. [7]
- Les bandes centrées à $985, 836, 797, 674, 508\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Al-OH-Al, Si-O-Al / Al-OH-Mg. [7] La bande centrée à 915 cm^{-1} n'est pas attribuée uniquement aux vibrations de déformation des liaisons Al-OH-Al mais elle est attribuée aussi à la présence de kaolinite. [8]

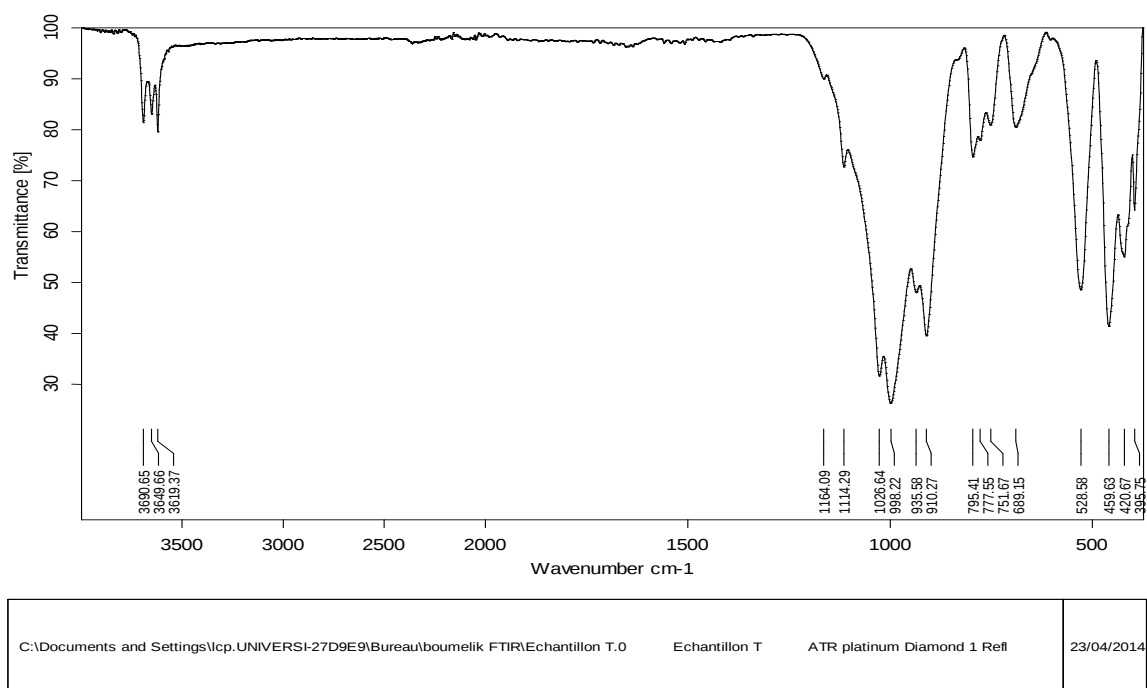
- La bande centrée à 1456 cm^{-1} est relative à la vibration de valences antisymétriques

V_{as} et symétriques V_s du groupe CH_2 , ceci indique que le groupement organique est présent avec les argiles Kenadsa. [9]



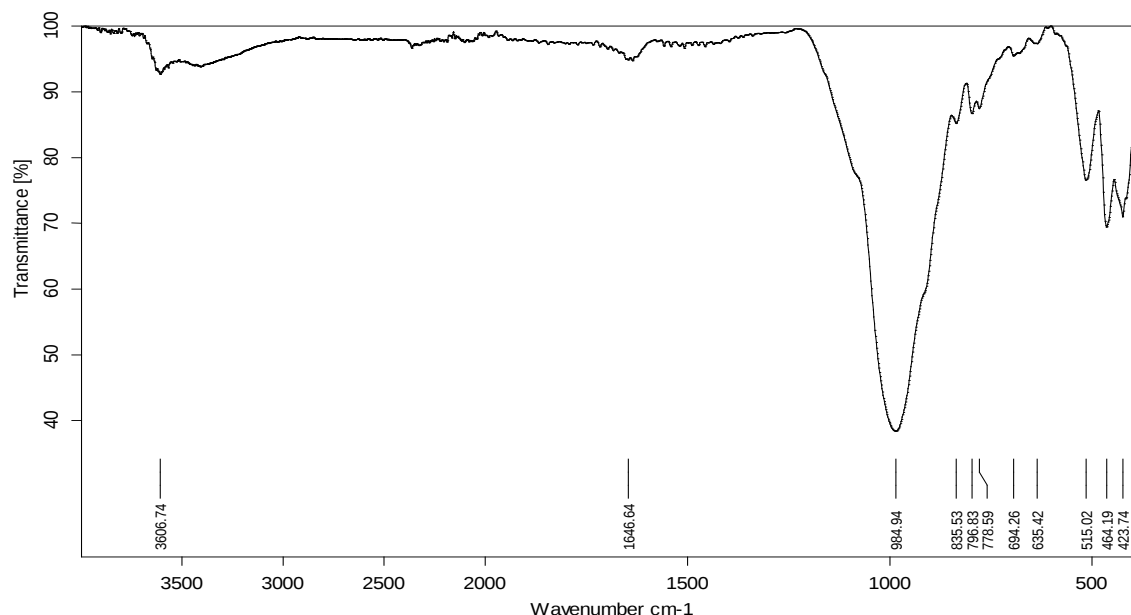
Seite 1 von 1

Figure III-11: spectre IR d'argile grise Kenadsa.



Seite 1 von 1

Figure III-12: spectre IR d'argile Tabelbala.



C:\Documents and Settings\lcp.UNIVERSI-27D9E9\Bureau\boumelik FTIR\Echantillon V.0

Echantillon V

ATR platinum Diamond 1 Refl

23/04/2014

Seite 1 von 1

Figure III-13: spectre IR d'argile verte Kenadsa.

Tableau III-7 : Groupements fonctionnels observés pour les différentes argiles

Nombres d'ondes (cm ⁻¹)			
Liaison	ATB	AKG	AKV
Al-OH-Al	3619	3607	3607
Fe ⁺³ -OH	-----	-----	-----
H-OH	-----	1648	1648
CH ₂	-----	1456	1456
Si-O	1114	-----	-----
Si-O	1026	985	985
Al-OH-Al	910	-----	----
Si-O-Al/Al-OH-Mg	-----	878	878
Cristobalite	795	797	797
Si-O-Mg/Mg-OH	----	674	674
Si-O-Al(IV)	528	508	508

Conclusion

Les composants prédominants des argiles sont SiO_2 et Al_2O_3 avec la présence d'autres éléments qui constituent les matériaux argileux. D'après les résultats obtenus, l'argile de Tabalbala est essentiellement de nature Kaolinite tandis que les argiles grise et verte de Kenadsa sont des Illite et Illite-Montmorillonite, respectivement.

Références bibliographiques

- [1] G.Pascal,(2001) « Contribution à l'étude des interactions de la matière organique des sols avec les métaux lourds. Etude structurale et analytique de molécules modèles, thèse doctorat, université des Sciences et Technologies de Lille»
- [2] G.Brindley , W.and, G.Brown ,1980 « Crystal structures of Clay Minerals and Their Identification Mineralogical Society Monograph NO.5 Mineralogical Society, London»
- [3] A. Guinier ,1964 « Théorie et technique de la radiocristallographie. Dunned, Paris, 740p ».
- [4] R.Ouahes ,1990 «Eléments de radiocristallographie. Edition Publisud, France».
- [5] A.Horn, 1998 « Spectroscopy for surface science. Edition John Wiley, New York».
- [6] A.Lecloux ,1981 «Catalysis science and technology. Edition Springer-Verlag, Berlin ».
- [7] M.Onal ,2002 « Determination of some physicochemical proprieties hexalamine reacted sodium bentonite. Comm. Fac. Sci. Univ. Ankara. Series B. V. 48(N°2), 1-12».
- [8] J.Madejova , P.Komadel, B.Cicel, 1992 « Geologica Carpathica-Series Clay, vol. 1, Bratislava, pp. 9-12 ».
- [9] F.Gomri,2010 « Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Elimination des chlorophénols, Mémoire de magister.Université de Ferhat Abbas Sétif ».

Chapitre IV : Etude de l'élimination du vert de malachite

Chapitre IV : Etude de l'élimination du vert de malachite

Ce chapitre portera sur l'étude de l'élimination de colorant cationique (ou basique) du classe chimique triphénylméthane la vert malachite sur des matériaux argileux brutes et purifiées.

I) Caractéristiques physico-chimiques du vert de malachite

Le vert de malachite (vert de diamant B ou vert d'aniline) a été choisi comme un colorant modèle dans cette étude. C'est un colorant cationique (ou basique) du classe chimique triphénylméthane. Le vert de malachite est un composé organique de formule brute $C_{52}H_{56}N_4O_{12}$. Sa masse molaire est de 329.46 g/mol. Il est soluble dans l'eau (110 g/L à 24 °C, sous forme d'oxalate). Il est utilisé dans divers domaines :

- Comme indicateur coloré dans les dosages acido-basiques en chimie
- Il est utilisé intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton
- Comme marqueur biologique, comme un fongicide et antiseptique pour la culture des poissons

Le vert de malachite et tous les composés de la famille des triphénylméthanes sont reconnus comme des composés toxiques pour les cellules bactériennes et les mammifères. En 1992, au Canada, ils ont montré qu'il existait un risque sanitaire significatif pour les humains qui ont mangé des poissons contenant du vert de malachite, et s'est avéré que la molécule était toxique pour les cellules humaines et qu'il y existait une possibilité qu'elle soit la cause de la formation de tumeurs au foie. Seulement, en raison de sa facilité et du faible coût de sa synthèse, il est encore employé dans certains pays avec des lois moins restrictives ne concernant pas l'aquaculture.

II) Etalonnage des solutions

Les solutions aqueuses des colorants étudiés ont été préparées en tenant compte de leurs solubilités par dissolution respective de leur poudre dans l'eau distillée.

Nous avons utilisé cette méthode, qui consiste à préparer tous d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Ces dernières seront, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible.

- Une longueur d'onde de 424 nm
- Le pH des solutions 6,4

Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant la densité optique (ou absorbance) relative au maximum d'absorption en fonction de la concentration des solutions aqueuses du vert de malachite obéissant ainsi à la loi de Beer- Lambert et serviront à déterminer les concentrations inconnues des solutions après chaque expérience d'adsorption.

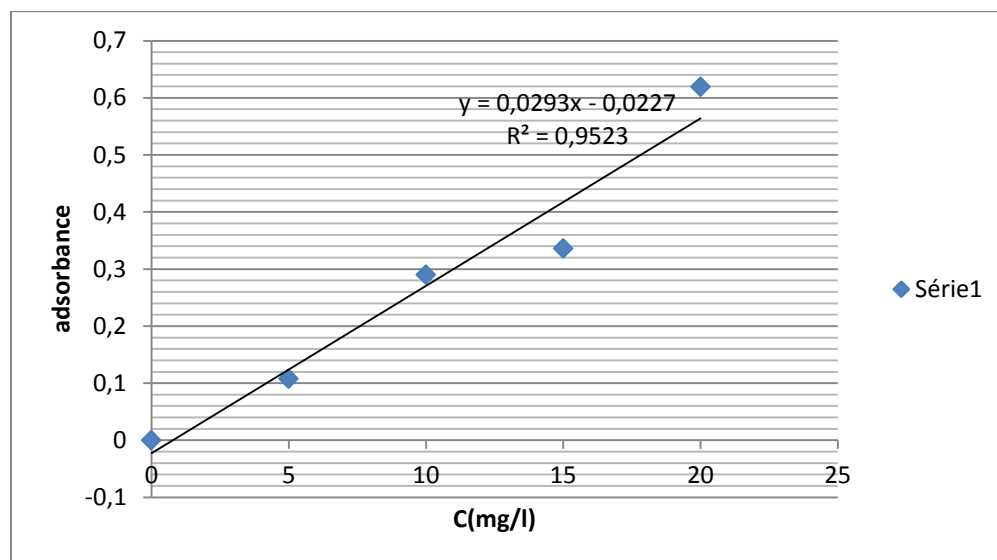


Figure IV-1: Courbe d'étalonnage du vert de malachite
[pH=6 ,4,T=27°C]

III) Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)

Plusieurs méthodes ont été proposées pour estimer la capacité d'échange cationique d'une argile. Les différents procédés consistent à remplacer les cations compensateurs contenus dans l'espace interfoliaire par d'autres éléments, puis doser les concentrations résiduelles de ces derniers. Parmi ces méthodes, on cite la méthode de l'acétate d'ammonium, la méthode de la cobalt-hexamine, la méthode de l'éthylène-diamine de cuivre, ou encore la méthode d'adsorption du bleu méthylène.

