

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**Université Abdelhamid Ben
Badais – Mostaganem**
**Faculté des Sciences de la
Nature et de la Vie**



جامعة عبد الحميد ابن بديس
مستغانم
كلية علوم الطبيعة و الحياة

Département d'Agronomie

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de Master

Domaine : Sciences de la Nature et de la Vie

Filière : Sciences Agronomiques

Spécialité : Changement environnemental et développement durable

Présenté par :

M^{lle} ELARIAK SAFA

Thème

**Valorisation d'une argile de gisement local dans le
domaine de la décoloration des eaux de l'industrie textile**

Soutenu le : Juin 2023

Devant la composition du jury :

Qualité	Nom et prénom	Grade	Structure de rattachement
Présidente	MAGHNIA Djamila	M.C.B.	Université - Mostaganem
Directeur de mémoire	BAKHTI Abdallah	Pr.	Université - Mostaganem
Examineur	BELHANAFI Hamida	M.A.A.	Université - Mostaganem
Invitée	HANETITE Haniya	Ingénieure	ENOF - Mostaganem

Année universitaire 2022/2023

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Allah, le tout puissant et miséricordieux, qui m'a fourni la santé, la volonté, la patience et l'aide pour réaliser ce travail.

Je remercie mon promoteur, le Professeur BAKHTI Abdellah, pour m'avoir confié ce travail, pour ses orientations et ses remarques fructueuses pour mener à bien cette étude.

Je voudrais exprimer ma gratitude aux membres de jury, Mesdames BELHANAFI Hamida et MAGHNIA Djamilia enseignantes à l'université de Mostaganem, de m'avoir honoré de leur présence en acceptant d'examiner ce travail et pour les remarques qu'ils m'adresseront lors de la soutenance afin d'améliorer mon travail.

Je remercie aussi Monsieur le Directeur de l'entreprise ENOF-BENTAL de Mostaganem, de m'avoir accepté comme stagiaire au sein de son entreprise et aux membres du laboratoire de L'ENOF; Mmes HANETITE Haniya et CHERCHEB Nourhene et MM. KARROUZ Mohamed Ilyes et MENAD Mohamed pour leur disponibilité.

Je remercie tous mes enseignants et collègues pour leurs encouragements et leur soutien et à tous ceux qui m'ont apporté à un moment ou un autre une aide qui a conduit à ma réussite.

Enfin, j'exprime ma gratitude et ma reconnaissance à mes parents qui se sont dévoués pour ma formation.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A mes parents, qui n'ont jamais cessé de formuler des prières

à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que je

puisse atteindre mes objectifs ;

A mes frères et sœurs Omar, Mohamed El Habib, Marwa et

Douaa, pour leur soutien moral ;

A ma chère grand-mère que je la souhaite une bonne santé ;

A mon oncle qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour

et son soutien ;

A mon amie proche Abir ;

Et à toute la famille ELARIAK.

Sommaire

	Page
Introduction	01
Partie bibliographique	
Chapitre I : Notions sur les argiles	05
I. 1. Généralité sur l'argile	05
I. 2. Types structuraux	06
I. 3. Classification des minéraux argileux	07
I. 3. a. Groupe des minéraux du type 1/1	08
I. 3. b. Groupe des minéraux du type 2/1	08
I. 3. c. Groupe des minéraux du type 2/1/1	09
I. 4. Les substitutions isomorphiques	08
I. 5. Les smectites	09
I. 6. Principales propriétés physico-chimiques des smectites	10
I. 6. a. Propriétés d'échange cationique	10
I. 6. b. Aptitude au gonflement	11
I. 7. Références bibliographiques	12
Chapitre II : Généralités sur les colorants	16
II. 1. Introduction	16
II. 2. Les colorants synthétiques	16
II. 3. Classification des colorants	17
II. 3. a. Selon la structure chimique	18
II. 3. b. Selon le domaine d'application	20
II. 4. Toxicité des colorants de synthèse	24
II. 4. a. Les effets des colorants sur l'environnement	25
II. 4. b. Les dangers évidents	25
II. 5. Références bibliographiques	27

Partie expérimentale

Chapitre III : Caractérisation de la bentonite de M'Zila	32
III.1. Nature et origine de de la bentonite de M'Zila	32
III. 2. Exploitation du gisement	33
III. 3. Analyses chimiques et minéralogiques de la bentonite de M'Zila	34
III. 3. a. Analyse chimique	34
III. 3. b. Analyse minéralogique	35
III. 4. Références bibliographiques	36
Chapitre IV : Etude de l'élimination du bleu de méthylène par la bentonite de M'Zila	39
IV.1. Introduction	39
IV. 2. Cinétique d'élimination du bleu de méthylène	39
IV. 2. a. Modèle cinétique de premier ordre (équation de lagergren)	40
IV. 2. b. Modèle cinétique de second ordre	41
IV. 3. Influence du pH initial de la solution	41
IV. 4. Isothermes d'adsorption	41
IV. 4. a. Modèle de Freundlich	42
IV- 4. b. Modèle de Langmuir	42
IV. 5. Résultats obtenus	43
IV. 5. a. Caractérisation du colorant étudié	43
IV. 5. b. Cinétique d'élimination du colorant sur les matériaux testés	44
IV. 5. c. Influence du pH sur l'élimination du colrant par TV, PF et TVL7	47
IV. 5. d. Isotherme d'adsorption du colorant sur les matériaux testés	47
IV. 6. Régénération thermique des matériaux TV et PF après adsorption	49
IV. 6. a. Cinétique d'élimination du bleu de méthylène sur TV-C et PF-C	50
IV. 6. b. Isothermes de fixation du colorant sur TV-C et PF-C	51
IV. 6. Références bibliographiques	53
Conclusion	56

Liste des figures

	Page
Figure 1: Compositions chimiques de l'argile brute de Maghnia	06
Figure 2: Représentation de la couche tétraédrique	06
Figure 3: Représentation de la couche octaédrique	07
Figure 4: Représentation cristallographique des minéraux argileux T-O	07
Figure 5: Représentation de la structure du feuillet d'argile T-O-T	08
Figure 6: Représentation de la structure du feuillet	08
Figure 7: Argile gonflante	12
Figure 8: Structure d'Azoïque	18
Figure 9: Structure d'anthraquinone (a) et d'alizarine (b)	18
Figure 10: Structure de triphénylméthane	19
Figure 11: La molécule xanthène	19
Figure 12: Structure d'indigoïde	20
Figure 13: Structure de colorant nitrosé	20
Figure 14: Structure de phtalocyanine	20
Figure 15: Structure d'un colorant acide	21
Figure 16: Structure du colorant bleu de Capri	21
Figure 17: Structure d'un colorant de cuve	22
Figure 18: Exemple d'un colorant à mordant	22
Figure 19 : Structure d'un colorant direct	23
Figure 20: Structure d'un colorant réactif	23
Figure 21: Exemple d'un colorant dispersé (Type mono-azo)	24
Figure 22: Localisation du gisement de M'Zila.	32
Figure 23: Exploitation du gisement	33
Figure 24: Diagramme de DRX de la bentonite du gisement de M'Zila.	35
Figure 25: Etude du spectre visible du bleu de méthylène à des valeurs de pH 5-6.	43
Figure 26: Etude du spectre visible du bleu de méthylène à des valeurs de pH 8-9	44

Figure 27: Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène	44
Figure 28: Cinétique de rétention du colorant bleu de méthylène (Co=5 mg/L).	45
Figure 29: Cinétique de rétention du colorant bleu de méthylène (Co=20 mg/L).	45
Figure 30: Courbes pour les constantes de vitesse	46
Figure 31 : Effet du pH sur la sorption du colorant.	47
Figure 32: Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile naturelle.	48
Figure 33: Transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène	49
Figure 34: Cinétique de rétention du bleu de méthylène sur TV-C.	50
Figure 35: Cinétique de rétention du bleu de méthylène sur PF-C.	51
Figure 36: Isothermes de fixation du bleu de méthylène sur les solides recyclés.	52
Figure 37: Transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir	52

Liste des tableaux

	Page
Tableau 1: Classification des smectites.	10
Tableau 2: Surface spécifique et CEC des smectites.	11
Tableau 3: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.	17
Tableau 4: Composition chimique moyenne de la bentonite brute de M'Zila.	34
Tableau 5: Les raies caractéristiques des impuretés.	36

Introduction

Introduction

Les effluents organiques colorés sont produits dans les industries de transformation du textile, du papier, du plastique, du cuir, de l'alimentation et des minéraux (Gumel *et al.*, 2015). La principale source de pollution des effluents textiles provient du processus de teinture. Les déchets de teinture et de finition dans l'industrie textile ont une forte teneur en colorants et en matières organiques (Da Silva Lacerda *et al.*, 2015; Belhanafi *et al.*, 2020). Les colorants synthétiques présentent certains risques et problèmes environnementaux. Les effluents rejetés par les industries de teinture sont fortement colorés avec une faible demande biochimique en oxygène (DBO) et une forte demande chimique en oxygène (DCO) (Yim and Guçlu, 2009). Le rejet de ces effluents dans l'eau peut être toxique pour la vie aquatique (Panneer Selvam *et al.*, 2008; Hou *et al.*, 2011; Khan *et al.*, 2012; Oladipo and Gazi, 2014; Gumel *et al.*, 2015; Yaseen and Scholz, 2019). Les colorants perturbent les activités biologiques dans les eaux de surface. Ils causent un problème de santé car ils peuvent être mutagènes et cancérigènes (Drumond Chequer *et al.*, 2013; Da Silva Lacerda *et al.*, 2015) et peuvent causer de graves dommages aux êtres humains, notamment au niveau du foie et du système nerveux central (Khan *et al.*, 2012; Ma *et al.*, 2016; Gombert *et al.*, 2017). Les méthodes et le traitement des effluents pour les colorants peuvent être divisés en trois catégories principales, à savoir physiques, chimiques et biologiques. Parmi eux, la technologie d'adsorption est généralement considérée comme une méthode efficace pour réduire la teneur de colorants dans un effluent (Belhanafi *et al.*, 2020). Le charbon actif, certains déchets et sous-produits industriels ont été utilisés comme adsorbants pour éliminer les substances colorantes des eaux usées (Yim and Guçlu, 2009). Plusieurs travaux ont montré que les argiles gonflantes peuvent être aussi utilisées pour l'élimination de colorants basiques en raison de leur forte capacité d'échange ionique (Hang and Brindley, 1970; Abdelouahab, 1988; Bakhti *et al.*, 2001; Yim and Guçlu, 2009; Bhattacharyya *et al.*, 2014; Oladipo and Gazi, 2014; Belhanafi *et al.*, 2020).

L'étude présentée dans ce mémoire a pour objectif donc la valorisation d'une argile extraite du gisement de M'Zila (Mostaganem), dans le domaine de la décoloration des effluents de l'industrie textile. En effet, cette ressource naturelle

Introduction

demeure très peu exploitée à ce jour. Le colorant considéré est le bleu de méthylène car il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes 2002 (Ghosh and Bhattacharyya, 2002; Karim *et al.*, 2010). Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt (Houas *et al.*, 1999; Bagane and Guiza, 2000; Karim *et al.*, 2010). Aussi, nous avons examiné la possibilité de valoriser davantage les performances d'utilisation de cette argile comme matériau régénérable, après son utilisation pour l'élimination de colorants de synthèse.

Cette étude est subdivisée en deux grandes parties :

- La première partie, qui présente une synthèse bibliographique, comporte deux chapitres :
 - Le premier chapitre donne à un aperçu bibliographique sur la structure et les propriétés générales des argiles,
 - Le deuxième chapitre rassemble une synthèse des données concernant les colorants synthétiques.
- La deuxième partie présente les résultats obtenus de l'étude de l'élimination d'un colorant de synthèse, le bleu de méthylène, par l'argile testée. Elle comprend deux chapitres :
 - Le premier chapitre porte sur la caractérisation de la bentonite extraite du gisement de M'Zila ;
 - Le deuxième chapitre a été consacré à l'étude de l'élimination par adsorption du colorant par la bentonite étudiée et à sa régénération par voie thermique après adsorption en vue de son utilisation comme adsorbant recyclable pour le traitement des eaux polluées.

Enfin, une synthèse de tous les résultats est donnée dans la conclusion générale.

Références bibliographiques

- Abdelouahab C., Aït Amar H., Obretenov T.Z., Gaid A. (1988). Caractéristiques physico-chimiques et structurales de quelques argiles bentonitiques du Nord-Ouest Algérien. *Analisis*, **16**, 292-299.
- Bagane M., Guiza S. (2000). Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption. *Annales de Chimie Sciences des matériaux*, **25**, 615-626.
- Bakhti A., Derriche Z., Larid M., Iddou A. (2001). A study of the factors controlling the adsorption of Cr(III) on modified montmorillonites. *European Journal of Soil Science*, **52**, 683-692.
- Bhattacharyya K.G., SenGupta S., Sarma G.K. (2014) Interactions of the dye, Rhodamine B, with kaolinite and montmorillonite in water. *Applied Clay Science*, **99**, 7-17.
- Belhanafi H., Bakhti A., Benderdouche N. (2020) study of interactions between rhodamine b and a beidellite-rich clay fraction. *Clay Minerals*, **55**, 194-202.
- Da Silva Lacerda V., López-Sotelo J.B., Correa-Guimarães A., Hernández-Navarro S., Sánchez-Báscones M., Navas-Gracia L.M., Martín-Ramos P., Martín-Gil J. (2015) Rhodamine B removal with activated carbons obtained from lignocellulosic waste. *Journal of Environmental Management*, **55**, 67-76.
- Drumond Chequer F.M., De Oliveira G.A.R., Ferraz E.A.R., Cardoso J.C., Zanoni M.V.B., De Oliveira D.P. (2013) Textile dyes: dyeing process and environmental impact. Pp. 151–176 in: *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing* (M. Günay, editor). InTech, Zagreb, Croatia.
- Ghosh D., Bhattacharyya K.G. (2002) Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Appl. Clay Sci.*, **20**, 295-300.
- Gombert P., Biaudet H., de Seze R., Pandard P., Carré J. (2017) Toxicity of fluorescent tracers and their degradation byproducts. *International Journal of Speleology*, **46**, 23-31.
- Gumel S.M., Usman M.T., Ado A. (2015) Colouration industry wastewater treatments in Nigeria—hazard and treatment: A review. *International Journal of chemical and Biomolecular Science*, **1**, 27-33.
- Hang P.T., Brindley G.W. (1970) Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities. *Clays and Clay Mineral*, **18**, 203-212.

Introduction

Hou M.F., Mac C.X., Zhang W.D., Tang X.Y., Fan Y.N., Wan H.F. (2011) Removal of Rhodamine B using iron-pillared bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, **186**, 1118-1123.

Houas A., Bakir I., Ksibi M., Elaloui E. (1999). Etude de l'élimination de bleu de méthylène dans l'eau par le charbon actif commercial CECA40. *Journal de chimie physique*, **96**, 479-486.

Karim A. B., Mounir B., Hachkar M., Bakasse M., Yaacoubi A. (2010) Removal of basic dye "Methylene Blue" in aqueous solution by Safi clay. *Rev. Sci. Eau*, **23**, 375-388.

Khan T.A., Dahiya S., Ali I. (2012) Use of kaolinite as adsorbent: Equilibrium, dynamics and thermodynamic studies on the adsorption of Rhodamine B from aqueous solution. *Applied Clay Science*, **69**, 58-66.

Ma L., Xi Y., He H., Ayoko G.A., Zhu R., Zhu J. (2016) Efficiency of Fe-montmorillonite on the removal of Rhodamine B and hexavalent chromium from aqueous solution. *Applied Clay Science*, **120**, 9-15.

Oladipo A.A., Gazi M. (2014) Enhanced removal of crystal violet by low cost alginate/acid activated bentonite composite beads: Optimization and modelling using non-linear regression technique. *Journal of Water Process Engineering*, **2**, 43-52.

Panneer Selvam P., Preethi S., Basakaralingam P., Thinakaran N., Sivasamy A., Sivanesan S. (2008) Removal of rhodamine B from aqueous solution by adsorption onto sodium montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, **155**, 39-44.

Yaseen D.A., Scholz M. (2019) Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **16**, 1193-1226.

Yim T., Guçlu G. (2009) Removal of basic dyes from aqueous solutions using natural clay. *Desalination*, **249**, 1377-13790.

Partie bibliographique

Chapitre I

Notions sur les argiles

Chapitre I : Notions sur les argiles

I. 1. Généralités sur l'argile

Le mot argile provient du latin Argilla. Ce même mot est dérivé du grec argillos, dont la racine, argos, signifie " d'une blancheur éclatante ". Du XIIe au XVIe siècle, argile se disait "Ardille", puis ce mot est devenu "arzille", puis "arsille" pour finir en "argile" (Chavanne, 2011). Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par dégradation physique et mécanique puis par altération chimique (Amirouche, 2011). Elles couvrent environ 42% du volume de l'écorce terrestre (Leveque, 1984), elles ont été formées par la dégradation des roches ignées (volcaniques) due à des phénomènes d'érosion et d'altération chimique sous l'action des agents atmosphériques (Belamri, 2008). Il n'existe pas de définition unique du terme « argile ». Deux connotations englobent le mot « argile », l'une liée à la taille des grains et l'autre à la minéralogie (Luckham and Rossi, 1999). En général l'argile est définie comme étant toute fraction du sol d'aspect granulométrique et de taille inférieure à 2 μm . Cette fraction contient majoritairement des minéraux argileux mais aussi des minéraux accessoires de types quartz, oxydes de titane de très petite taille (Holtzapffef, 1985). Ce sont des silicates d'alumine, plus ou moins hydratés, de formule générale $n\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, à structure en feuillets douées de propriétés particulières par leurs charges négatives, elles retiennent des cations sous la forme échangeable, certaines ont la capacité d'absorber de l'eau entre les feuillets (argiles gonflantes) .On peut distinguer quatre grandes familles d'argile caractérisées par des propriétés différentes: La kaolinite ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), les montmorillonites ($4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), les illites et les attapulgites (Duchaufour, 1997).

Le caractère argileux est lié à 4 types de critères:

- Division: Ces minéraux présentent une faible granulométrie (< 2 μm).
- Faciès: Les particules dissymétriques à tendance lamellaire peuvent glisser les unes sur les autres, ce qui leur confère une certaine plasticité. Cette forme favorise également le piégeage des liquides, en particulier de l'eau.
- Dispersion: Elles constituent des suspensions colloïdales plus ou moins stables avec l'eau.

Constitution chimique: Les argiles sont composées principalement de silicates d'aluminium en feuillets (Phyllosilicates) (Brindley, 1966; Bouras, 2003) (Figure 1). En Algérie, les gisements d'argile les plus importants se trouvent au Nord-Ouest du pays, notamment à Tlemcen (Hammam Boughrara) et à Mostaganem (gisement de M'Zila) (Beneddouch, 2012; Djebbar, 2014).

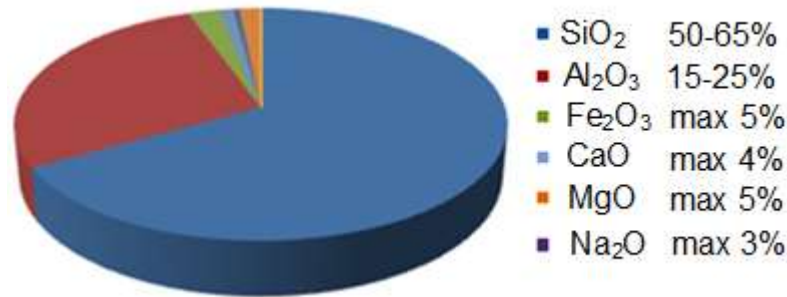


Figure 1: Composition chimique de l'argile brute de Maghnia (Rapport-Bental-ENOF, 2010; Beneddouch, 2012).

I. 2. Types structuraux

On distingue deux types de couches (Chretien, 2010) :

- Une couche tétraédrique formée par un atome central (Figure 2), en générale le silicium, entouré de quatre atomes d'oxygène. Chaque tétraèdre est lié aux autres tétraèdres voisins en partageant trois angles. L'association de six tétraèdres forme une cavité hexagonale (Bentahar, 2016).

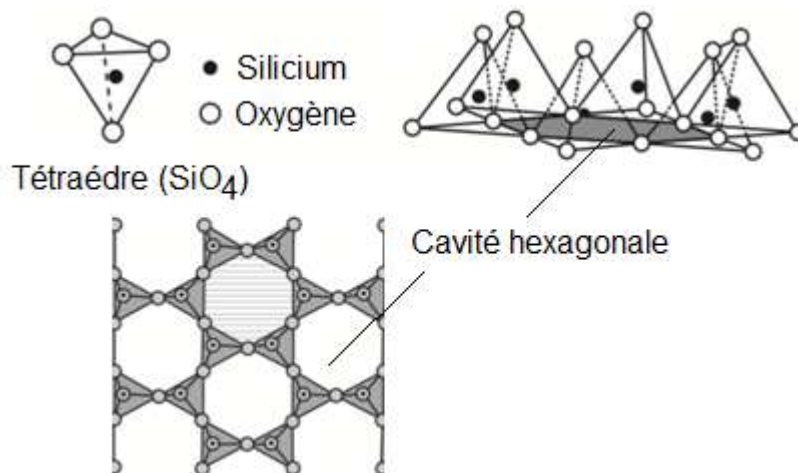


Figure 2: Représentation de la couche tétraédrique (Caillere *et al.*, 1982).

- Une couche octaédrique (Figure 3) est composée majoritairement de cations Al³⁺ ou Mg²⁺, dont les octaèdres de coordination partagent uniquement des arêtes

entre eux. (Eslinger and Peaver, 1988). Chaque tétraèdre partage un coin avec la couche octaédrique. Les oxygènes de la couche octaédrique qui ne partagent pas une liaison avec les tétraèdres sont protonés (Berez, 2015).

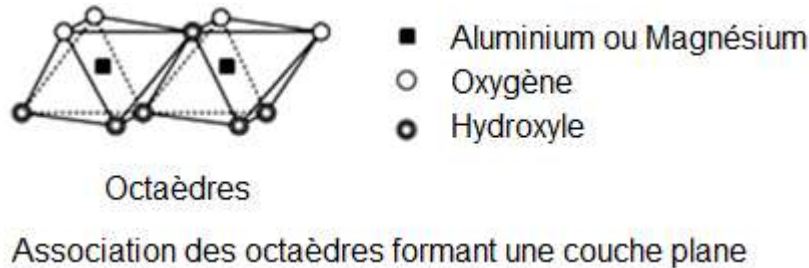


Figure 3: Représentation de la couche octaédrique (Caillere *et al.*, 1982).

La structure du feuillet est composée d'une ou deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique, séparées par des espaces interfoliaires qui peuvent être vides ou occupés par divers cations, l'ensemble feuillet-espace interfoliaire est appelé « unité structurale » (Caillere *et al.*, 1982; Bendeddouche, 2012).

I. 3. Classification des minéraux argileux

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes: (Jozja, 2003).

I. 3. a. Groupe des minéraux du type 1/1 (Te/Oc) ou minéraux à 7 Å (famille de kaolinite) : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. (Figure 4). Il est qualifié de Te/Oc ou de type 1/1. Son épaisseur est d'environ 7 Å (Bentaiba, 2008; Charradi, 2010).

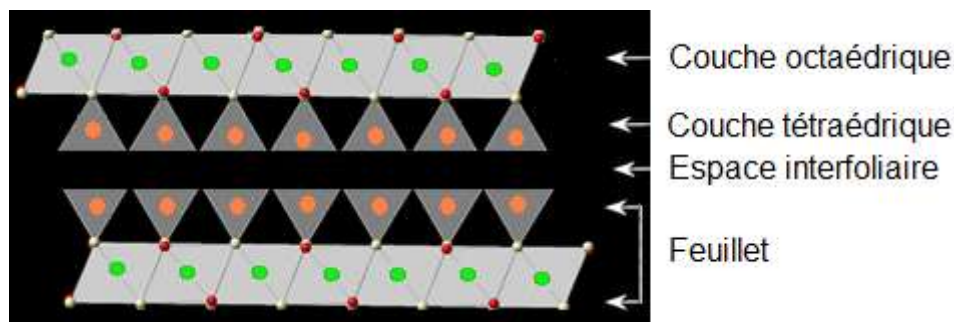


Figure 4: Représentation cristallographique des minéraux argileux Te/Oc (AgroLeague, 2022).

I. 3. b. Groupe des minéraux du type 2/1 (Te/Oc/Te) ou minéraux à 10 Å (famille de la smectite, de la vermiculite et de l'illite) : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique (Figure 5). Son épaisseur est d'environ 10 Å (Bentaiba, 2008; Charradi, 2010).