Parmi les nombreuses méthodes proposées pour la mesure de la capacité d'échange cationique, nous avons retenu la méthode de déplacement des cations par le bleu méthylène décrite par kahr et madson.[1] Cette méthode a été choisie du fait de sa simplicité et aussi du fait que le bleu de méthylène a un pouvoir de déplacement très élevé de l'ensemble des cations échangeables. Selon cette méthode la capacité d'échange cationique des argiles est déterminée à partir de la saturation de la courbe d'adsorption du bleu méthylène sur l'argile.

➤ Mode opératoire et méthode de mesure

Nous avons, dans un premier temps, procédé à un échange cationique des argiles, qui consiste à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques.

Les échantillons d'argiles sont rendus homoioniques sodique grâce à trois traitements successifs à l'aide d'une solution de chlorure de sodium NaCl (1M). Cette opération est suivie par plusieurs lavages successifs avec l'eau distillée. Les argiles sodées sont séchées et broyées.

Pour la mesure de la capacité d'échange nous avons procédé de la manière suivante :

Dans une série d'ermenmeyers, on a introduit une quantité constante d'argile sodée et des solutions à concentration variables de bleu méthylène à volume constant qu'on met sous agitation pendant 24 heures à température ambiante afin d'atteindre l'équilibre. Après centrifugation, le surnageant est dosé par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 665 nm en se référant à une droite d'étalonnage établie à partir de solutions étalons. On trace la quantité fixée de bleu de méthylène par 20 mg d'argile en fonction des concentrations correspondantes initiales. La CEC correspond au point de floculation optimale, PFO (quantité maximale de bleu de méthylène absorbée par l'argile), dont la valeur correspond au plateau de la courbe qui est considérée comme représentative de la quantité de bleu méthylène nécessaire pour le recouvrement monomoléculaire de la surface accessible.

Selon cette méthode la capacité d'échange cationique des argiles est déterminée à partir de la saturation de la courbe d'adsorption de bleu méthylène sur l'argile.

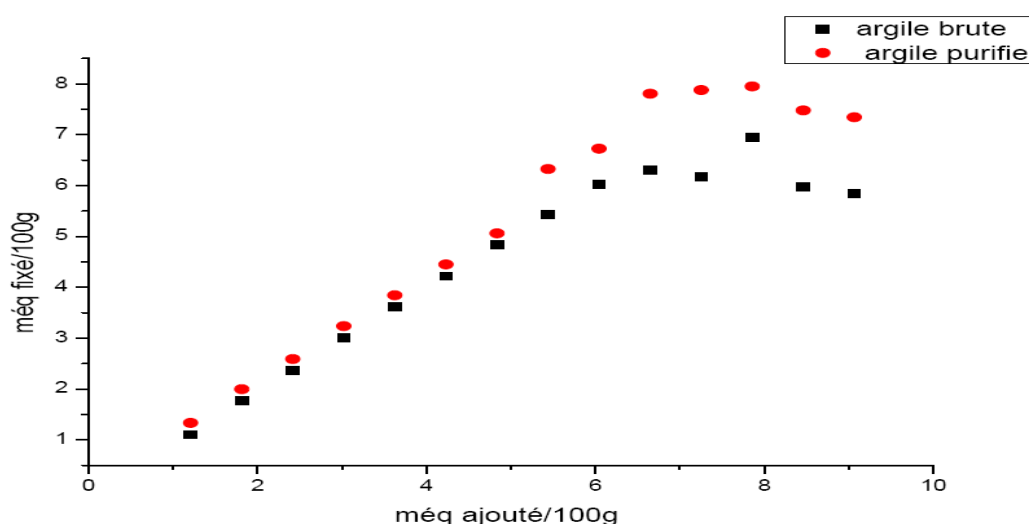


Figure IV-2 : Capacité d'échange cationique (CEC) argile verte Kenadsa.
 [$pH=6,4$, $T=27^{\circ}$, $V_0=20$ masse argile=20mg]

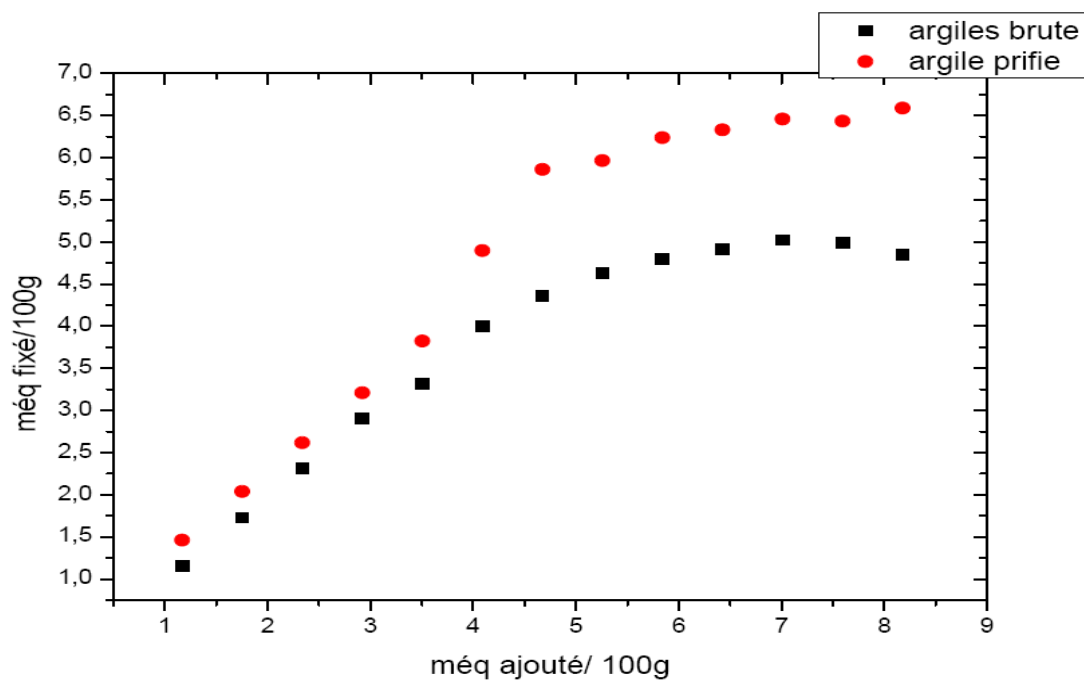


Figure IV-3 : Capacité d'échange cationique (CEC) argile Tabalbala.
 [pH=6 ,4,T=27°,V0=20 masse argile=20mg]

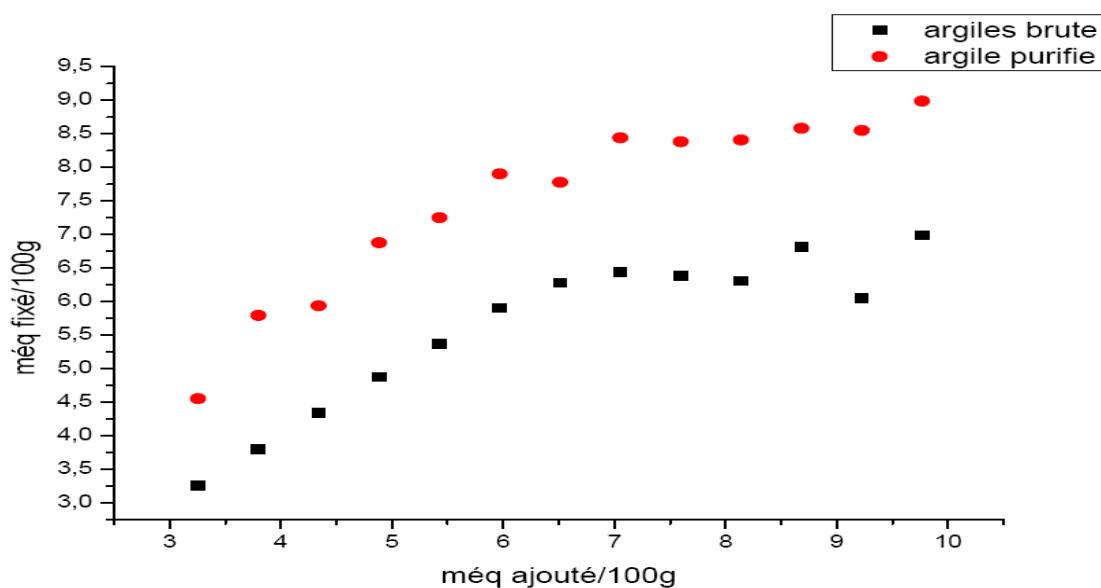


Figure IV-4 : Capacité d'échange cationique (CEC) argile kenadsa grise.
 [pH=6 ,4,T=27°,V0=20 masse argile=20mg]

Tableau IV-1 : Valeurs des capacités d'échange cationique des argiles naturelle et purifiée.

Echantillon	Argile naturelle	Argile purifiée
CEC (meq/100g) Argile Blanche tabelbala	5	6,30
CEC (meq/100g) Argile verte kenadsa	6	7,50
CEC (meq/100g) Argile grise kenadsa	6.2	8,5

Nous remarquons que la valeur de la CEC de l'échantillon purifié est supérieure à celle de l'échantillon à l'état naturel (tableau IV-1). Ceci peut s'expliquer par le fait que l'argile naturelle possède un degré relativement élevé de sels solubles (impureté) qui empêche la saturation complète de ses sites échangeables.

IV) Etude de l'adsorption des polluants sur les argiles

Cette étude consiste à mettre en contact, sous agitation pendant une durée déterminée, une masse de support et un volume déterminé d'adsorbat en solution de concentration connue. Concernant notre travail, nous avons réalisé tout d'abord les cinétiques d'adsorption afin de déterminer le temps de contact entre le support et la solution du colorant à l'équilibre. Ensuite, nous avons étudié l'influence de divers paramètres expérimentaux tels que : le pH initial de la solution, la température du milieu et la vitesse d'agitation. Enfin, les isothermes d'adsorption sont établies.

IV-1) Cinétique en fonction de la concentration initiale

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat.

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Cette étude a été menée de manière à déterminer la durée nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption à différentes concentrations et de déterminer la relation entre la concentration initiale de la solution mère et la quantité adsorbée du vert de malachite

Toutes les cinétiques d'adsorption sont réalisées suivant un même protocole expérimental. Dans un érlen disposé d'un agitateur mécanique, on introduit 20ml d'eau distillée contenant le polluant organique à étudier, à une concentration connue 100 mg/l puis on ajoute 20 mg de l'argile. Les prélèvements effectués au cours du temps permettent de suivre l'évolution de soluté restant en solution. La manipulation s'achève lorsqu'un équilibre

est atteint. Celui-ci correspond à une concentration constante du Vert de malachite en solution, soit à l'échelle de l'essai après une durée de 3 heures.

Pour déterminer les concentrations résiduelles des deux substrats pour les différents supports, les échantillons sont centrifugés pendant 5 minutes, puis les surnageants sont immédiatement dosés par un spectrophotomètre U-visible à des longueurs d'onde de 424 nm.