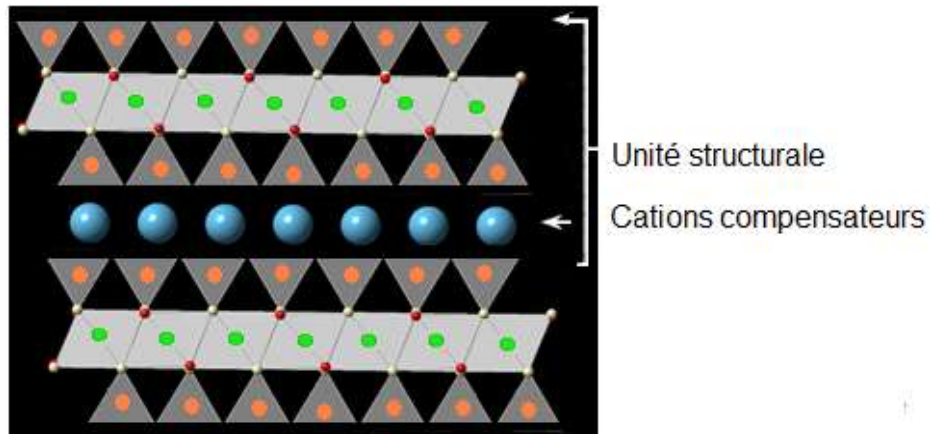


Figure 5: Représentation de la structure du feuillet d'argile Te/Oc/Te (AgroLeague, 2022).

I. 3. c. Groupe des minéraux du type 2/1/1 (Te/Oc/Te/Oc) ou minéraux à 14 Å (famille du chlorite) : Le feuillet est constitué par l'alternance de feuillets Te/Oc/Te et de couches octaédriques interfoliaires (Figure 6). Son épaisseur est d'environ 14 Å (Lenole, 2003).

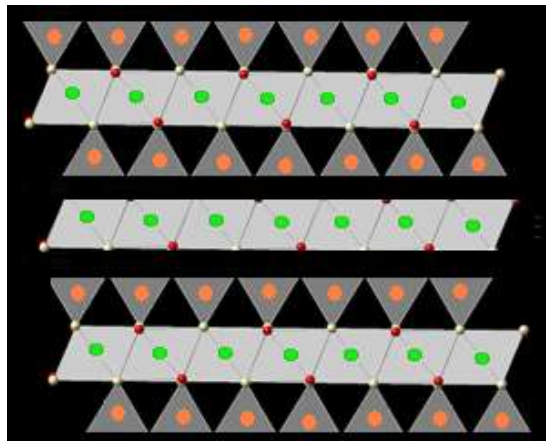


Figure 6: Représentation de la structure du feuillet (Te/Oc/Te/Oc) (AgroLeague, 2022).

I. 4. Les substitutions isomorphiques

Elles correspondent au remplacement d'un cation du réseau par un cation de charge inférieure, égale ou supérieure. Deux types de substitutions peuvent se

produire (Fripiat *et al.*, 1971; Caillère *et al.*, 1982; Tessier, 1984; Schroth and Sposito, 1997):

- Des substitutions dans la couche tétraédrique, Si^{4+} peut être remplacé par Al^{3+} ou Fe^{3+} ;
- Des substitutions dans la couche octaédrique, Al^{3+} peut être remplacé par Mg^{2+} ou Fe^{2+} dans les minéraux dioctaédriques, Mg^{2+} peut être remplacé par Li^+ , Fe^{2+} ou Fe^{3+} dans les minéraux trioctaédriques.

Le cas le plus fréquent est celui du remplacement d'un ion métallique de charge (n) par un ion métallique de charge (n-1) ce qui crée un déficit de charge positive. Il n'est généralement pas possible, pour des raisons stériques, d'introduire d'autres cations dans la structure. Les cations compensateurs sont donc localisés entre les feuillets à proximité des défauts de charge. Dans le cas des minéraux argileux, ces cations sont peu liés au réseau des oxygènes de surface et peuvent s'hydrater en provoquant une augmentation de la distance entre deux feuillets (Caillère *et al.*, 1982). Ils sont généralement facilement échangeables contre d'autres cations. Leur proportion pondérale permet de définir la capacité d'échange de l'argile (Fripiat *et al.*, 1971).

I. 5. Les smectites

Des travaux antérieurs sur des échantillons prélevés du même gisement que celui de notre échantillon naturel, ont montré que la plus grande proportion du minéral brut après traitement est constituée de bentonite (Belhanafi *et al.*, 2020), l'argile bentonite en particulier caractérise un complexe d'argiles composé en majorité de smectites (>70%). C'est pourquoi nous décrivons plus particulièrement cette famille d'argile. Le mot "smectite" dérive du mot grec "Smectos" qui signifiait le savon dans l'antiquité grecque (Belbachir, 2018). Ce sont des phyllosilicates constitués de deux couches tétraédriques séparées par une couche octaédrique. L'épaisseur totale du feuillet et de l'épaisseur interfeuillet associé est d'environ 14 Å. Cette famille d'argile regroupe les montmorillonites, les saponites, les nontronites, les beidellites,... (Moore et Reynolds, 1989) (Tableau 1). Ces différentes argiles sont connues pour leur capacité à piéger les molécules d'eau. Elles sont appelées argiles gonflantes car sous l'action de l'eau, elles peuvent augmenter leur volume jusqu'à 30%. En piégeant l'eau et fixant aussi des cations permettant les échanges par adsorption. (Prost, 1975).

Notions sur les argiles

Tableau 1: Classification des smectites (Abdellahi, 2010; Mohammedi, 2017).

Groupe d'argile	Nombre de feuillets	Espèces minérales	Structure Te : couche tétraédrique Oc : couche octaédrique + Espace interfoliaire
Smectite	2 / 1	Montmorillonite $(Si_8)(Al_{4-y}Mg_y)O_{20}(OH)_4, M_y^+$	<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div style="margin-bottom: 10px;">Te-Oc-Te</div> <div style="margin-bottom: 10px;">↑</div> <div style="margin-bottom: 10px;">Cations, nH₂O</div> <div style="margin-bottom: 10px;">↑</div> <div>Te-Oc-Te</div> </div>
		Beidellite $(Si_{8-x}Al_x)Al_4O_{20}(OH)_4, M_x^+$	
		Hectorite $(Si_8)(Mg_{6-y}Li_y)O_{20}(OH)_4, M_y^+$	
		Saponite $(Si_{8-x}Al_x)(Mg_6)O_{20}(OH)_4, M_x^+$	
		Nontronite $(Si_{8-x}Fe_x)(Al_{4-y}Fe_y)O_{20}(OH)_4, M_x^+$	

Les smectites portent une charge négative à la surface, neutralisée par des cations dits compensateurs, la principale origine de cette charge de surface provient de substitutions isomorphiques résultant du remplacement des cations métalliques du réseau par des cations de la même taille mais de charge inférieure (la plus fréquente est la substitution d'Al³⁺ par Mg²⁺). Ces charges entre les feuillets sont responsables à 80% de la capacité d'échange cationique (CEC). (Calvet, 1973). Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée qui varie de 80 et 140 milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (Viallis-Terrisse, 2000; Hernot, 2016) (Tableau 2).

I. 6. Principales propriétés physico-chimiques des smectites

I. 6. a. Propriétés d'échange cationique

Les argiles ont la propriété de fixer de façon réversible (échangeable) des cations contenus dans les solutions environnantes, est une caractéristique très importante, elle est définie comme la quantité de cations monovalents et divalents susceptibles d'être substitués par des cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argiles. Elle est conventionnellement exprimée

Notions sur les argiles

en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100g). (Bich, 2005; Azzouz, 2006). La mesure de la CEC se fait généralement en introduisant l'argile dans une solution contenant un excès de cations, puis une analyse élémentaire permet de quantifier le nombre de cations échangés entre l'argile et la solution. Cette mesure se fait en général avec les ions Ba^{2+} ou NH_4^+ (Bich, 2005 ; Moussaoui, 2012).

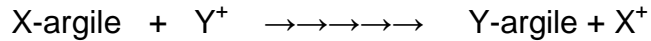


Tableau 2: Surface spécifique et CEC des smectites (Hernot, 2016).

	Surface interne (m ² /g)	Surface externe (m ² /g)	Surface totale (m ² /g)	CEC (meq/100g)
Smectites	600 - 700	80	700 - 800	80 - 140

I. 6. b. Aptitude au gonflement

Généralement, toutes les argiles possèdent une capacité de rétention des molécules d'eau plus au moins importantes. Mais seulement quelques unes sont capables d'incorporer des quantités appréciables de molécules d'eau dans leur espace interfoliaire (Bentahar, 2016). L'espace interfoliaire des argiles est occupé par des cations qui compensent le déficit de charge des feuillets d'argile. Lorsque le matériau est hydraté, ces cations ont la capacité de s'entourer de molécules d'eau. (Baziz, 2010). Cette hydratation conduit à une augmentation du volume du matériau (Bentahar, 2016). 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 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 (Derafa, 2014). La propriété de gonflement a un lien direct avec la CEC. Le gonflement passe tout d'abord par la présence des cations compensateurs, donc une valeur de CEC non nulle. Une valeur de CEC relativement importante se traduit par une forte force d'attraction électrostatique qui limite le gonflement. C'est pour cette raison que les smectites,

ayant une CEC modérée, sont les argiles possédant les meilleures propriétés de gonflement (Khenifi, 2010; Belbachir, 2018) (Figure 7).

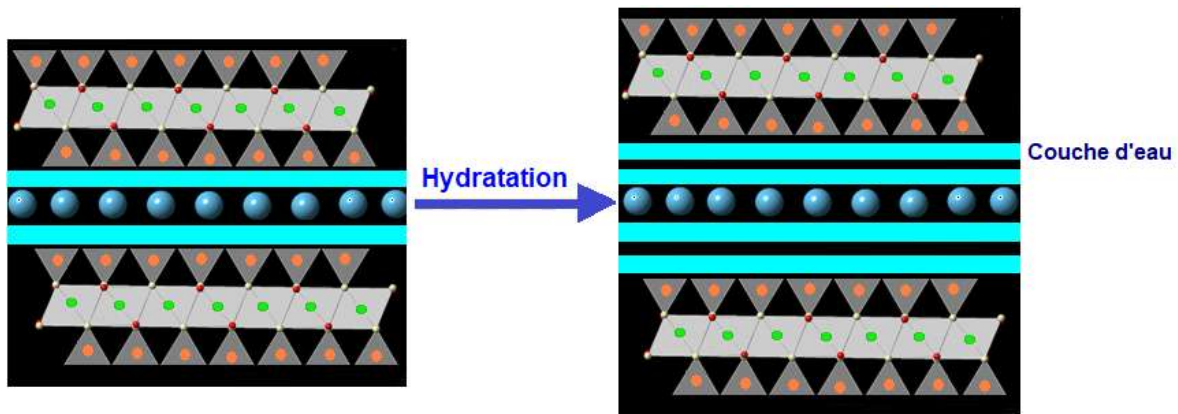


Figure 7: Gonflement d'une smectite (AgroLeague, 2022).

I. 7. Références bibliographiques

Abdellahi E.L.Y. (2010) Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates : Application au traitement des eaux. Thèse de Doctorat, Université de Limoges.

Abdelouahab C., Aït Amar H., Obretenov T.Z., Gaid A. (1988). Caractéristiques physico-chimiques et structurales de quelques argiles bentonitiques du Nord-Ouest Algérien. *Analisis*, **16**, 292-299.

AgroLeague. (2022) La composition et la formation des argiles minéralogiques. <https://www.agro-league.com/blog/la-composition-et-la-formation-des-argiles-mineralogiques> (Consulté le 08/06/2023).

Amirouche L. (2011) Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes. Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou.

Azzouz F. (2006) Contribution à l'étude de la stabilisation chimique de quelques argiles gonflantes de la région de Tlemcen. Mémoire de Magister, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen.

Baziz M. (2010) Synthèse et caractérisation de nanocomposites polyaniline-sépiolite. Mémoire de Magister, Université Mohammed Boudiaf, Oran.

- Belbachir L. (2018) Modification de la Bentonite de Maghnia et Applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds. Thèse de Doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen.
- Belamri Z. (2008) Elaboration et caractérisation des matériaux polycristallins à base de Kaolin DD et KT2. Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine.
- Belhanafi H., Bakhti A., Benderdouche N. (2020) study of interactions between rhodamine b and a beidellite-rich clay fraction. *Clay Minerals*, **55**, 194-202.
- Berez A. (2015) Dépollution par l'argile naturelle d'effluents teinturiers- Etude expérimentale et modélisation du processus d'adsorption/désorption en réacteur fermé et en colonne de percolation. Thèse doctorat, Université de Strasbourg.
- Bendeddouche C.K. (2012) Nouvelles approches synthétiques utilisant l'argile de Maghnia et l'activation micro-ondes: application à l'obtention de Cyclopropanes, d'Oxazoles et de Furanes. Thèse de Doctorat, Université d'Oran.
- Bentaiba F. (2008) Optimisation des paramètres opératoires dans l'oxydation photo catalytique de certains colorants synthétique dans l'eau. Mémoire de Magister, Université Saad Dahlede Blida.
- Bentahar Y. (2016) Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Thèse de Doctorat, Université de Nice.
- Bich C. (2005) Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin: Evolution de la structure de cristallographique et activité pouzzolanique. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon.
- Bouras O. (2003) Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- Brindley G.W. (1966) Discussion and recommandations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates. *Clay and Clay Minerals*, **14**,27-34.
- Caillère S., Hénin S. (1959) La classification des argiles, XXème congrès Géol. Internat., Mexico, pp. 1-8.
- Caillères S., Henin S., Rautureau M. (1982) Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature Tom 1, 189, Edition Masson et INRA, Paris.

- Calvet R. (1973) Hydratation de la montmorillnite et diffusion des cations compensateurs. I. Saturation par des cations monovalents, *Annales Agronomiques*, **24**, 77-133.
- Charradi K. (2010) Contribution des argiles ferrifères à l'élaboration de biocapteurs ampérométriques : Etude de l'interaction de l'hémoglobine avec des argiles et des hydroxydes doubles lamellaires. Thèse de doctorat, Université de Grenoble.
- Chavanne P. (2011) 200 remèdes à l'argile, éditions First, dépôt légal : aout 2011, ISBN : 978-2-7540-3136-3.
- Chretien, M. (2010) Compréhension des mécanismes de retrait-gonflement des sols argileux : approche sur site expérimental et analyse de sinistres sur constructions individuelles. Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1.
- Derafa G. (2014) Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée: Application à l'adsorption des colorants cationiques. Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas, Setif.
- Djebbar M. (2014) Argile de Maghnia : Purification et adsorption de polluants. Thèse de Doctorat, Université d'Oran.
- Duchaufour P. (1997) L'abrégé de pédologie, Sol, Végétation, Environnement. Edition Masson, Paris.
- Eslinger E., Peaver, D. (1988) Bentonite minerals for petroleum geologists and engineers. SEPM Short Course No 22, Society of Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA.
- Fripiat J.J., Chaussidon J., Jelli, A. (1971) Chimie-physique des phénomènes de surface. Applications aux oxydes et aux silicates. Edition Masson, Paris.
- Holtzapffef T. (1985) Les minéraux argileux: préparation, analyse diffractométrique et détermination, Edition Société Géologique du Nord.
- Hernot F. (2016) L'argile, son utilisation à l'officine. Thèse de doctorat, Université d'Angers.
- Jozja N. (2003) Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité. Thèse de doctorat, Université d'Orléans.
- Khenifi A. (2010) Elaboration de matériaux à base d'argiles, caractérisation, et application à l'élimination des polluants organiques. Thèse de Doctorat, Université Mohamed Boudiaf, Oran.

- Lenole V. (2003) Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable: oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants. Thèse de Doctorat, Université de Limoge, France.
- Leveque D. (1984) Géologie appliquée au Génie Civil, au Génie Nucléaire et à l'Environnement. *Edition Technique et Documentation*, Lavoisier, Paris.
- Luckham P. F., Rossi S. (1999) Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, **82**, 43-92.
- Mohammedi F. (2017) Adsorption des poly organiques en solution aqueuse par des argiles naturelles de la région de Tlemcen. Thèse de doctorat, Université Abou Bekr belkaid, Tlemcen.
- Moore D.M., Reynolds, R. C. (1989) X-ray diffraction and the Identification and analysis of clay minerals. Vol. 378. Oxford: Oxford university press.
- Moussaoui Z. (2012) Intercalation de dendrimères à travers la bentonite sodique. Mémoire de Magister, Université Abou Bekr belkaid, Tlemcen.
- Prost R. (1975) Etude de l'hydratation des argiles: interactions eau-mineral et mecanisme de la retention de l'eau. II. Etude d'une smectite (hectorite). *Annales agronomiques*, **26**, 463-535.
- Rapport-Bental-ENOF, (2010) Etude technique et économique des gisements de bentonite de M'Zila (Mostaganem) et de Hammam Boughrara (Tlemcen). Usines de traitement des bentonites M'Zila et Hammam Boughrara, essais de traitement du minerai.
- Schroth B. K., Sposito G. (1997) Surface charge properties of kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, **45**, 85–91.
- Tessier D. (1984) Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux: Hydratation, gonflement et saturation au cours de la dessiccation et de la réhumectation, *Edition Technique et Documentation*, Lavoisier, Paris.
- Viallis-Terrisse H. (2000) Interaction des silicates de calcium hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne.

Chapitre II

Généralités sur les colorants

Chapitre II : Généralités sur les colorants

II. 1. Introduction

Les colorants sont des composés généralement organiques, naturels ou synthétiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués (Needles, 1986; Sen, 2005). Des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo. En 1856 William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyl toluidine pour soigner la malaria, a découvert la première matière colorante synthétique. Il l'appela "mauve", c'est l'aniline qui est un colorant basique (Bendjelloul, 2017). Les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels (Welham, 2000)

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large des composés chimiques organiques rencontrés dans notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonne/an, dont 140 000 sont rejetés dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de fabrication (Barka, 2008).

II. 2. Les colorants synthétiques

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable (Bendjelloul, 2017). Toute substance colorée n'est pas un colorant : en effet en plus de sa coloration, un colorant doit être capable de se fixer à un substrat (Smahi, 2017). Il est caractérisé par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans spectre visible (380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores (Needles, 1986). La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense (Barka, 2008). En général, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques (Guivarch, 2004).

Généralités sur les colorants

Tableau 3: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante (Calvet, 2003).

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-N=O ou =N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₂)
Carbonyl (-CH=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-CH=CH ₂)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Theo (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques (Batzias and Sidiras, 2007). Les colorants rejetés par les industries textiles et les officines de nettoyage des vêtements, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. (Ramade, 2000). Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement (Ghosh and Bhattacharyya, 2002). Ils nécessitent des techniques efficaces pour les éliminer. Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre (Ghosh and Bhattacharyya, 2002; Roulia and Vassiliadis, 2005; Barka, 2008; Rafatullaha *et al.*, 2010; Sayeh *et al.*, 2017; Belhanafi *et al.*, 2020).

II. 3. Classification des colorants

Les colorants synthétique sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.) (Needles, 1986; Sen, 2005; Chebli, 2012; Saidi, 2013; Bendjelloul, 2017).

Généralités sur les colorants

II. 3. a. Selon la structure chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule. (Chebli, 2012; Benamraoui, 2014).

- 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) (Figure 8). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo (Hammami, 2008).

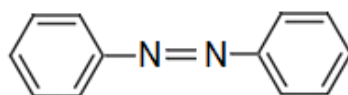


Figure 8: Structure d'Azoïque (Nait, 2014).

- Les colorants anthraquinoniques

Leurs chromophores sont des groupes carbonyles $>C=O$. En particulier, le rouge d'alizarine est obtenu par remplacement de deux atomes d'hydrogène -H par deux groupements hydroxyles -OH. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino (Guivacrch, 2004) (Figure 9).

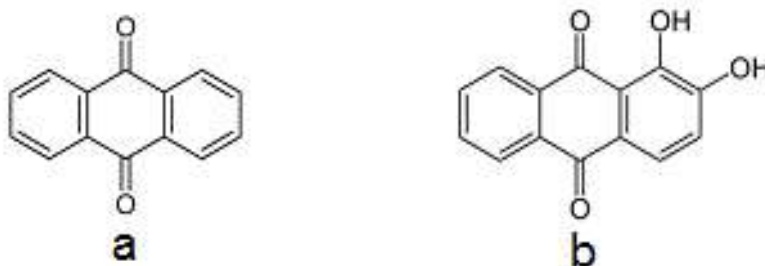


Figure 9: Structure d'anthraquinone (a) et d'alizarine (b) (Bouazza, 2012).

- Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques (Figure 10). Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont

Généralités sur les colorants

conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille (Barka, 2008)

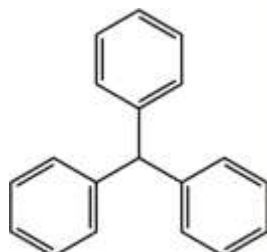


Figure 10: Structure de triphénylméthane (Nait, 2014).

- Les colorants xanthènes

Ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine (Figure 11). Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et impression (Gupta *et al.*, 2004 ; Belhanafi *et al.*, 2020).

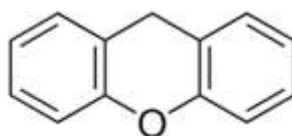


Figure 11: La molécule xanthène (Bouazza, 2012).

- Les colorants indigoïdes

Leur principe actif est l'indole (composé bi cyclique azoté) (Figure 12) que l'on trouve dans certains escargots de mer et la plante indigo. Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues élénié, soufré et oxygéné du bleu indigo, provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise (Guivacrch, 2004).

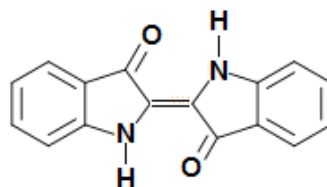


Figure 12: Structure d'indigoïde (Zahaf, 2017).

- Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés possèdent une structure simple caractérisée par la présence d'un groupement nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) (Figure 13). Ces composés nitrés sont à la base des colorants anioniques dispersés ou à des pigments dans des nuances limitées au jaune et au brun. Ces colorants sont moins répandus et présentent un faible intérêt industriel. (Bentahar, 2016).

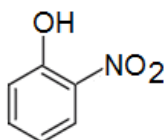


Figure 13: Structure de colorant nitrosé (Bentahar, 2016).

- Les colorants phtalocyanines

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.). (Belbachir, 2018) (Figure 14).

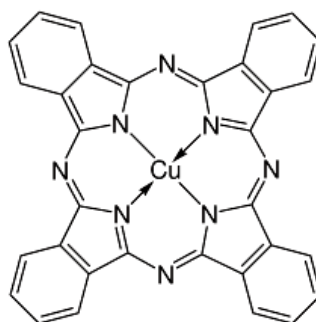


Figure 14: Structure de phtalocyanine (Bentahar, 2016).

II. 3. b. Selon le domaine d'application

Appelé aussi classification tinctoriale, elle permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant et donc ses domaines d'utilisations et ses

Généralités sur les colorants

propriétés. Ainsi il est renseigné sur sa solubilité, son affinité pour tel fibres ou matériaux et la nature de sa fixation (Larbi, 2008). Dans ce cas en se basant sur le groupe auxochrome (Saidi, 2013). Les auxochromes sont des groupements ionisables de types NH_2 , OH , COOH , SO_3H . Ils permettent d'assurer la solubilité dans l'eau, mais surtout de créer une liaison plus ou moins solide entre le colorant et le substrat. Ils définissent donc la classe tinctoriale: la présence de groupes aminés caractérise un colorant basique; celle des groupes sulfoniques caractérise les colorants acides (même en présence de groupes aminés).

- Les colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant (Figure 15) et les groupements amino des fibres textiles (Kabouri, 2016).

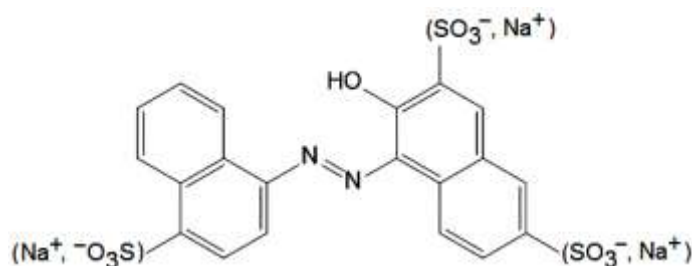


Figure 15: Structure d'un colorant acide.

- Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes (Dussart *et al.*, 1991).

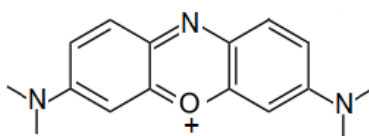


Figure 16: Structure du colorant bleu de Capri (Gomez, 2019).

Généralités sur les colorants

- Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leuco-dérivés par réduction alcaline (Figure 17). La teinture se termine par la réoxydation in situ 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 les tissus utilisés notamment pour la confection des blue-jeans (Chawki, 2014).

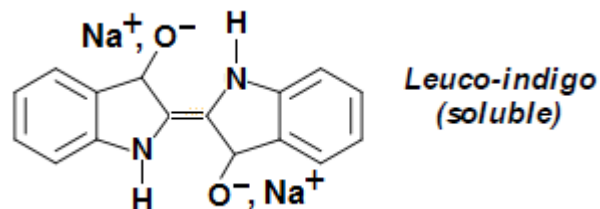


Figure 17: Structure d'un colorant de cuve (Nait, 2014)

- Les colorants à mordant

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile (Kabouri, 2016). Ils sont solubles et qui nécessitent un traitement de mordantage pour pouvoir être fixés sur les fibres textiles par l'intermédiaire d'oxydes des métaux cités précédemment. Il a été constaté que le Cr est le métal le plus utilisé et que pour ces raisons on les appelle aussi « colorants chromatables ». Ils forment aussi des complexes avec les ions métalliques (Mouaziz, 2012).

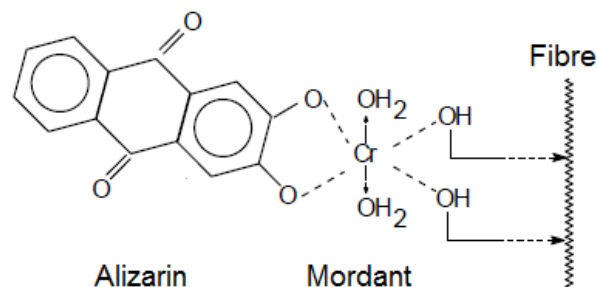


Figure 18: Exemple d'un colorant à mordant (Kabouri, 2016).

- Les colorants directs (ou substantifs)

Montrent une forte attraction pour les fibres cellulosiques et sont solubles dans l'eau. Cette attraction est due à leur forme linéaire et à la coplanarité des

Généralités sur les colorants

noyaux aromatiques. Aussi, Ils permettent d'obtenir une grande variété de coloris et sont d'une application facile. Ils présentent néanmoins une faible solidité au mouillé (Amourache, 2019).

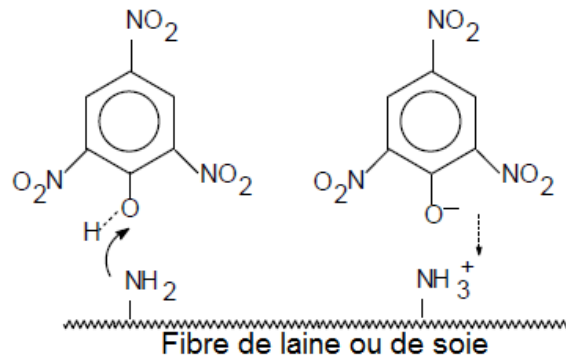


Figure 19 : Structure d'un colorant direct (Zahaf, 2017).

- Les colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres (Figure 20). Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides (Salleh et al, 2011; Bentahar, 2016).

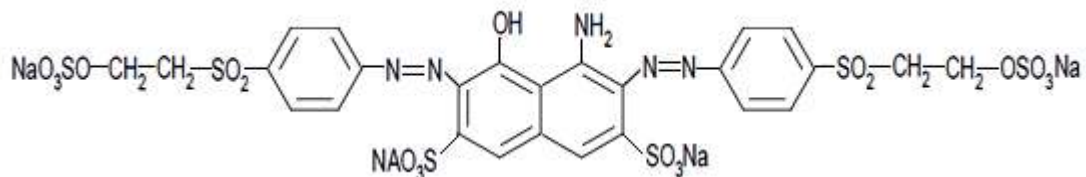


Figure 20: Structure d'un colorant réactif (Bentahar, 2016).

- Les colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en

mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer (Mir, 2002; Benhabiles, 2009).

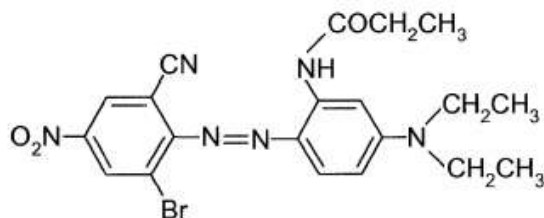


Figure 21: Exemple d'un colorant dispersé (Type monoazo) (Mir, 2002).

II. 4. Toxicité des colorants de synthèse

Les industries textiles sont en général de grosses consommatrices d'eau et de réactifs chimiques dont les colorants synthétiques. Une partie non négligeable (10 à 15 %) de ces derniers se retrouve dans les eaux de rejet (Ben Mensour *et al.*, 2011). Or ces substances toxiques sont réfractaires aux procédés de traitement habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation (Lefustec, 1979). La toxicité des différents types de colorants a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires. Ces études ont montré que l'effet toxique des colorants est en fait dû à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sels de baryum et de plomb (Errais, 2011). Ces substances attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer. Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues (Hammami, 2008; Ben Mensour *et al.*, 2011 ; Errais, 2011). Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides (Lefustec, 1979; Ben Mensour *et al.*, 2011; Errais, 2011). Par ailleurs, il a été prouvé, chez les humains que certains colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques (Hammami, 2008). Aussi, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de

Généralités sur les colorants

l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques (Ben Mensour *et al.*, 2011; Errais, 2011).

II. 4. a. Les effets des colorants sur l'environnement

La plupart des colorants de l'industrie textile sont conçus pour être récalcitrants aux conditions environnementales telles que la lumière, la température, l'attaque microbienne ainsi que les agents oxydants (Pagga et Taeger 1994 ; Ncibi *et al.*, 2008). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels (Hammami, 2008). Le rejet des eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire (Anliker *et al.*, 1988).

II. 4. b. Les dangers évidents

- 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 (Anliker *et al.*, 1987 ; Robinson *et al.*, 2002).

- 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. Manahan estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau (Manahan, 1994).

- 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. Des auteurs ont évalué qu'une coloration pouvait être

Généralités sur les colorants

perçue par l'œil humain à partir de 5×10^{-6} g/L (Willmott *et al.*, 1998). Ces colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes (Robinson *et al.*, 2002).

II. 4. c. Les dangers à long terme

- La persistance

Les colorants organiques synthétiques sont des composés complexes et les plus difficiles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est due principalement à leur stabilité et leur réactivité chimique (Robinson *et al.*, 2002 ; Golka *et al.*, 2004).

- Bioaccumulation

Les colorants, en général, sont considérés comme essentiellement non biodégradables dans des conditions aérobies. Après dispersion, ils se répandent dans le système aquatique principalement par la dispersion de fines particules en suspension. Ces polluants finissent par s'accumuler dans les couches aérobies des sédiments de surface où ils persistent. Anliker *et al.*, 1987 présentent des valeurs expérimentales sur la bioaccumulation dans les poissons pour 18 colorants monoazoïques.

- Cancer

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation: amine cancérigène pour les azoïques d'après Brown and Laboureur (1983) et leuco-dérivé pour les triphénylméthanes selon Culp *et al.* (2000).

- Sous produits de chloration (SPD)

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPD sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme (Hamsas, 2008).

II. 5. Références bibliographiques

Amourache M. (2019) Etude de l'élimination du bleu de méthylène et de composés organiques toxiques à partir de solutions aqueuses par un biosorbant non conventionnel, *Claviceps purpurea* hébergé par *Elytrigia repens* L: Implications sur la dépollution de l'eau et cas d'études. Thèse de doctorat, Université de Guelma.

Anliker R., Moser P. (1987) The limits of bioaccumulation of organic pigments in fish: their relation to the partition coefficient and the solubility in water and octanol. *Ecotoxicology Environmental Safety*, **13**, 43-52.

Barka N. (2008) Elimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO₂ supporté. Thèse de Doctorat, Université Ibn Zohr, Agadir.

Batzias F.A., Sidiras D.K. (2007) Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Bioresource Technology*, **98**, 1208-1217.

Belbachir L. (2018) Modification de la Bentonite de Maghnia et Applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds. Thèse de Doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen.

Belhanafi H., Bakhti A., Benderdouche N. (2020) study of interactions between rhodamine b and a beidellite-rich clay fraction. *Clay Minerals*, **55**, 194-202.

Benamraoui F. (2014) Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Diplôme de Magister, Université Ferhat Abbas, Sétif.

Bendjelloul M. (2017) Conception d'adsorbants à propriétés de surface modulables par des procédés de modifications chimiques pour l'élimination de colorants acides en solutions aqueuses. Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem.

Bendou S. (2009) Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture. Mémoire de Magister, Université M'hamed Bougara, Boumerdes.

Benhabiles S. (2009) Elaboration et caractérisation d'un charbon actif à base de résidu du café: Application à l'étude de l'adsorption des colorants en solution aqueuse. Mémoire de Magister, Université Abderrahmane Mira, Bejaia.

- Ben Mansour H., Boughzala O., Dridi D., Barillier D., Chekir-Ghedira L., Mosrati, R. (2011) Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. *Journal of Water Science*, **24**, 209-238.
- Bentahar Y. (2016) Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: Application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Thèse de Doctorat, Université de Nice.
- Bouazza F. (2012) Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées. Mémoire Magister, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen.
- Brown D., Laboureur P. (1983) The Aerobic Biodegradability of Primary Aromatic Amines. *Chemosphere*, **12**, 405-414.
- Calvet, R. (2003) Le sol, phénomènes physiques et chimiques: Applications agronomiques et environnementales. Edition France Agricole/Dunod.
- Cenens J., Schoonheydt R.A. (1988) Visible spectroscopy of methylene blue on Hectorite, Laponite b, and Barasym in aqueous suspension. *Clays and Clay Minerals*, **36**, 214-224.
- Chawki D. (2014) Experimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles. Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra.
- Chebli D. (2012) Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. Thèse de Doctorat, Université Farhat Abbas, Sétif.
- Culp S.J., Warbritton A.R., Smith B.A., Li E.E., Beland F.A. (2000) DNA adduct measurements, cell proliferation and tumor mutation induction in relation to tumor formation in B6C3F1 mice fed coal tar or benzo[a]pyrene. *Carcinogenesis*, **21**, 1433-1440.
- Danel V., Barriot P. (1999) Intoxications aiguës en réanimation. 2ème édition, Edition Arnette.
- Dussart O., Marmier-Dussoubs D., Serpaud B. (1991) Elimination de colorants industriels sur tourbe, celluloses greffées, sciure et charbon de bois. *Tribune de l'eau*, **44**, 15-22.
- Errais E. (2011) Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg.

Généralités sur les colorants

- Ghosh D., Bhattacharyya K.G. (2002) Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied Clay Science*, 20, 295-300.
- Golka K., Kopps S., Myslak Z.W. (2004) Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavailability. *Toxicology Letters*, **151**, 203-210.
- Gomez G. (2019) Abecedaire de chimie organique.
<https://tice.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/ORGANIQUE.htm> [Consulté le 13 / 10 / 2020].
- Guivarch E.Z. (2004) Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancé « Electro-Fenton »: Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de Doctorat, Université de Université de Marne la Vallée.
- Gupta V.K., Mittal A., Krishnan L., Gajbe V. (2004) Adsorption kinetics and column operations for the removal and recovery of malachite green from wastewater using bottom ash. *Separation and Purification Technology*, **40**, 87-96.
- Hammami S. (2008) Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat, Université de Marne la Vallée.
- Hamsas S. (2008) Contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur des grignons d'olives valorisés. Mémoire de Magister, Université de Boumerdès.
- Kabouri H. (2016) Etude de l'élimination d'un colorant cationique sur une argile provenant du gisement de M'Zila (Mostaganem). Mémoire de Master, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem.
- Larbi F. (2008) Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles. Mémoire de Magister, Université d'Oran.
- Lefustec, M. (1979) Technologie des matières et industries textiles. Eyrolles, Paris.
- Manahan S.E. (1994) Environmental Chemistry. 6th Edition, Boca Raton (USA): CRC Press.
- Mir Y. (2002) La fixation simultanée d'un mélange de deux colorants réactifs et dispersés sur un tissu de coton/polyester par rayonnement infrarouge et air chaud. Mémoire de maîtrise ès sciences appliquées. Université de Sherbrooke, Québec.