Les résultats des cinétiques d'adsorption sont présentés dans les figures IV-5 ,IV-6 et IV-7 :

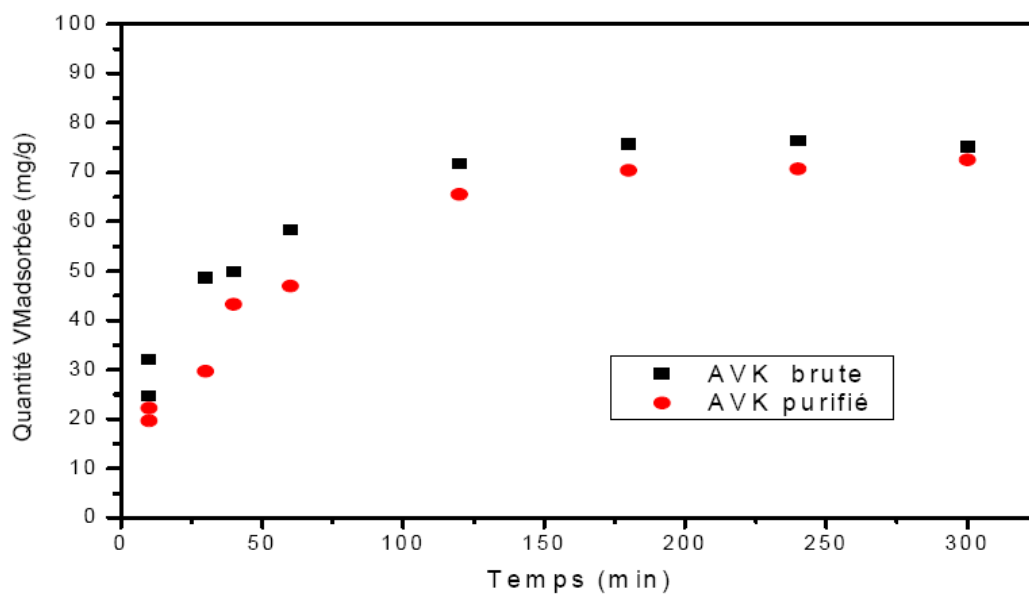


Figure IV-5 : Cinétique d'adsorption du vert de malachite sur l'argile verte Kenadsa (AVK)
[$C_0=100\text{mg/l}$, $\text{pH}=6,4$ $T=27^\circ\text{C}$]

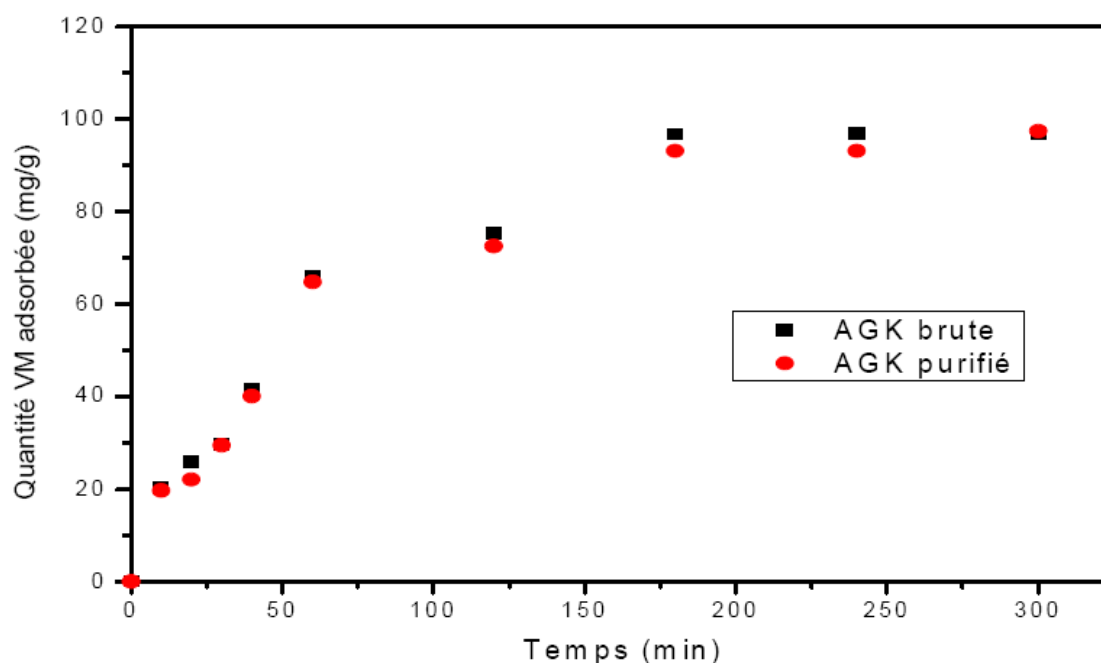


Figure IV-6 : Cinétique d'adsorption du vert de malachite sur l'argile grise Kenadsa (AGK).
 $[C_0=100\text{mg/l}, \text{pH}=6,4 \text{ } T=27^\circ\text{C}]$

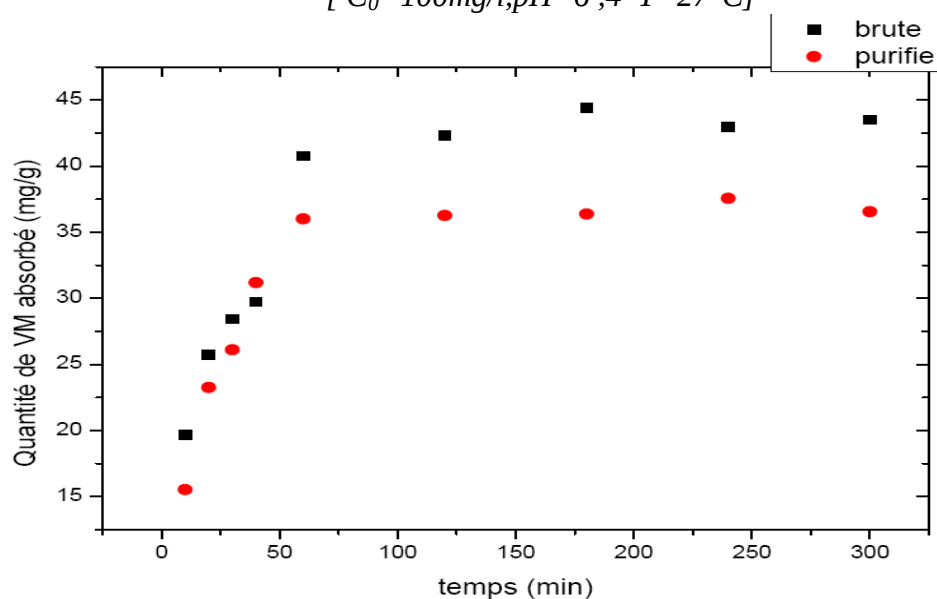


Figure IV-7 : Cinétique d'adsorption du vert de malachite sur l'argile Tabelbala (AT).
 $[C_0=100\text{mg/l}, \text{pH}=6,4 \text{ } T=27^\circ\text{C}]$

Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences montrent que : L'évolution des courbes d'élimination des adsorbats par les argiles peut être décomposée en trois phases: une première très rapide, suivie d'une deuxième de rapidité moyenne, pour atteindre le palier de saturation. Ce phénomène peut être expliqué en première étape par l'existence des sites d'adsorption facilement accessibles, suivie d'une diffusion vers des sites d'adsorption moins accessibles avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés.

D'après les figures IV-5, IV-6 et IV-7, le temps d'équilibre atteint pour toutes les cinétiques réalisées varie entre 60 et 160 minutes.

Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences montrent que:

L'évolution de la capacité de rétention de la verte malachite sur les différents adsorbants utilisés en fonction du temps de contact possède la forme des courbes de saturation, mais l'adsorption sur ces adsorbants se manifeste différemment.

En fait, on peut constater que les courbes de fixation du vert de malachite peuvent se diviser en deux parties : la première partie de la cinétique correspondant à une phase très courte, où la fixation du vert de malachite très rapide, elle est réalisée dans les premières minutes de l'adsorption et d'une phase deuxième de rapidité moyenne où la quantité adsorbée évolue plus lentement et le taux d'adsorption est relativement faible. Cette dernière est bien représentée par un palier de saturation. Ce phénomène peut être expliqué par l'existence d'une première étape d'adsorption du vert de malachite sur des sites facilement accessibles probablement localisés sur les surfaces externes des supports solides, suivie d'une diffusion moléculaire des colorants vers les sites d'adsorption moins accessibles tels que, les espaces interfoliaires des argiles, ou à l'intérieur de la matière organique avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés. La fixation rapide s'explique par la grande affinité des supports à la rétention du vert de malachite et par une meilleure diffusion du substrat à travers les pores de ces adsorbants. Ces résultats obtenus sont similaires aux résultats de l'adsorption des colorants sur différents adsorbants tels que : la kaolinite, [2] illite [3] et d'autres adsorbants. [4,5]

L'augmentation de la concentration initiale en colorant, entraîne une augmentation de sa quantité adsorbée sur la surface des différents adsorbants utilisés. Dans ce cas, les résultats obtenus semblent indiquer que si la concentration initiale du vert de malachite dans la solution est faible, ils s'adsorbent uniquement en surface pour former une monocouche pendant un temps très court [6] et lorsque la concentration initiale est élevée, il y aura en conséquence plus de molécules qui vont diffuser vers la surface des sites des particules des adsorbants que par conséquent la rétention devient plus importante [7,8]

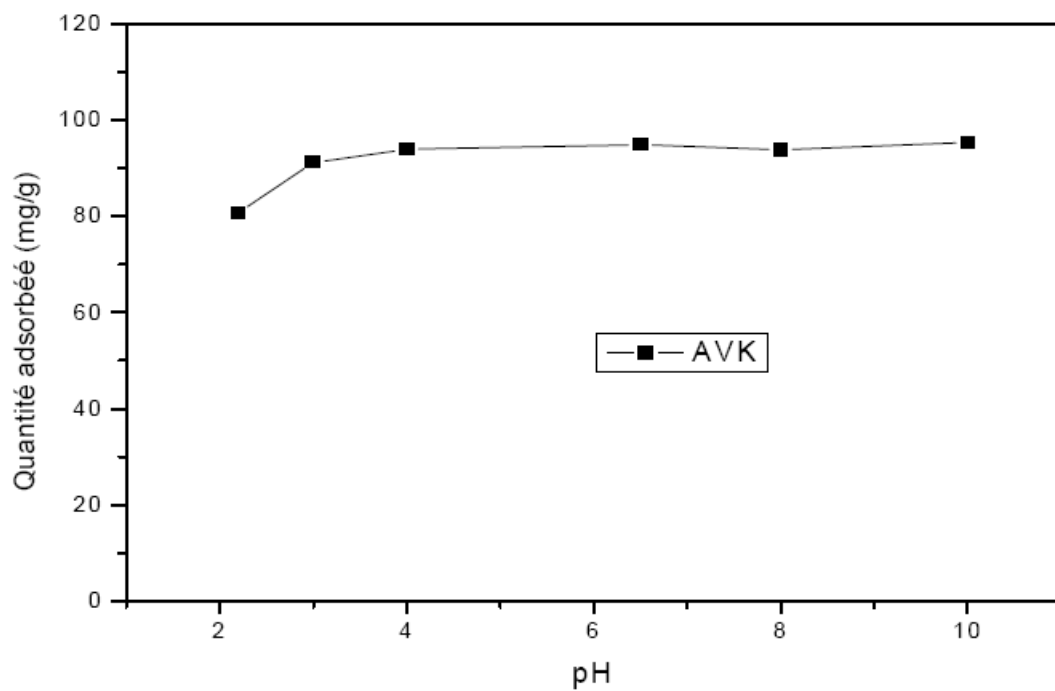
La comparaison des trois argiles, nous permet facilement de conclure que l'argile grise Kenadsa (AGK) présente un pouvoir adsorbant supérieur que celles de AVK et AT.

Les résultats ainsi obtenus peuvent être reliés à la caractérisation physico-chimique des trois argiles, nous avons constaté en premier lieu que l'argile grise présente une capacité d'échange cationique presque identique à celles de Tabelbala et verte de Kenadsa.