Généralités sur les colorants

- Mouaziz S. (2012) Préparation et caractérisation des bentonites modifiées par des sels de bis-imidazolium: Application à l'adsorption du bleu Telon. Mémoire de Magister, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen.
- Nait M.N. (2014) Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. Mémoire de Magister, Université Mohamed-Cherif Messaadia, Souk-Ahras.
- Ncibi M.C., Mahjoub B., Seffen M. (2008) Adsorption de colorant metallifere par les fibres de *Posidonia oceanica*. (Use of *posidonia oceanica* fibers in textile dye). *Journal of Environmental Engineering and Science*, **7**, 645-650.
- Needles H.L. (1986) Textile fibers, dyes, finishes and processes. Park Ridge, N.J., U.S.A., Noyes Publications.
- Pagga U., Taegar K., (1994) Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge. *Water Research*, **28**, 1051-1057.
- Rafatullaha M., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A. (2010) Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review; *Journal of Hazardous Materials*, **177**, 70-80.
- Rager T., Geoffroy A., Hilfiker R., Storey J.M.D. (2012) The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **14**, 8074-8082.
- Ramade F. (2000) Dictionnaire encyclopédique des pollutions. Editions Librairie Eyrolles. Ediscience International, Paris.
- Robinson T., Chandran B., Nigam P. (2002) From an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncorb and barley husk. *Environment International*, **28**, 29-33.
- Roulia M., Vassiliadis A.A. (2005) Interactions between C.I. Basic Blue 41 and aluminosilicate sorbents. *Journal of Colloid and Interface Science*, **291**, 37-44.
- Saidi F.Z. (2013) Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée. Mémoire de Magister, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen.
- Salleh M., Mahmoud D.K., Ghani W.A.K., Idris A. (2011) Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*, **280**, 1-13.

- Sayah N., Bakhti A., Fagel N. (2017). Étude de l'adsorption du rouge de chlorophénol sur une hydrotalcite calcinée. *Revue des sciences de l'eau*, **30**, 103-112.
- Sen D. (2005) Reference book on chemical engineering. Edition New Age International (P) Ltd, Publishers, New Delhi.
- Smahi Z. (2017) Essais de valorisation d'un déchet cellulosique: Tiges de chardons dans l'élimination d'un colorant basique à partir de solutions aqueuses synthétiques. Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen.
- Uddin M.T., Islam M.A., Mahmud S., Rukanuzzaman M. (2009) Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials*, **164**, 53-60.
- Welham A. (2000) The theory of dyeing (and the secret of life). *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, **116**, 140-143.
- Willmott N., Guthrie J., Nelson G. (1998) The biotechnology approach to color removal from textile effluent. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, **114**, 38-41.
- Zahaf F. (2017) Etude Structurale des argiles modifiées appliquées à l'adsorption des polluants. Thèse de Doctorat, Université Mustapha Stambouli, Mascara.

Partie expérimentale

Chapitre III

Caractérisation de l'argile naturelle

Chapitre III : Caractérisation de la bentonite de M'Zila

III. 1. Nature et origine de la bentonite de M'Zila

L'argile naturelle utilisée (connue sous le nom de bentonite) a été extraite du gisement de M'Zila. Ce dernier est situé à environ 40 km au Nord Est de la ville de Mostaganem, Chef-lieu de wilaya, et à environ 10 km à l'Est du chemin goudronné reliant la commune de Sour à la Daïra de Sidi Ali à l'Est du village El Hchachta Amour (Bachène, 2009; Belaid and Bengana 2020). Ses réserves géologiques s'élèvent à 1 244 962 tonnes (Belaid and Bengana 2020). Le gisement est exploité actuellement par la société des bentonites d'Algérie (BENTAL) (Filiale de l'entreprise nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles (ENOF)) (Figure 22).

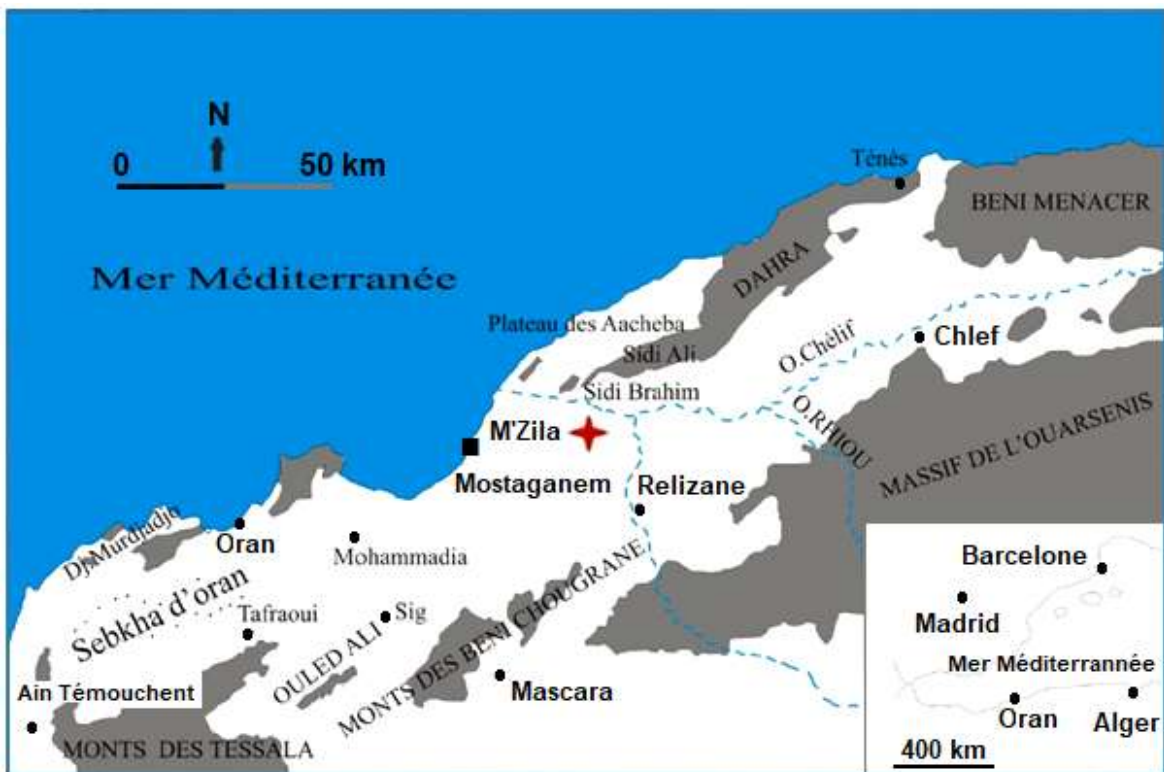


Figure 22: Localisation du gisement de M'Zila (Belaid and Bengana 2020). Considéré comme l'un des plus grands gisements de bentonite, le gisement de M'Zila a été découvert en 1945 et mise en production en 1947 (Belaid and Bengana 2020). Il comprend quatorze couches de bentonite qui sont discontinues. Elles sont subdivisées en parcelles (tranchées), ces parcelles sont étroites et excèdent les 20 mètres de profondeur (Bachène, 2009).

III. 2. Exploitation du gisement

L'exploitation du gisement se fait en trois étapes (Figure 23) :

- La première étape consiste à décaper les collines pour ôter le stérile afin de faciliter l'extraction de la bentonite. Un fossé de dérivation des eaux de pluie est creusé au préalable en amont du chantier de façon à garder à sec la zone de décapage et réduire la contamination du minerai par le stérile;
- Une fois que la mise à nue de la couche du minerai soit réalisé, le minerai brut est extrait à l'aide des pelles excavatrices;
- Enfin, le minerai extrait est chargé par des pelles chargeuses dans des camions qui le transportent directement à l'usine, situé au port de Mostaganem.



Figure 23: Exploitation du gisement: (a) mise à nue de la couche du minerai, (b) extraction du minerai et (c) son chargement (Belaid and Bengana 2020).

Caractérisation de la bentonite de M'Zila

L'unité de Mostaganem dont dispose l'ENOF produit de la bentonite pour trois principales applications industrielles, notamment comme liant dans les moules de fonderie, dans les boues de forage et comme matière de charge industrielle (Bachène, 2009).

III. 3. Analyses chimiques et minéralogiques de la bentonite de M'Zila

III. 3. a. Analyse chimique

L'analyse chimique des échantillons de bentonite prélevés du gisement de M'Zila a été réalisée par fluorescence X donnant des résultats de chaque constituant contenu dans le minéral brut à l'état humide.

Tableau 4 : Composition chimique moyenne de la bentonite brute de M'Zila: (a) déterminée par (Belhanafi *et al.*, 2020), (b) selon par Bumigeme (Rapport-Bental-ENOF, 2010), (c) donnée par (Belaid and Bengana 2020).

Eléments constituants (en %)	a	b	c
SiO ₂	54,47	55,83	59,45
Al ₂ O ₃	12,23	12,09	12,57
Fe ₂ O ₃	2,99	3,87	3,29
MgO	2,75	2,02	1,89
CaO	7,57	6,40	6,44
K ₂ O	1,63	-	-
Na ₂ O	1,13	1,15	1,77
MnO	0,06	-	-
TiO ₂	0,36	-	-
SO ₃	0,28	-	-
Cl	0,14	-	-

Nous constatons que la teneur en Si (silicium) et Ca (calcium) sont relativement élevées, ceci pourrait être dû à la présence des impuretés (phase non argileuse) telles que la silice libre (SiO₂) sous forme de quartz et de la calcite (CaCO₃).

Provenant d'un milieu naturel, le matériau renferme de ce fait des impuretés associées avec la fraction argileuse (fraction fine constituée par des particules de dimensions inférieures à $2\mu\text{m}$) (Chiu *et al.*, 1990; Bakhti *et al.*, 2001; Bakhti, 2005; Fripart, 2005; Menouer, 2017; Zaidi, 2019). Il ressort également des résultats consignés dans le Tableau 4 que le matériau tout-venant présente une teneur en fer et en magnésium relativement beaucoup moins importante que celles publiées pour les smectites-Fe (nontronites), smectites-Mg (saponites et hectorites) (% en Fe_2O_3 et $\text{MgO} > 20$) (Caillère *et al.*, 1982; Zaidi, 2019). Ces résultats rapprochent donc notre échantillon de bentonite d'une smectite de type beidellite ou montmorillonite.

III. 3. b. Analyse minéralogique

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode adaptée à l'identification de la composition minéralogique des assemblages argileux. On fait appel à cette analyse pour déterminer la nature des argiles, les impuretés et la distance interfoliaire. Les analyses par DRX a été effectuée sur poudres à l'aide d'un diffractomètre Siemens D-5000, (raie $\text{K}\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), 45 kV, 40 mA).

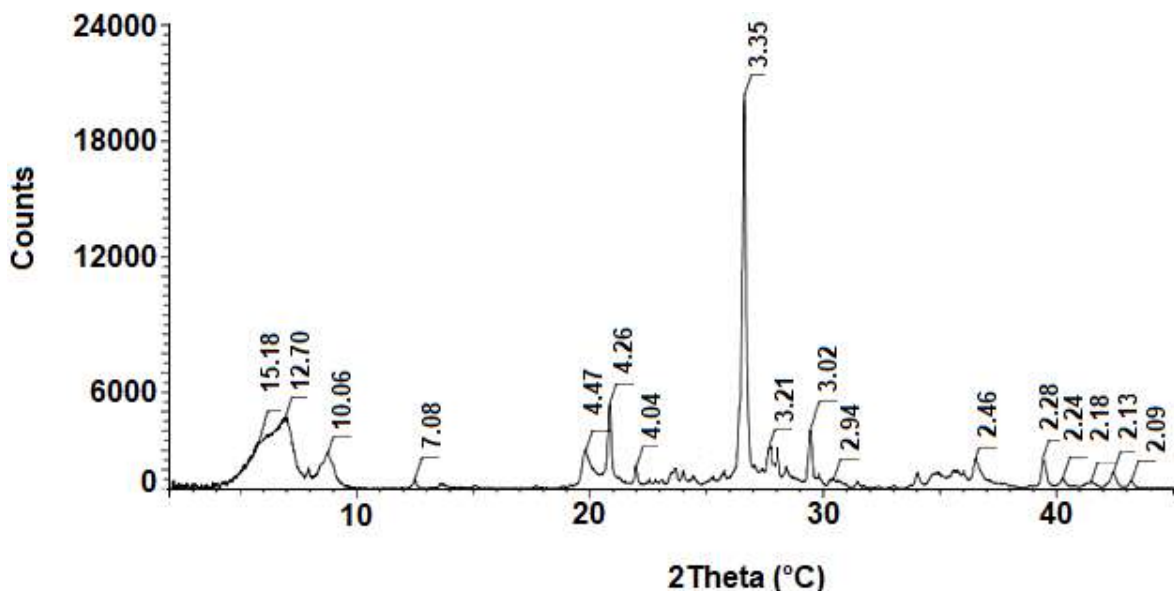


Figure 24: Diagramme de DRX, obtenu à partir de poudres désorientées de la bentonite naturelle du gisement de M'Zila.

Sur le diagramme de diffraction X de la bentonite naturelle du gisement M'Zila (Figure 24) présente deux raies caractéristiques d'une argile du type smectite bionique avec des distances basales d_{001} d'environ 15,18 et 12,70 \AA , saturée avec deux cations tels que Ca^{2+} et Na^+ dont la sphère d'hydratation contient une et

deux équivalents de couches d'eau dans les conditions usuelles d'humidité du laboratoire (Brown and Brindley, 1980; Holtzapffel, 1985; Çoban and Ece, 1999; Bouna *et al.*, 2012; Zaidi *et al.*, 2019). Les cations Ca^{2+} et Na^+ sont généralement fréquents sur les sites d'échange des smectites de gisement (Hubert *et al.*, 2009; Zaidi, 2019). Par ailleurs, les raies de la kaolinite à 7,08 et 3,52 Å et celles de l'illite à 10,06, et 3,35 Å apparaissent également (Caillère *et al.*, 1982; Kontoyannis and Vagenas, 2000; Flogeac *et al.*, 2005; Bouna *et al.*, 2012; Belhanafi *et al.*, 2020), avec une faible intensité (Figure 24). Des études antérieures portant sur les caractérisations minéralogiques de la fraction fine (< 2 µm) ont été effectuées par Belhanafi *et al.* (2019). Ces auteurs ont trouvé que la phase argileuse est majoritairement composée d'une smectite à caractère béidellitique et contient une proportion faible en kaolinite et en illite. Enfin, Le diagramme de rayons X de l'argile naturelle révèle la présence des pics caractéristiques d'autres phases cristallines non argileuses comme impuretés, qui se composent essentiellement de quartz, feldspath, de calcite et de dolomite (Hubert *et al.*, 2009; Bouna *et al.*, 2012; Khatem, 2017) (Tableau 5).

Tableau 5 : Les raies caractéristiques des impuretés.

Quartz		Dolomite		Calcite		Feldspath	
2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)
20,76	4,26	30,37	2,94	39,50	2,28	27.8	3,21
26,58	3,35	41,67	2,18			-	-

III. 4. Références bibliographiques

- Bachène M. (2009) Evaluation du calcul des réserves géologiques et exploitables couche par couche du gisement bentonitique de M'Zila (Mostaganem). Mémoire d'Ingénieur, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, Alger.
- Bakhti A., Derriche Z., Iddou A., Larid M. 2001, A study of the factors controlling the adsorption of Cr (III) on modified montmorillonites, *European Journal of Soil Sciences*, **52**, 683-692.
- Bakhti A. (2005) Elimination de polluants minéraux et organiques par des argiles modifiées. Thèse de doctorat, Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès.

- Belaid OA., Bengana MH. (2020) Caractérisation physico-chimique d'un Gisement de bentonite; exemple: Gisement de M'Zila « Hchachta » Nord Mostaganem. Mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.
- Belhanafi H., Bakhti A., Benderdouche N. (2020) study of interactions between rhodamine b and a beidellite-rich clay fraction. *Clay Minerals*, **55**, 194-202.
- Bouna L., Rhouta B., Daoudi L., Maury F., Amjoud M., Senocq F., Lafont MC., Jada A., Aït Aghzzaf A. (2012) Mineralogical and physico-chemical characterizations of ferruginous beidellite-rich clay from agadir basin (morocco). *Clays and Clay Minerals*, **60**, 278-290.
- Brown G., Brindley G.W. (1980) X-ray procedures for clay minerals identification. In: Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification (Brindley GW. and Brown G. editors). Monograph 5, Mineralogical Society, London.
- Caillère S., Henin S., Rautureau M. (1982) Minéralogie des Argiles. Masson, Paris, France.
- Chiu Y.C., Huang L.N., Uang C.M., Huang J.F. (1990) Determination of cation exchange capacity of clay minerals by potentiometric titration using divalent cation electrodes, *Colloids and Surfaces*, **46**, 327-337,
- Çoban F., Ece Ö.I. (1999) Fe³⁺-rich montmorillonite-beidellite series in Ayvacik bentonite deposit, Biga Peninsula, northwest Turkey. *Clays and Clay Minerals*, **47**, 165-173.
- Flogeac K., Guillon E., Aplincourt M., Marceau E., Stievano L., Beaunier P., Fripart Y.M. (2005) Characterization of soil particles by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), electron paramagnetic resonance (EPR) and transmission electron microscopy (TEM). *Agronomy for Sustainable Development*, **25**, 345-353.
- Holtzapffel T. (1985) Les minéraux argileux: préparation, analyse diffractométrique et détermination. *Société Géologique du Nord*, **12**, 15-43.
- Hubert F., Caner L., Meunier A., Lanson B. (2009) Advances in characterization of soil clay mineralogy using X-ray diffraction: From decomposition to profile fitting. *European Journal of Soil Sciences*, **60**, 1093-1105.
- Khatem R. (2017). Etude des propriétés adsorbantes des argiles modifiées vis à vis de polluants organiques. Cas des pesticides et des produits pharmaceutiques. Thèse de doctorat, Université Abdel Hamid Ibn Badis, Mostaganem.

Kontoyannis C.G., Vagenas N.V. (2000) Calcium carbonate phase analysis using XRD and FT-Raman spectroscopy. *Analyst*, **125**, 251–255.

Menouer Z. (2017) Elimination de deux colorants de l'industrie textile par une argile naturelle purifiée, Mémoire de Master, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem.

Rapport-Bental-ENOF, (2010) Etude technique et économique des gisements de bentonite de M'Zila (Mostaganem) et de Hammam Bouhrara (Tlemcen). Usines de traitement des bentonites M'Zila et Hammam Bouhrara, essais de traitement du minerai.

Zaidi H. (2019) Etude du mécanisme de fixation du potassium dans les sols: Application à une smectite bionique Na-Ca. Thèse de doctorat, Université Abdel Hamid Ibn Badis, Mostaganem.

Zaidi H., Bakhti A., Larid M. (2019) Evolution of the exchange properties of a K-beidellite submitted to alternate wetting and drying cycles. *Bulgarian Journal of Agricultural Science*, **25**, 236-242.

Chapitre IV

Etude de l'élimination du bleu de méthylène par la bentonite de M'Zila

Chapitre IV : Etude de l'élimination du bleu de méthylène par la bentonite de M'Zila

IV.1. Introduction

Les rejets de l'industrie textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine. Les différents colorants, en particulier, causent de sérieux problèmes en raison de la présence dans leurs molécules de noyaux aromatiques, de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité (Sanghi and Bhattacharya, 2003; Khatem, 2017; Yaseen and Scholz, 2019). La décoloration des effluents de l'industrie textile peut être assurée par les procédés membranaires (ultrafiltration, osmose inverse) et adsorption sur charbon actif qui sont révélés efficaces mais, dans la plupart des cas, très onéreux (Lambert *et al.*, 1997; Sayah *et al.*, 2017). Ainsi, de nombreux laboratoires de différents horizons s'intéressent à la recherche de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels de faibles coûts tels que les déchets de cendres volantes (Viraraghavant *et al.*, 1999), la tourbe et le bois (Dusart *et al.*, 1991), les zéolites (Meshko, *et al.*, 2003) ou les argiles naturelles ou de synthèse (Lazaridis *et al.*, 2003; Bakhti, 2005; Bhattacharyya *et al.*, 2014; Sayah, 2009; Belhanafi *et al.*, 2020). Nous nous sommes donc proposé d'étudier l'élimination de la couleur des solutions aqueuses d'un colorant de synthèse par adsorption sur trois échantillons de bentonites issus du gisement de M'Zila (Mostaganem). A cet effet, la cinétique et les isothermes d'équilibre de l'élimination du colorant sur ces solides ont été étudiées et décrits à l'aide de modèles appropriés et d'autre part, étudié la régénération par voie thermique de ces matériaux en vue de leur utilisation comme adsorbants recyclables pour le traitement des eaux polluées. Le colorant étudié est le bleu de méthylène car il figure parmi les colorants les plus présents dans les rejets et il a la réputation d'être une substance toxique et persistante dans l'environnement (Houas *et al.*, 1999; Karim *et al.*, 2012).

IV. 2. Cinétique d'élimination

La détermination de la cinétique d'élimination du colorant a été réalisée, à la température ambiante (20 °C), sur des suspensions de 30 mg d'adsorbant, séché au préalable à 105 °C, dans 50 ml de solution aqueuse de bleu de méthylène à concentration initiale (C_0) de 5 et 20 mg/L. Ces concentrations sont

du même ordre de grandeur que celles rencontrées dans les rejets industriels (Sayah *et al.*, 2019). Après un temps d'agitation (t) donné, la concentration résiduelle en colorant dans le surnageant est mesurée. La quantité du colorant retenue par unité de poids de solide (Q_t , en mg/g) s'obtient à partir de la différence entre les concentrations initiales et les concentrations aux temps (t) (Equation 1):

$$Q_t = \frac{x}{m} \cdot V, \quad (1)$$

où (x), la différence entre la concentration initiale et les concentrations aux temps t ; (m), la masse de l'argile et V , le volume de la solution.

Les adsorbants utilisés dans cette étude sont :

- Le premier échantillon, noté dans le texte **TV**, est une bentonite brute prélevée du stock de l'usine sous forme de blocs. Il est ensuite réduit en grains de diamètre inférieur ou égal à 0,2 mm.
- Le deuxième échantillon, appelé **TVL7**, est obtenu en lavant le matériau TV par l'eau distillée puis son pH est ajusté à 7 par une solution d'acide chlorhydrique 2 mole/L.
- Enfin, le troisième échantillon (**PF**) est une bentonite naturelle traitée au niveau de l'usine et destinée au forage.

Pour examiner le mécanisme du processus d'adsorption du bleu de méthylène sur les échantillons testés tel que la vitesse d'adsorption, des modèles cinétiques sont utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux.

IV. 2. a. Modèle cinétique de premier ordre (équation de Lagergren)

Le modèle cinétique du premier ordre peut être exprimé par l'équation de Lagergren de la forme (Equation 2) (Bakhti, 2005):

$$\frac{dQ}{dt} = K_1(Q_e - Q_t). \quad (2)$$

L'intégration de cette équation entre $t = 0$ et $t = t$ on obtient (Equation 3):

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1}{2,303} t, \quad (3)$$

où (Q_e) et (Q_t) (mg/g), les quantités absorbées du soluté par unité de masse de l'adsorbant respectivement à l'équilibre et au temps (t); (k_1) (mn^{-1}), la constante de vitesse d'adsorption du premier ordre et t (mn), le temps de contact.

Elimination du bleu de méthylène par la bentonite de M'Zila

Dans le cas d'une cinétique apparente du premier ordre, le tracé de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction de (t) donne une droite de pente $\frac{K_1}{2,303}$ et d'ordonnée à l'origine $\log(Q_e)$.

IV. 2. b. Modèle cinétique de second ordre

Ce modèle peut exprime par une équation de la forme (Equation 4) (Panneer Selvam *et al.*, 2008; Chabane, 2016):

$$\frac{dQ}{dt} = K_2 (Q_{e2} - Q_t)^2. \quad (4)$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne (Equation 5):

$$t/Q_t = 1/K_2 Q_{e2}^2 + 1/Q_{e2} t, \quad (5)$$

où, Q_{e2} et Q_t représentent les quantités adsorbées du soluté par unité de masse de l'adsorbant (mg/g) respectivement à l'équilibre et au temps t ; K_2 (g/mg.mn), la constante de vitesse apparente du second ordre et t (mn), le temps de contact.