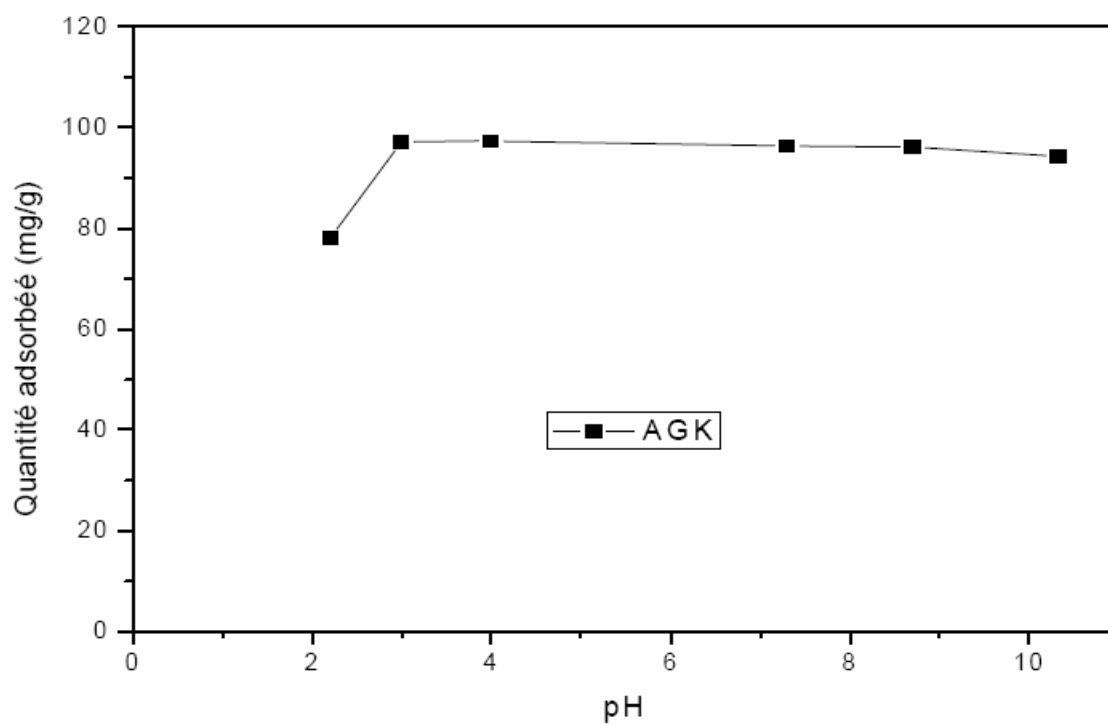
IV-2) Influence de pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbât. Cette grandeur caractérise les eaux et sa valeur dépendra de l'origine de l'effluent. La technique de traitement à adopter dépendra fortement de la valeur du pH. C'est la raison pour laquelle, dans toute étude relative à l'adsorption l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction du pH est indisponible.

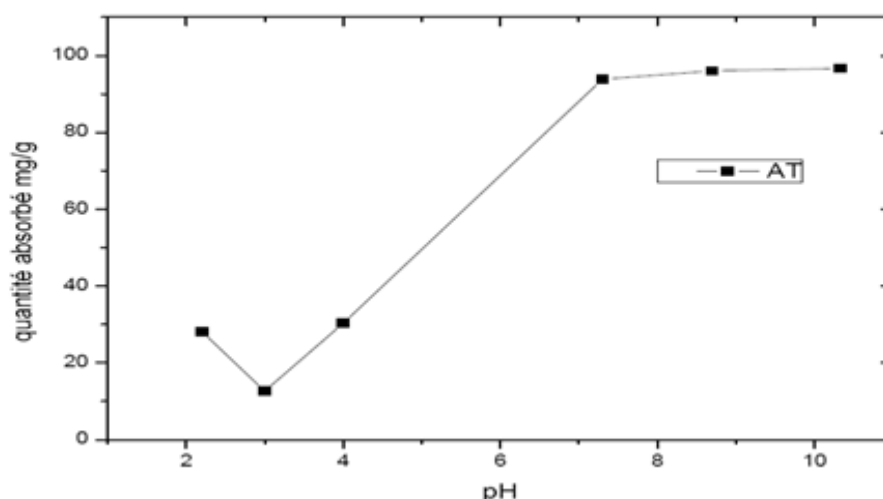
Dans notre étude, nous avons suivi l'effet du pH sur l'adsorption du colorant pour une concentration initiale de 100 mg/l et un rapport de 1g/l d'argile pour le vert de malachite. L'acidification du milieu a été réalisée en y additionnant quelques gouttes d'acide chlorhydrique 0.1N. De la soude de 0.1N a été utilisée pour avoir des pH basiques.



Figures IV-8 : Influence du pH de la solution sur la fixation du VM sur l'argile verte Kenadsa. [$C_0=100\text{mg/l}$, $T=27^\circ\text{C}$]



Figures IV-9 : Influence du pH de la solution sur la fixation du VM sur l'argile grise Kenadsa. [$C_0=100\text{mg/l}$, $T=27^\circ\text{C}$]



Figures IV-10 : Influence du pH de la solution sur la fixation du VM sur l'argile Tabelbala. [$C_0=100\text{mg/l}$, $T=27^\circ\text{C}$]

Les **Figures IV-8, IV-9 et IV-10** montrent que à part l'argile de tabelbala les autres matériaux ne présentent pas une grande variation de la quantité adsorbée du vert de malachite en fonction du pH.

L'effet de pH sur l'adsorption des colorants observée dans cette étude peut être expliqué par la protonation des surfaces des adsorbants et des interactions électrostatiques entre ces adsorbants et les molécules du colorant [5].

IV-3) Influence de la température

La température est un paramètre très considérable dans le processus d'adsorption. Elle a deux effets importants : [9]

- Elle augmente la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores des particules de l'adsorbant en diminuant la viscosité de la solution.
- Elle augmente aussi la solubilité de l'adsorbat.

Pour étudier l'influence de ce paramètre sur le processus d'adsorption, l'expérience a été réalisée à différentes températures (26, 40 et 60°C), en utilisant une masse constante des différents argiles brutes AKB, AKV et AT ($m=50\text{ mg}$), un volume $V= 50\text{ml}$ de la solution du vert de malachite de concentration 100 mg/l .

❖ Calcul des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques de l'énergie libre de Gibbs ΔG° , de l'entropie ΔS° et de l'enthalpie ΔH° de l'adsorption du colorant sur les trois adsorbants ont été déterminés en utilisant les équations suivantes : [10]

$$\Delta G^\circ_{ads} = \Delta H^\circ_{ads} - T\Delta S^\circ_{ads} \dots \dots \dots (IV-1)$$

$$\ln \left(\frac{q_{e,m}}{C_e} \right) = \frac{\Delta S^\circ}{2,303 \cdot R} + \frac{-\Delta H^\circ}{2,303 \cdot R \cdot T} \dots \dots \dots (IV-2)$$

Où,

m: la masse de l'adsorbant (g/l),

C_e : la concentration à l'équilibre (mg/l).

R : constante des gaz parfaits ($R=8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

q_e : la quantité adsorbée (mg/g),

T: la température en Kelvin,

q_e/C_e: l'affinité de l'adsorption,

Lorsqu'on trace $\ln \left(\frac{q_{e,m}}{C_e} \right) = f(1/T)$ on obtient une droite d'ordonnée à l'origine $\frac{\Delta S^\circ}{R}$ et de pente $\frac{\Delta H^\circ}{R}$

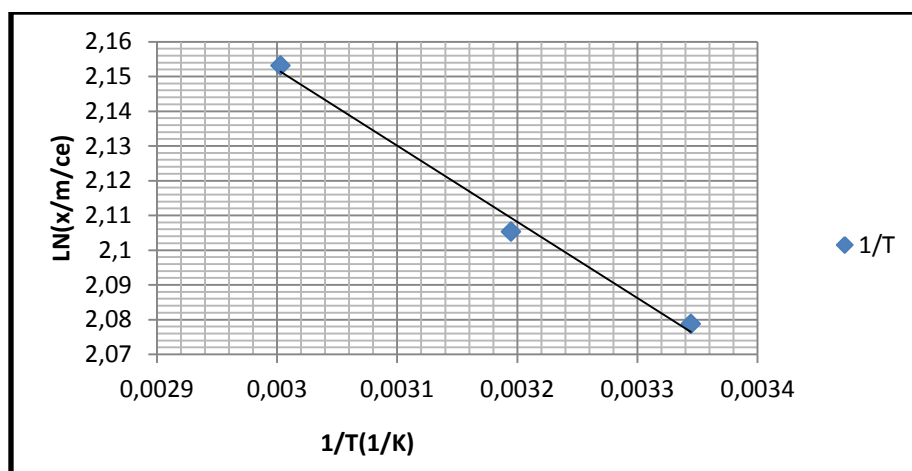


Figure IV-11 : Représentation de l'équation de Van't Hoff argile AT [pH=6 ,4,C₀=100mg/l]

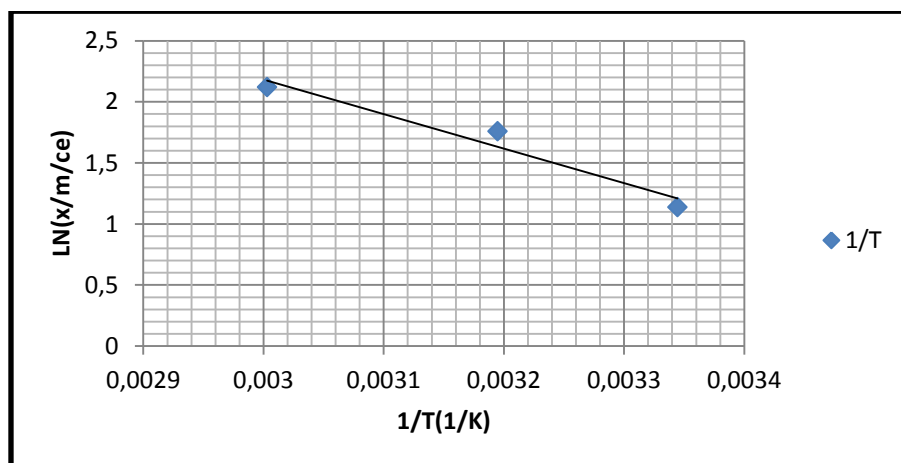


Figure IV-12: Représentation de l'équation de Van't Hoff argile AKV

[pH=6,4, $C_0=100\text{mg/l}$]

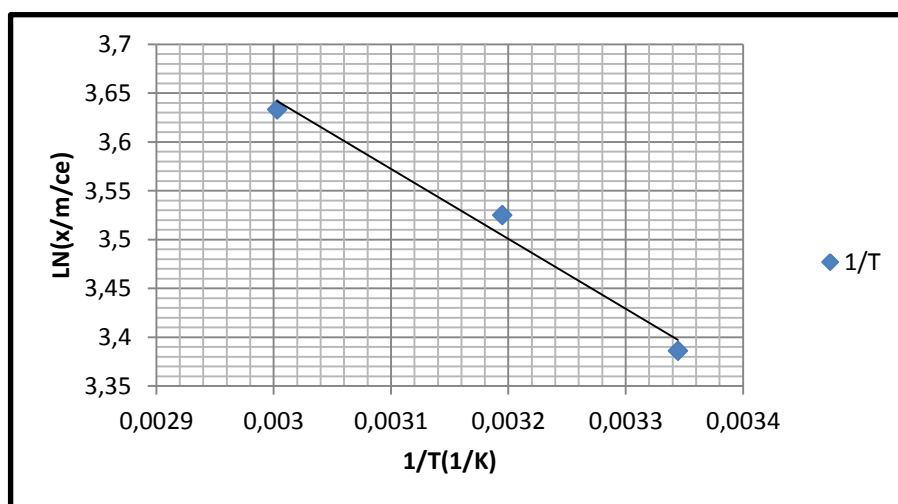


Figure IV-13: Représentation de l'équation de Van't Hoff argile AKG

[pH=6,4, $C_0=100\text{mg/l}$]

Tableau IV-2: Les paramètres thermodynamiques.

Verte malachite		Les paramètres thermodynamiques		
Adsorbant	T(K)	ΔH_0 (kJ/mol)	ΔS_0 (kJ/mol)	ΔG (J/ mol.K)
Argile Tabelbala	299	1,82	0,023	-5,057
	313			-5,379
	333			-5,839
Argiles Kenadsa grise	299	5,95	0,048	-8,402
	313			-9,074
	333			-10,034
Argile Kenadsa verte	299	23,51	0,088	-2,802
	313			-4,034
	333			-5,794

D'après les résultats obtenus dans le **Tableau IV-2**, nous constatons que pour toutes les températures utilisées, les valeurs des enthalpies libres ΔG° sont toutes négatives montrant que les processus d'adsorption de la verte malachite sur les différents adsorbants sont des processus spontanés. [11,12]

Les valeurs de ΔH° sont positives, ce qui indique que l'adsorption de la verte malachite sur les différents adsorbants est endothermique et les valeurs de ΔS° sont aussi positives, cela veut dire que le désordre augmente en phase adsorbée.

V) Etude de l'isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Elle est très utile pour la compréhension du mécanisme d'adsorption [13]. Elle fournit des informations sur l'affinité, sur l'énergie de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant et sur la capacité d'adsorption, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption : adsorption en monocouche ou en multicouche, interaction latérales entre molécules ou non [14]. Les résultats de l'étude de l'adsorption du vert de malachite à l'équilibre sur les différents échantillons sont représentés sur les **Figures IV-14, IV-15 et IV-16**

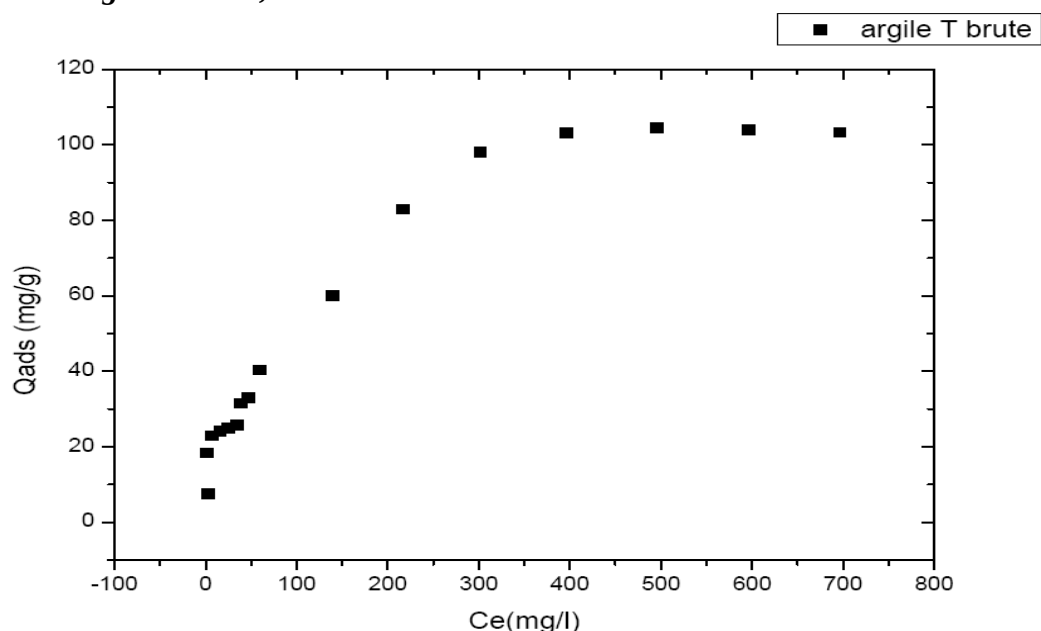


Figure IV-14: Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption du vert de malachite sur l'argile brute Tabelbala. [$pH=6,4$, $T=26^\circ C$]

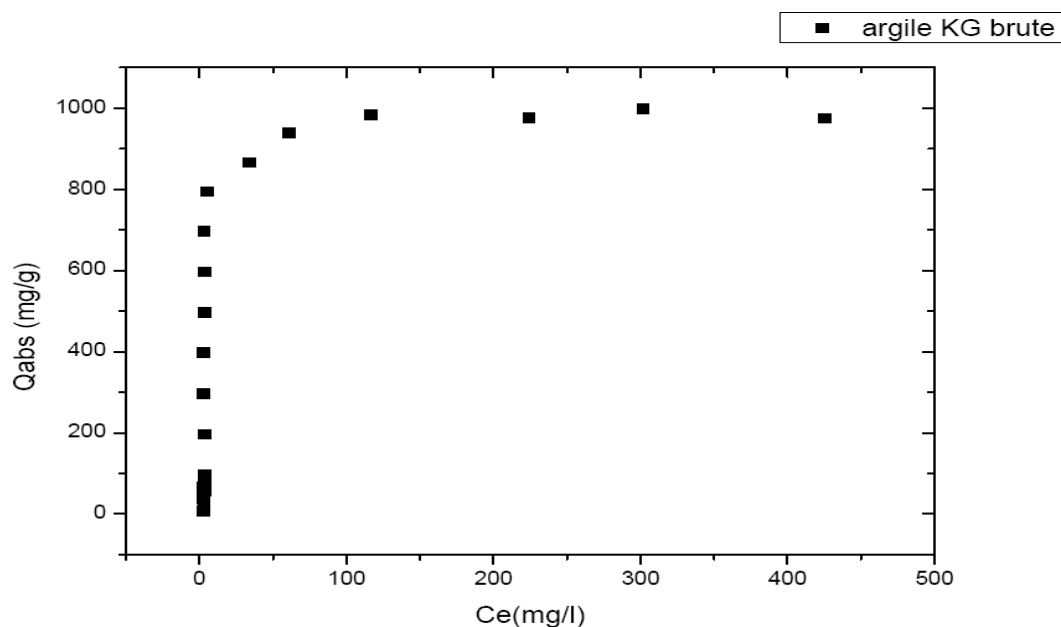


Figure IV-15: Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption du vert de malachite sur l'argile grise brute Kenadsa. [$pH=6,4, T=26^{\circ}C$]

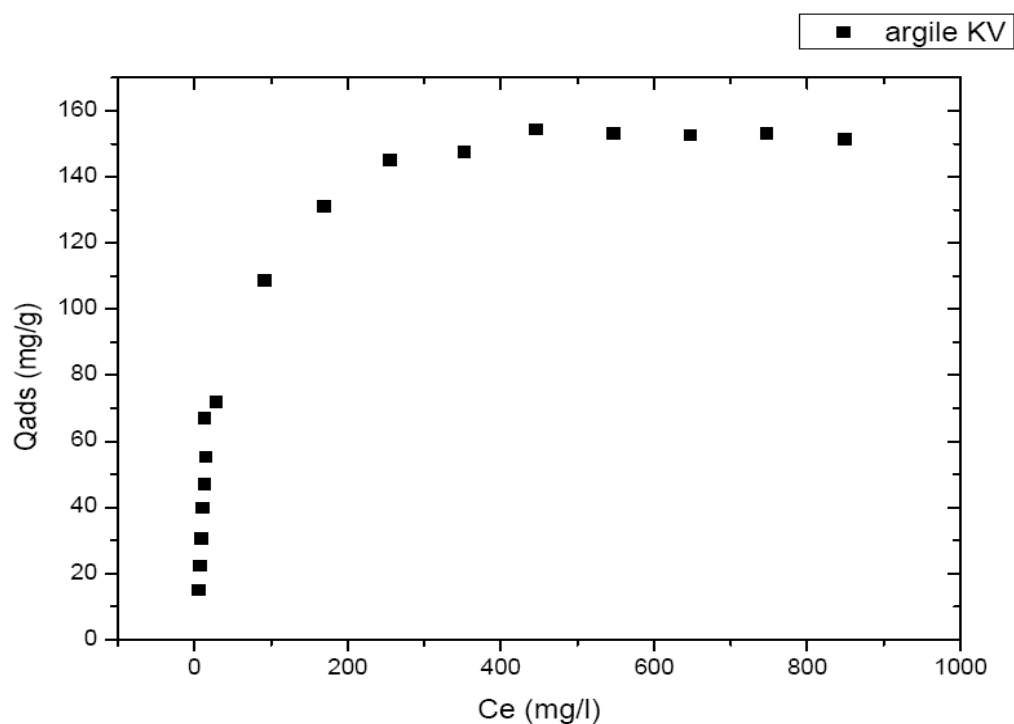


Figure IV-16: Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption du vert de malachite sur l'argile verte brute Kenadsa. [$pH=6,4, T=26^{\circ}C$]

- Nous remarquons que toutes les isothermes d'adsorption obtenues ont une allure généralement similaire, elles indiquent que lorsque la concentration initiale du vert de malachite augmente, la quantité adsorbée augmente jusqu'à un palier indiquant la saturation de tous les sites de la surface des adsorbants. Ce qui montre que, le vert de malachite est adsorbé de manière homogène à l'aide d'interactions ioniques assurées par la surface des adsorbants, négativement chargée.[15]

V-1) Modélisation de la cinétique

La modélisation des cinétiques d'adsorption, c'est-à-dire la variation de la quantité de soluté adsorbé sur un support solide en fonction du temps, a pour but l'identification des mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption.

Trois étapes limitantes sont généralement considérées :

- le transfert de masse de la solution vers le matériau adsorbant.
- la diffusion à l'intérieur du matériau vers les sites actifs.
- la réaction d'adsorption elle-même.

Chacune de ces étapes peut être limitante et contrôler la cinétique globale d'adsorption et plusieurs de ces étapes peuvent également intervenir simultanément.

Deux modèles sont généralement utilisés pour décrire les données expérimentales : pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.

a. Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre(PPO)

Ce modèle a été proposé par Lagergren en 1898, il est basé sur une relation linéaire entre la quantité de soluté (adsorbat) fixé à la surface du matériau (adsorbant) en fonction du temps. De nombreux auteurs ont utilisé ce modèle cinétique de pseudo premier-ordre pour décrire l'adsorption de solutés organiques et inorganiques sur des surfaces solides hétérogènes. Dans la plupart des études sur les cinétiques d'élimination, ce modèle n'est pas adapté à toute la gamme de temps de contact, mais il est généralement applicable au début de l'adsorption, soit pour les 20 ou 30 premières minutes. Au-delà, les capacités expérimentales ne sont plus correctement extrapolées. Le modèle pseudo-premier-ordre (PPO) est donné par l'expression:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \dots \dots \dots (IV-3)$$

Où

k_1 : constante de vitesse (min⁻¹).

q_e : Quantité d'adsorbat à l'équilibre (mg/g).

q_t : Quantité d'adsorbat à l'instant t (mg/g).

t : temps de contact (min).

La linéarisation de l'équation de Lagergren est exprimée par l'équation suivante [20]

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \dots \dots \dots (IV-4)$$

La valeur de k_1 est obtenue à partir de la pente du tracé linéaire de $\ln(q_e - q_t) = f(t)$.

Après intégration avec les conditions initiales $q_t = 0$ à $t = 0$, on peut écrire l'équation IV-4 sous la forme:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \dots \dots \dots (IV-5)$$

b. Modèle cinétique de pseudo-second-order (PSO)

Le modèle de pseudo-second-order permet de décrire correctement la fixation des molécules de soluté sur la surface solide du matériau. Ho et al (1999) recensent soixante-dix systèmes impliquant l'adsorption de divers solutés (métaux, colorants, composés organiques) sur de nombreux adsorbants de faibles coûts. L'analyse des données cinétiques relève qu'un modèle irréversible de second ordre fournit des résultats de meilleure qualité que les modèles d'ordre inférieur. Cette meilleure description des cinétiques s'explique par l'hétérogénéité réelle des sites de fixation, ces vitesses de transfert se caractérisent globalement par deux phases :

- Une première phase correspondant à la fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs.
- Une seconde phase plus lente qui implique la fixation sur les sites de faible énergie.

Ce modèle est donné par l'expression suivante : [16]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots(\text{IV-6})$$

Où

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

q_t : Quantité d'adsorbée à l'instant t (mg/g).

t : Temps de contact (min).

k_2 : Constante de vitesse de pseudo-second ordre (g/mg.min).

Les constantes de vitesse de pseudo-second-order sont utilisées pour calculer la vitesse initiale d'adsorption selon l'équation suivante : $V_i = k_2 q_e^2$

Après intégration de l'équation IV-6, on obtient :

$$q_t = \left(\frac{(q_e)^2 * k_2}{k_2 * q_e * t + 1} \right) \dots\dots\dots(\text{VI-7})$$

La linéarisation de l'équation précédente donne [20] :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots\dots\dots(\text{VI-8})$$

Lorsqu'on trace $(t/q_t) = f(t)$, on trouve une droite de pente $1/q_e$ et d'ordonnée à l'origine $1/(k_2 * q_e^2)$

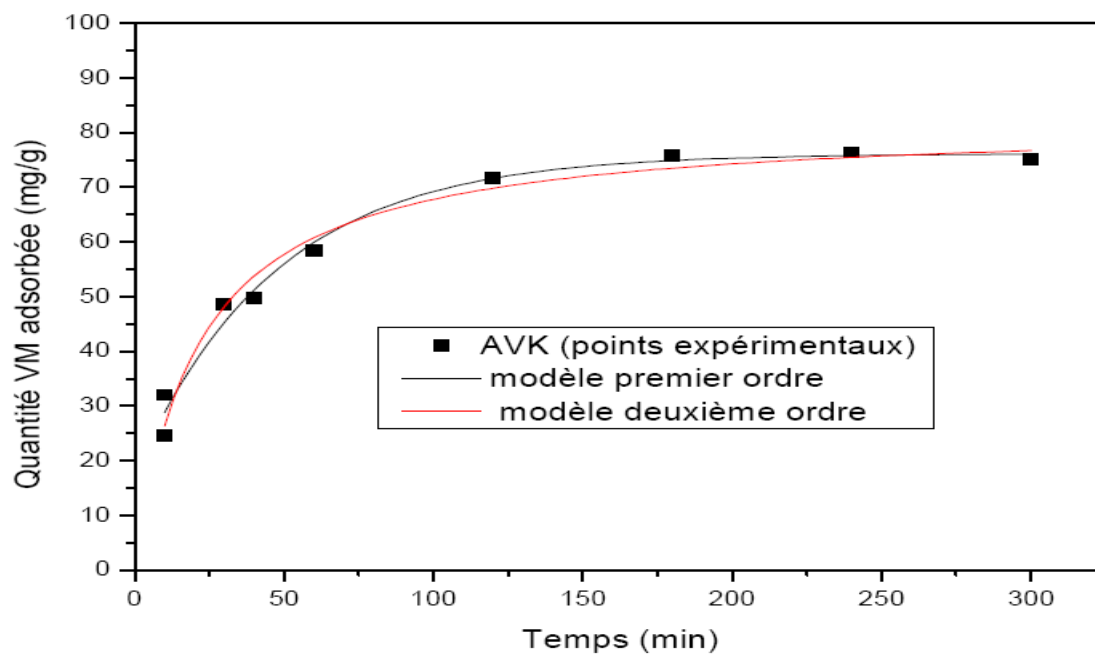


Figure IV-17 : Modélisation de la cinétique d'adsorption argile verte Kenadsa brute.

Tableau IV-3: Résultats des modèles de cinétiques d'adsorption du vert de malachite en fonction de concentration: modèle de pseudo- premier- ordre et modèle de pseudo- seconde – ordre argile verte kenadsa.

modèle de pseudo- premier- ordre			
C_0	Q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	R^2
100(mg/l)	70,585	0,023	0,98321

modèle de pseudo- seconde- ordre			
C_0	Q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.min)	R^2
100(mg/l)	82 ,0966	5,8017E-4	0,9805

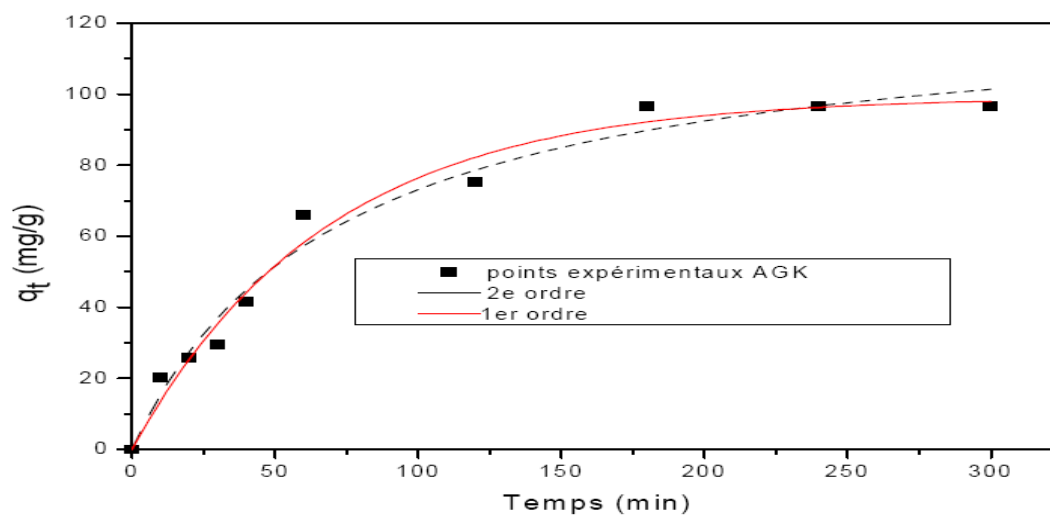


Figure IV-18 : Modélisation de la cinétique d'adsorption argile grise kenadsa brute.

Tableau IV-4: Résultats des modèles de cinétiques d'adsorption du vert de malachite en fonction de concentration: modèle de pseudo- premier- ordre et modèle de pseudo- seconde – ordre argile grise Kenadsa brute.

	modèle de pseudo- premier- ordre		
C_0	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	R^2
100(mg/l)	99,21653	0,01473	0,97911

	modèle de pseudo- seconde- ordre		
C_0	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.min)	R^2
100(mg/l)	125,60024	1,1106E-4	0,97581

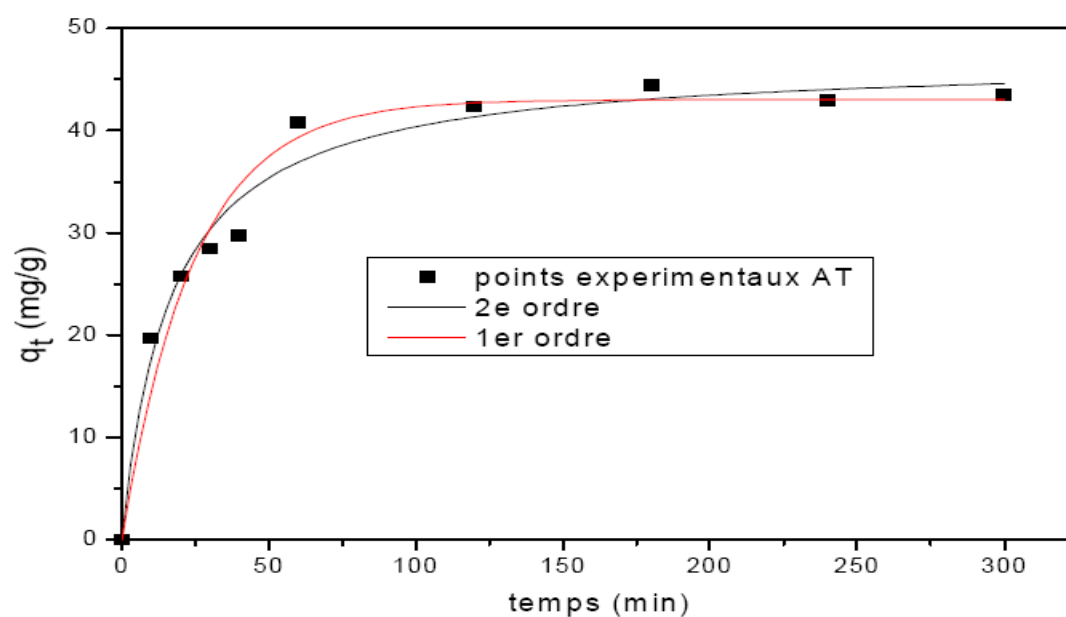


Figure IV-19 : Modélisation de la cinétique d'adsorption argile Tabelbala brute.

Tableau IV-5: Résultats des modèles de cinétiques d'adsorption du vert de malachite en fonction de concentration: modèle de pseudo- premier- ordre et modèle de pseudo- seconde – ordre argile Tabelbala brute.

	modèle de pseudo- premier- ordre		
C _o	q _e (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²
100(mg/l)	43 ,01208	0,04103	0,96128

	modèle de pseudo- seconde- ordre		
C _o	q _e (mg/g)	k ₂ (g/mg.min)	R ²
100(mg/l)	47,0289	0,00128	0,97525

- ✓ Comme il est montré sur ces tableaux, en comparant les coefficient de corrélation et les quantités d'adsorption expérimentales à l'équilibre, nous remarquons que le modèle pseudo-premier-ordre (non linéaire) décrit mieux les résultats de l'adsorption du vert de malachite sur les argiles de Kenadsa, tandis que la cinétique d'adsorption sur l'argile de Tabalbala obeit au modèle de pseudo-second ordre. Les valeurs de la quantité adsorbée trouvées dans ces modèles sont très proches à celles des quantités adsorbées expérimentales. [17,18]

V-2) Modélisation des isothermes d'adsorption

Un grand nombre de modèles présentant la relation à l'équilibre entre la quantité adsorbée à la surface du solide q_e et la concentration du soluté en solution ce ont été développés par différents chercheurs, la plupart de ces isothermes ont été d'abord proposées en phase gaz puis adaptées aux phénomènes en phase liquide.

V-2-1) Modèle de Langmuir

La théorie a été proposée en 1918.Langmuir [19] fut le premier à proposer une relation entre la quantité d'un gaz adsorbé et sa pression d'équilibre. C'est un modèle simple et largement utilisé et il est basé sur les hypothèses suivantes :

- Le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (q_{max}).
- Les sites actifs ne peuvent complexer qu'une seul molécule de soluté (adsorption monocouche).
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.
- les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes.
- Le nombre total de sites d'adsorption est constant indépendant de la température et du taux de recouvrement de la surface.
- On peut utiliser cette théorie à la physisorption.

Le modèle de Langmuir est représenté par la relation suivante:

$$q_e = \frac{q_{max} * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \dots\dots\dots(IV-9)$$

V-2-2) Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est le plus ancien des isothermes non linéaires, il est appliqué à de nombreux cas notamment dans l'adsorption multicouche avec possibilité d'interactions entre les molécules adsorbées. L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire les systèmes hétérogènes, caractérisés par le facteur $1/n$ d'hétérogénéité. Sa formule empirique est: [20,21]

$$qe = KfCe^{\frac{1}{n}} \dots \dots \dots (IV-10)$$

K_f et n des constantes de Freundlich.

La constante " n " donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, [22] alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée, cette constante est très souvent remplacée par $1/n$ (facteur d'hétérogénéité). Il faut noter que si n (ou $1/n$) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire.

D'autres isothermes peuvent être intéressants dans la mesure où les paramètres extraits de leurs équations mathématiques (les plus complexes dérivées soit du modèle de Langmuir ou de Freundlich) ont soit une signification physique, soit apportent des informations supplémentaires sur la nature des mécanismes de sorption mis en jeu. De tels modèles, on distingue ceux de Koble-Corrigan et de Redlich-Peterson.

V-2-3) Modèle de Redlich-Peterson

C'est un modèle empirique combinant les paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich. Ce modèle est plus utilisé dans la littérature et peut s'appliquer sur une large gamme de concentration. Dans la publication initiale de Redlich et Peterson en 1959, le modèle est appliqué à l'adsorption en phase gazeuse. Par analogie, son expression en phase liquide est de la forme :

$$qe = \frac{K_{rp} * Ce}{1 + aR C e^{\beta}} \dots \dots \dots (IV-11)$$

Où :

K_{rp} : Constante de Redlich Peterson en $L.mg^{-1}$.

β : Coefficient (de type " n_f " de Freundlich) compris entre 0 et 1.

le rapport K_{RP}/a_R indique la capacité d'adsorption

Après avoir analysé les résultats expérimentaux et établi les isothermes d'adsorption du colorant sur les différents types d'adsorbants, nous avons entrepris d'effectuer systématiquement toutes les expériences que nous avons effectuées par les trois lois de Langmuir, Freundlich, Redlich -Peterson afin de chercher et de confirmer la meilleure représentation des points expérimentaux selon ces modèles. Nous avons donné sur les **Figures IV-19, IV-20 et IV-21** la modélisation des isothermes d'adsorption de la verte malachite par les trois modèles.

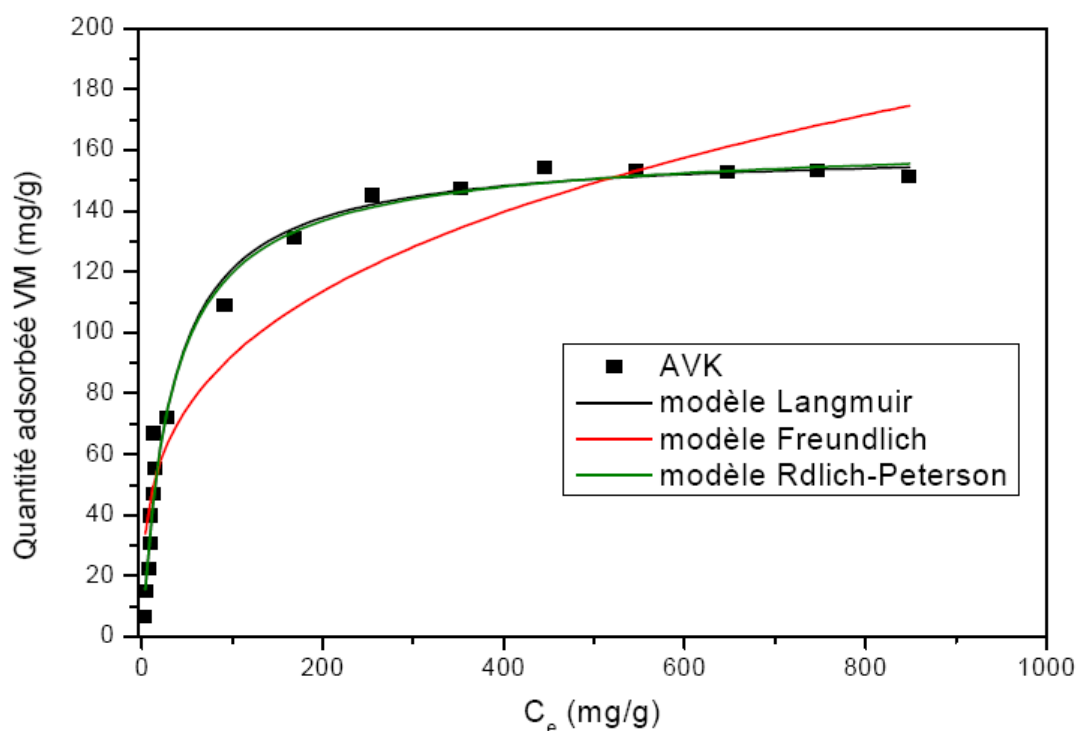


Figure IV-20: Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption du vert de malachite par argile verte Kenadsa brute.

Tableau IV-6: Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du vert de malachite sur les différents adsorbants : modèle de Langmuir et modèle de Freundlich et Redlich-peterson argile verte Kenadsa brute

	Isotherme de Freundlich		
Paramètres	q_e (mg/g)	n	R^2
	23,44513	3,358	0,90637

	Isotherme de Langmuir		
Paramètres	q_e (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	R^2
	160,21	$0,02 \cdot 10^{-3}$	0,98386

	Modèle Redlich-peterson			
Paramètres	K_{RP}	a_r (L.mg ⁻¹)	B	R^2
	5,09627	0,03483	0,9856	0,98296

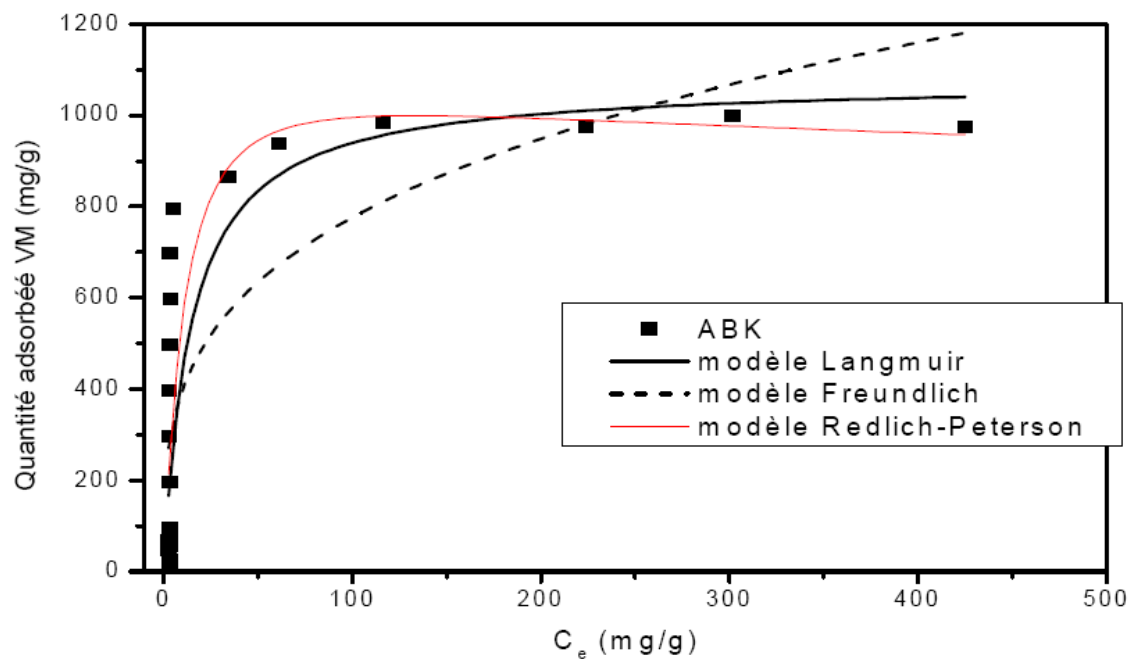


Figure IV-21: Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption du vert de malachite par argile grise kenadsa brute.

Tableau IV-7: Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du vert de malachite sur les différents adsorbants : modèle de Langmuir et modèle de Freundlich argile grise Kenadsa brute

Isotherme de Freundlich			
Paramètres	kF(mg/g)	N	R ²
	161,59728	3,023	0,71086

Isotherme de Langmuir			
Paramètres	q _{MAX} (mg/g)	K _L (min ⁻¹)	R ²
	1075.6	0,064 10 ⁻³	0,8322

Modèle Redlich-peterson				
paramètres	K _{RP}	a _r (L.mg ⁻¹)	B	R ²
	93,31554	0,05592	1,08771	0,69543

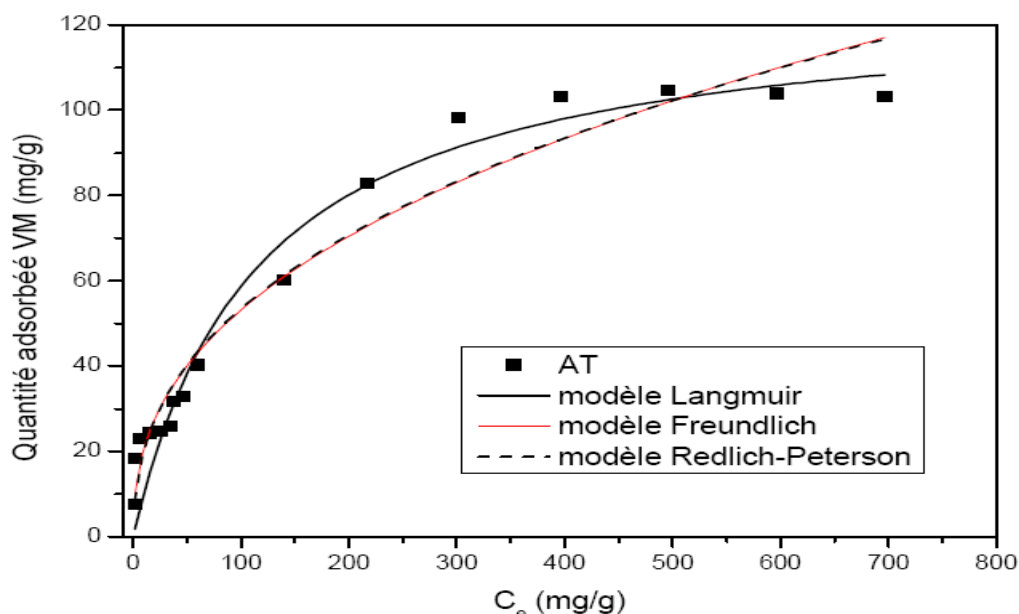


Figure IV-22: Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption du vert de malachite argile Tabelbala brute.

Tableau IV-8: Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du vert de malachite sur les différents adsorbants : modèle de Langmuir et modèle de Freundlich et Redlich-peterson argile tabelbala brute.

	Isotherme de Freundlich		
paramètres	K_F (mg/g)	N	R^2
	8,1751	2,46	0,94769

	Isotherme de Langmuir		
paramètres	$q_{\max}$ (mg/g)	K_L (min^{-1})	R^2
	126,16	$0,069 \cdot 10^{-3}$	0,95596

	Modèle Redlich-Peterson			
paramètres	K_{RP}	a_F ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	B	R^2
	27,43863	3,0983	0,60521	0,95138

- ✓ Ces résultats montrent que les isothermes d'adsorption obéissent au modèle de Langmuir selon les coefficients de corrélation R^2 . Nous constatons aussi que les capacités d'adsorption calculées d'après l'équation de Langmuir sont 160.2, 1075.6 et 126.1mg/g pour AVK, AGK et AT respectivement.
- ✓ Pour le modèle à trois paramètres (Redlich-Peterson), le coefficient de corrélation R^2 de l'argile AVK est supérieur à 0.98 et la capacité d'adsorption de ce modèle K_{RP}/a_R est 146.4 mg/g proche de celle calculée par l'équation de Langmuir. Cette isotherme suit aussi le modèle de Redlich-Peterson qui se réduit à l'équation de Langmuir pour $\beta=1$. [22]

V) Effet de la concentration initiale du VM sur la fixation de l'argile en mode colonne

Les expériences ont été réalisées en « mode colonne », méthode de simple équilibre en utilisant le dispositif représenté sur la **Figure IV-23**.

- On utilise des l'argile sous forme de sphère préparé par séchage 60°C afin d'éviter le colmatage du lit filtrant.

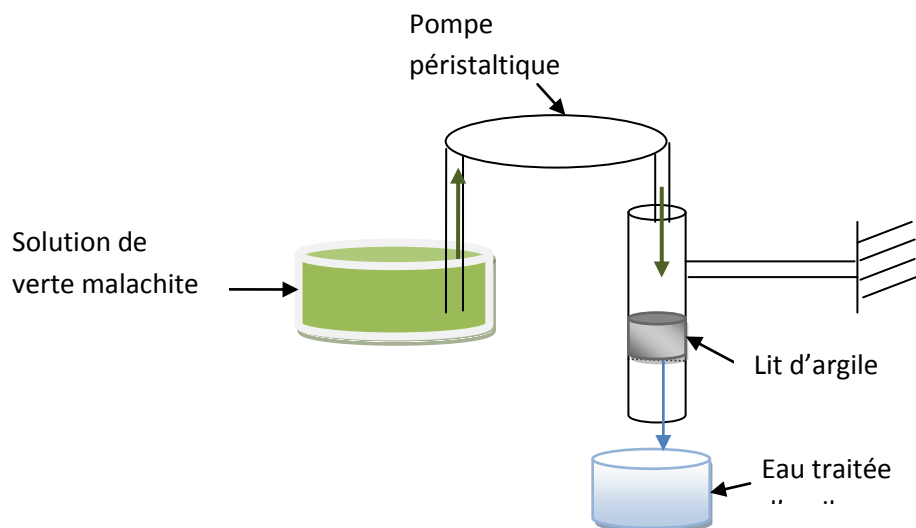


Figure IV-23 : Dispositif expérimental de l'adsorption en mode colonne.

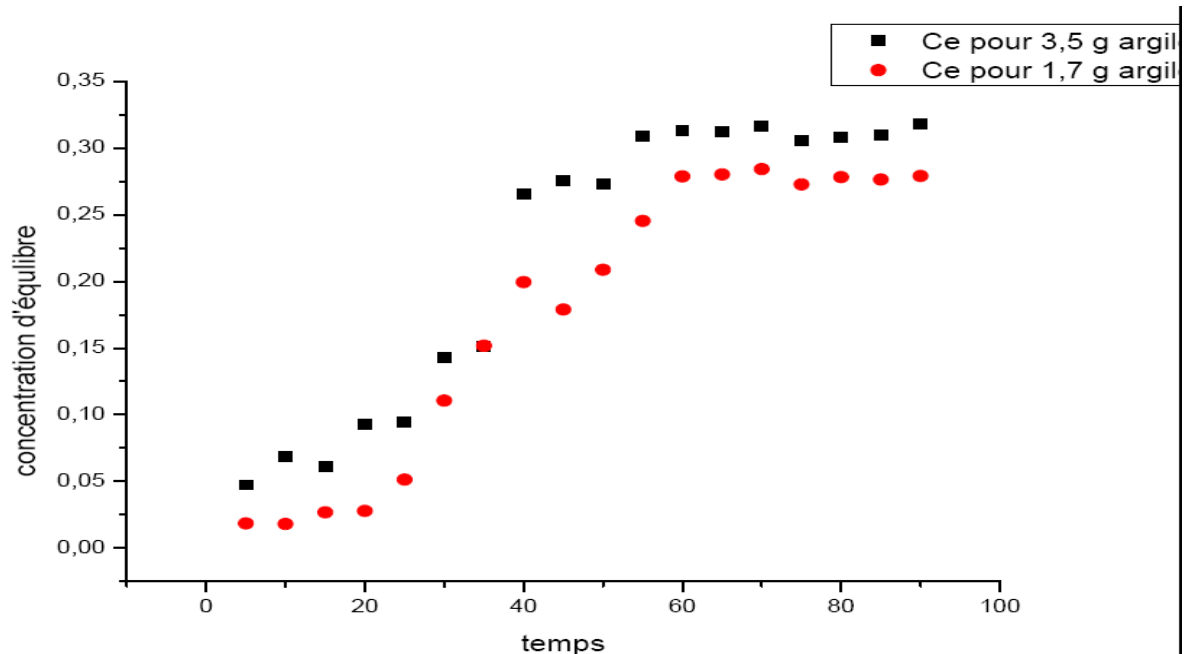


Figure IV-24 : Effet de fixation de verte malachite par l'argile grise de Kenadsa en mode colonne avec $C_0=100\text{mg/l}$ pour deux masses d'argile.

La figure IV-24 montre l'adsorption sur lit fixe constitué de l'argile grise de Kenadsa. La capacité d'adsorption augmente en fonction du temps et atteint un équilibre marquant la saturation de l'adsorbant. L'augmentation de la masse du lit fixe montre le prolongement de temps de saturation.

Une autre expérience est réalisée sur lit fixe en variant la concentration de l'effluent (figure IV-25), la masse du lit d'argile est fixé à 1.7g et le débit à 7 ml/min.

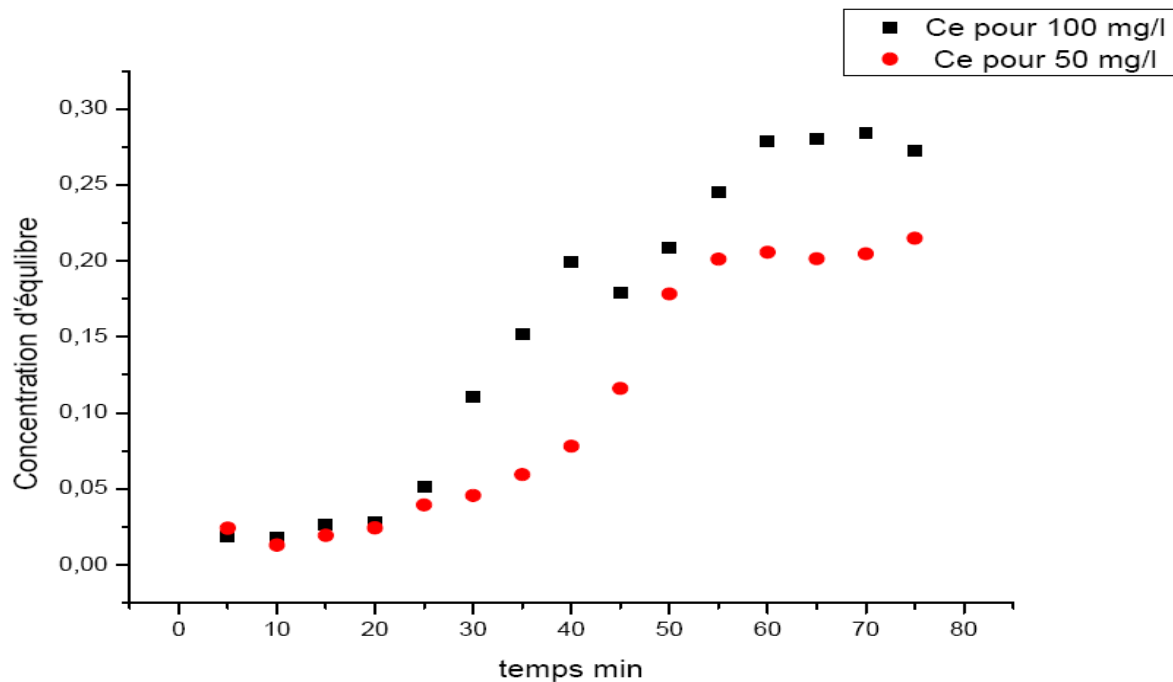


Figure IV-25 : Effet de la concentration initiale du VM sur la fixation de l'argile en mode colonne argile grise brute masse= 1,7g argile grise kenadsa.

Les résultats montrent que la colonne prend plus de temps pour être saturée par l'effluent composé d'une faible concentration.

Conclusion

L'étude de l'adsorption du vert de malachite en fonction des différents paramètres sur les différents adsorbants a montré que :

- L'adsorption du vert de malachite est contrôlée par un processus spontané
- le modèle pseudo-premier-ordre (non linéaire) décrit les résultats de l'adsorption de la verte malachite sur les argiles de Kenadsa, tandis que la cinétique d'adsorption sur l'argile de Tabalbala obéît au modèle de pseudo-second ordre.
- Les isothermes d'adsorption des trois argiles suivent le modèle de Langmuir et la capacité d'adsorption maximale selon ce modèle sont 160.2, 1075.6 et 126.1mg/g pour AVK, AGK et AT respectivement.

Références bibliographiques

- [1] Kahr and Madsen,1995, Yariv et al, 1990 «Recent investigations of CEC methods use an Ag thiourea complex».
- [2] M.Dogan, K.Hamdi , M.Alkan, 2009 « Adsorption kinetics of maxilon yellow 4 GL and maxilon red GRL dyes on kaolinite, J. Hazard. Mater. 165, 1142–1151».
- [3] X.F. Sun, S.G. Wang, X.W. Liu, W.X. Gong, N. Bao, B.Y. Gao, H.Y. Zhang,2008 « Biosorption of malachite green from aqueous solutions onto aerobic granules: kinetic and equilibrium studies, Bioresour. Technol. 99, 3475–3483».
- [4] F. Kargi, S. Ozmihci. 2004 « Biosorption performance of powdered activated sludge for removal of different dyestuffs, Enzyme Microb. Technol. 35, 267–271 ».
- [5] E. Errais , al. 2011« Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters, Desalination 275, 74–81 ».
- [6] M.A. Al-Ghouti, M. Khraisheh, S.J. Allen, M.N. Ahmad. 2003 « The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth, J. Environ. Manag. 69, 229–235 ».
- [7] V.K. Garg, R. Gupta, A.B. Yadav, R. Kumar. 2003 « Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust, Bioresour. Technol. 89, 121–124 ».
- [8] K. Kadirvelu, C. Karthika, N. Vennilamani, S. Pattabhi. 2005 « Activated carbon from industrial solid waste as an adsorbent for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution: kinetic and equilibrium studies, Chemosphere 60, 1009–1017 ».
- [9] M. Hamdi Karaoglu, M.Dogan, M.Alkan, 2010 «Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite, desalination, 256, 154-165 ».
- [10] M.K. Purkait, D.S. Gusain, S. DasGupta, S. De.2004 « Adsorption behavior of chrysoidine dye on activated charcoal and its regeneration characteristics using different surfactants. Sep. Sien. Technol 39 (10) 2419-2440 ».
- [11] H.Basri Senturk, D. Ozdes, A.Gundogdu, Ce.Duran, M.Soylam ,2009 «Removal of phenol from aqueous solution by onto organ modified Tirebolu bentonite: Equilibrium, Kinetic and thermodynamic study, Hazardous Materials, 172,353-362 ».
- [12] G.Wang, X.Wang, X.Chai, J.Liu,N.Deng,2010 «Adsorption of uranium (VI) from aqueous solution on calcined and acid –activated kaolin, Applied Clay Science, 47,448-451 ».
- [13] P,Luo, Y.Zhao, B.Zhang, J.Liu, Yong, J.Liu. 2010 « Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes Water Research, 44,1489-1497 ».

- [14] M.Jiang, Q.Wang, X.Jin, Z.Chen, 2009« Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay, Hazardous Materials, 170,332-339 ».
- [15] Hassina. Zaghouane.Boudiaf ,2011 « Préparation et caractérisation de matériaux à base d'argile algérienne. Application à l'adsorption de polluants organiques, Thèse de doctorat en Génie Chimique. Université de Ferhat Abbas Sétif ».
- [16] S.Azizian,2004 « Kinetic models of sorption a theoretical analysis, J. Colloid and Interface Sci 276, 47–52 ».
- [17] F. Spurlock, J. Biggar,1994« Thermodynamics of organic chemical partition in soils. 2. Nonlinear partition of substituted phenylureas from aqueous solution, Environ. Sci. Technol. 28, 996–1002 ».
- [18] M.Ghaedi et al. 2011 « A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. Desalination 281, 226–233 ».
- [19] W.J.Massechelein,1996 « Processus unitaire du traitement de l'eau potable, Eddition. CER, Doc Sprliege ».
- [20] H.M.F. Freundlich ,1926 « Coloid and Capillary Chemistry, Methuen, London, uk ».
- [21] H.M.F. Freundlich ,1906 « Over the adsorption in solution. Journal of Physical Chemistry, 57 , 385-470 ».
- [22] O,Hamdaoui, Naffrechoux. 2007 « Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, Hazardous Materials, 147, 381 -394 ».

Conclusion générale

L'objectif principal de cette étude est l'application des argiles naturelles dans l'adsorption de certains colorants susceptibles d'être présents dans les eaux teinturières. Elle nous a permis de dégager quelques conclusions dans l'élimination des colorants par la technique d'adsorption.

Notre travail comporte deux volets, le premier s'est axé sur le mode de préparation et de caractérisation des matériaux à partir des argiles naturelles provenant de la région de Bechar. Tandis que, dans le deuxième volet, nous nous sommes intéressés à l'élimination du vert de malachite par l'adsorption sur ces matériaux.

Les argiles brutes et purifiées ont été soumises à des différentes caractérisations qui nous ont permis de mieux comprendre leurs propriétés. Les résultats de caractérisation par la diffraction des rayons X ont montré que les constituants minéralogiques prédominants pour les différentes argiles sont:

- Argile grise Kenadsa est un mélange d'Illite essentiellement et de Clinochlore qui sont des phases argileuses appartenant à deux familles différentes avec la présence d'un taux de Quartz et Dolomite
- Argile verte Kenadsa est un mélange Illite et Clinochlore avec des feuillets des Illite-Montmorillonite en plus de la présence d'un taux des dégrés quartz et Orthoclas Dolomite.
- Argile Tabelbala est une argile Kaolinite essentiellement avec présence d'Illite.

Les spectres IR ont montré que les matériaux que nous avons étudiés confirment les résultats de DRX par la présence des groupements de fonction essentiellement illite et kaolinite

La seconde partie de notre travail a été consacrée à l'étude de la rétention d'un colorant basique par les argiles. L'élimination du vert de malachite a été réalisée en fonction de l'influence de différents paramètres comme le pH de la solution, la concentration initiale de l'adsorbat, le temps de contact, la température, et l'adsorption en mode colonne. Les principaux résultats obtenus montrent que :

- L'étude de la cinétique d'adsorption du vert de malachite en fonction du temps a montré que le processus d'adsorption est relativement lent pour les argiles de Kenadsa, puisque le temps d'équilibre de fixation est aux environs de 150mn.
- Pour tous les adsorbants étudiés, l'augmentation de la concentration en vert de malachite engendre une élévation de la quantité adsorbée. Le taux de rétention est important pour les faibles concentrations et il continue à augmenter jusqu'à l'apparition d'un plateau indiquant la saturation.
- Le calcul des paramètres thermodynamiques ΔG^0 , ΔH^0 et ΔS^0 a montré que le processus d'adsorption du vert de malachite sur les différents adsorbants est spontané et endothermique.

Conclusion générale

- Les modèles à deux paramètres de (Freundlich et de Langmuir) et à trois paramètres (Redlich-Peterson) ont été appliqués aux résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption. Les coefficients de corrélation R^2 sont élevés, indiquant que ces isothermes obéissent aux modèles de Langmuir et Redlich-Peterson.

Enfin, L'utilisation de l'argile naturelle offre un grand potentiel pour l'élimination des colorants. L'abondance naturelle de ce matériau et les faibles coûts des investissements pourrait offrir une bonne alternative des autres adsorbants plus coûteux (charbon actif, phosphate naturel...etc.).