Le tracé de t/Q_t en fonction du temps t donnera une droite de pente $1/Q_{e2}$ et d'ordonnée à l'origine $1/(K_2 Q_{e2}^2)$. Ces valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente K_2 et la capacité d'adsorption du matériau Q_{e2} .

IV. 3. Influence du pH initial de la solution

L'effet du pH initial de la solution du colorant a été étudiée dans la gamme des valeurs de 4 à 9 sur des suspensions de 30 mg d'adsorbant dans 50 ml de solution aqueuse de bleu de méthylène à concentration initiale (C_0) de 10 et 20 mg/L dont le pH est ajusté à la valeur désirée par des solutions décimolaires d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde de sodium ensuite les suspensions sont agitées pendant 1 h. A la fin des expériences, les solutions ont été séparées des solides et la concentration en bleu de méthylène restant dans chaque surnageant (C_e ; mg/L) a été déterminée.

IV. 4. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été établies, à la température ambiante (20 °C) en utilisant des suspensions de 20 mg de l'adsorbant (TV ou PF), dans 50 ml de solution à teneur croissante en bleu de méthylène (10 à 100 mg/L). Les suspensions obtenues sont agitées pendant 1 h. Dans les surnageant, on mesure la concentration totale d'équilibre en colorant.

Les modèles les plus couramment cités dans des travaux de la littérature, concernant des études se rapportant aux phénomènes qui régissent les interactions entre ce type d'adsorbant et des espèces chimiques organiques (Bakhti *et al.*, 2001; Khatem, 2017), sont ceux de Freundlich et de Langmuir.

IV. 4. a. Modèle de Freundlich

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption de faibles entre le soluté et la surface de l'adsorbant (Giles *et al.*, 1960). L'équation se présente sous la forme (Equation 6):

$$Q_e = k \cdot C_e^{(1/n)}, \quad (6)$$

où, C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mg/L); Q_a : quantité adsorbée du soluté par g d'adsorbant (mg/g); $1/n$ et k : constante de Freundlich.

La linéarisation de l'équation 7 conduit à la relation suivante (Equation 7):

$$\text{Log}(Q_e) = \text{Log}(K) + 1/n \text{Log}(C_e). \quad (7)$$

Le tracé $\text{Log}(Q_a)=f(\text{Log}(C_e))$ permet de déduire les valeurs des constantes K et n .

IV- 4. b. Modèle de Langmuir

C'est un modèle simple largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes (Giles *et al.*, 1960; Kabouri, 2016) :

- l'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant;
- chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée;
- et l'énergie d'adsorption de tous les sites est indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins.

Ce modèle est traduit par l'équation 8 (Khatem, 2017):

$$Q_e = \frac{Q_0 \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}, \quad (8)$$

où, Q_0 : capacité maximum d'adsorption du solide (mg/g); b : constante d'équilibre; C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mg/L) ; Q_e : quantité adsorbée du soluté par g d'adsorbant (mg/g) à l'équilibre.

Cette équation est linéarisée sous la forme (Equation 9) :

$$C_e/Q_e = 1/(Q_0 b) + C_e/Q_0 \quad (9)$$

Le tracé $C_e/Q_e = f(C_e)$ permet de déduire les valeurs de Q_0 et b .

IV. 5. Résultats obtenus

IV. 5. a. Caractérisation du colorant étudié

Le bleu de méthylène est un réactif organique commercialisé par Merck, groupe international intervenant dans les secteurs des médicaments et des produits chimiques, de masse moléculaire égale à 319,85 g/mole et sa solubilité dans l'eau est de l'ordre 40 g/L à 20°C. Nous avons étudié son spectre visible à des longueurs d'onde comprises entre 450 et 750 nm, réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible type Specord 210 Plus Analytik Jena, a permis de déterminer la longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorbance (λ_{\max}), elle est de l'ordre de 666 nm. L'effet de la variation du pH sur la valeur de λ_{\max} et sur les variations du coefficient d'extinction moléculaire du réactif a été examinée à des valeurs de pH ($5 < \text{pH} < 9$). Les résultats montrent que le pH n'a pas d'influence sur l'absorbance du colorant (Figures 25 et 26). Dans un domaine compris entre 0 et 10 mg/L en colorant, en accord avec la Loi de Beer-Lambert, l'absorbance mesurée est linéairement proportionnelle à la concentration du bleu de méthylène avec un coefficient de détermination $R^2 > 0,99$ (Figure 27).

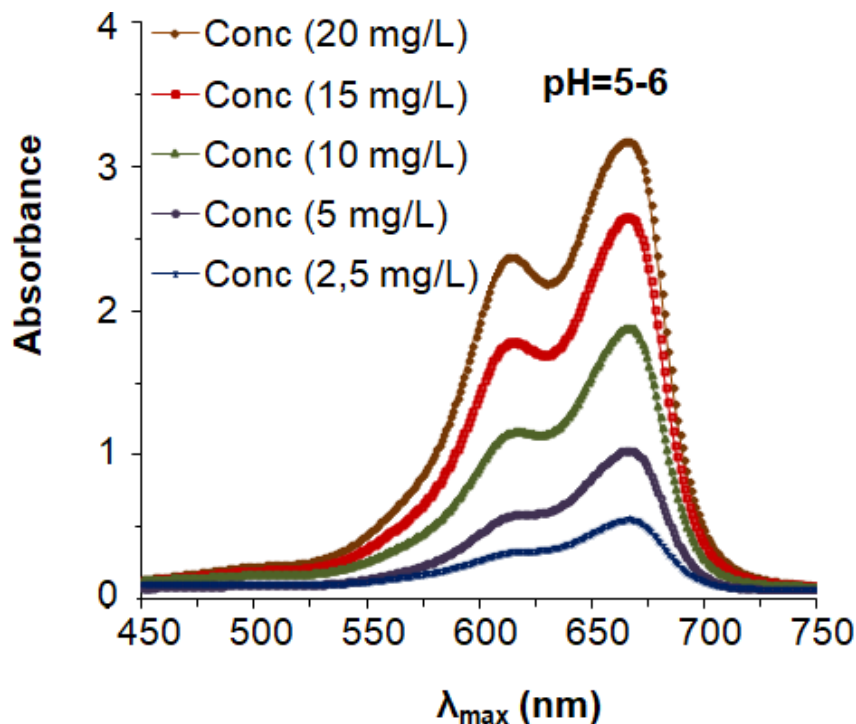


Figure 25: Etude du spectre visible du bleu de méthylène à des valeurs de pH comprises entre 5 et 6.

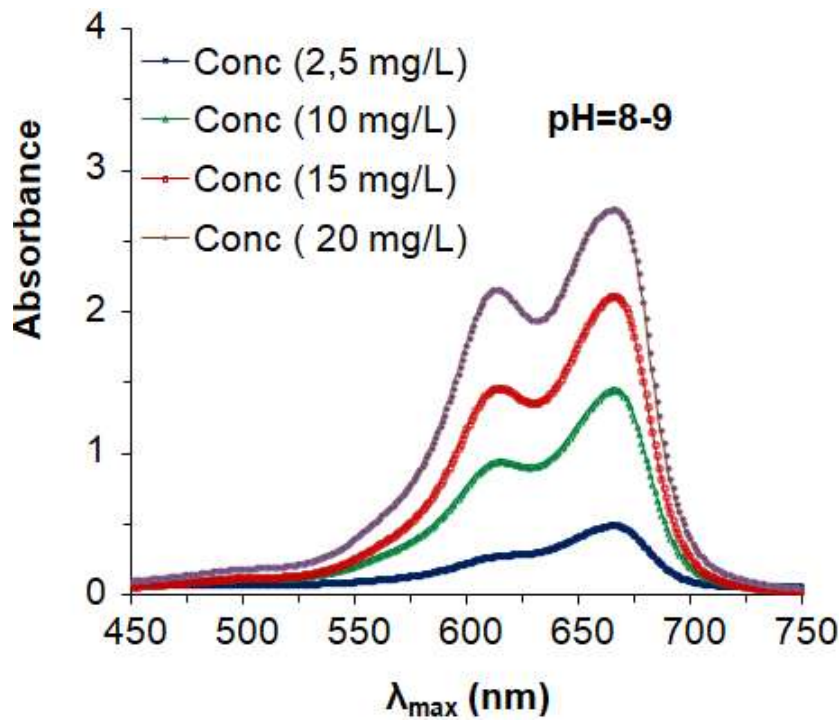


Figure 26: Etude du spectre visible du bleu de méthylène, pH (8-9).

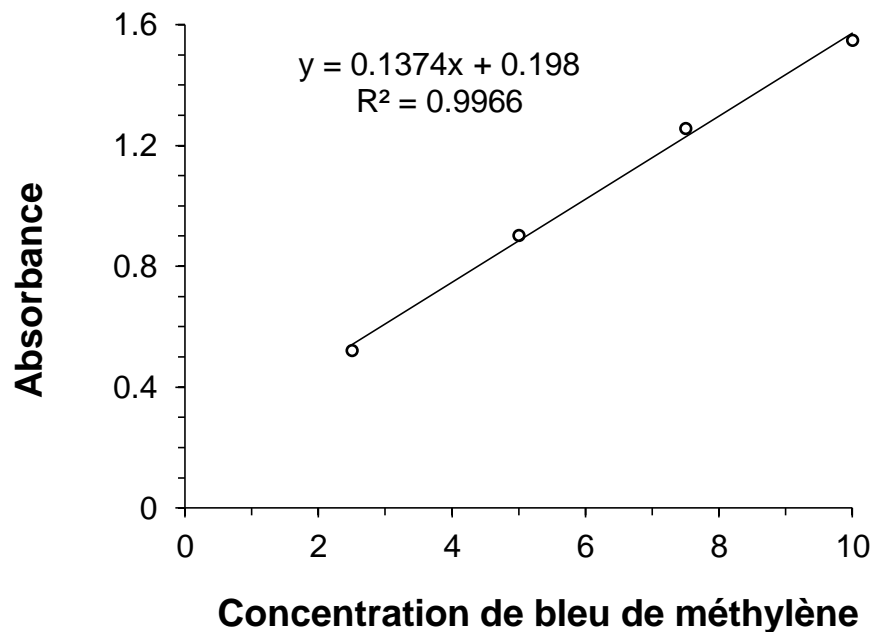


Figure 27: Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.

IV. 5. b. Cinétique d'élimination de bleu de méthylène sur les matériaux testés

L'examen des résultats des expériences relatives à l'effet du temps de contact sur l'élimination du bleu de méthylène par les matériaux TV, PF et TVL7 mettent tout d'abord en évidence la rapidité du phénomène (Figures 28 et 29).

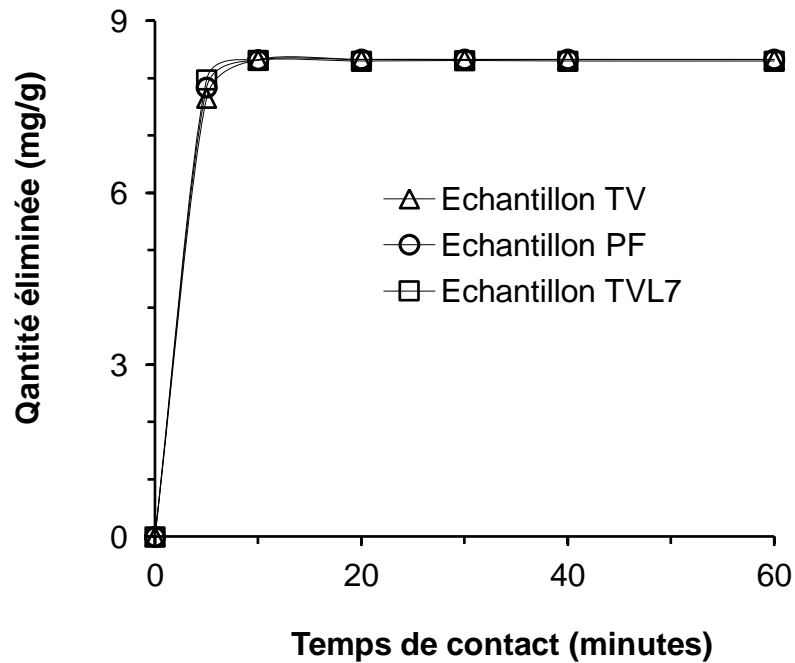


Figure 28: Cinétique de rétention du bleu de méthylène ($C_0=5$ mg/L).

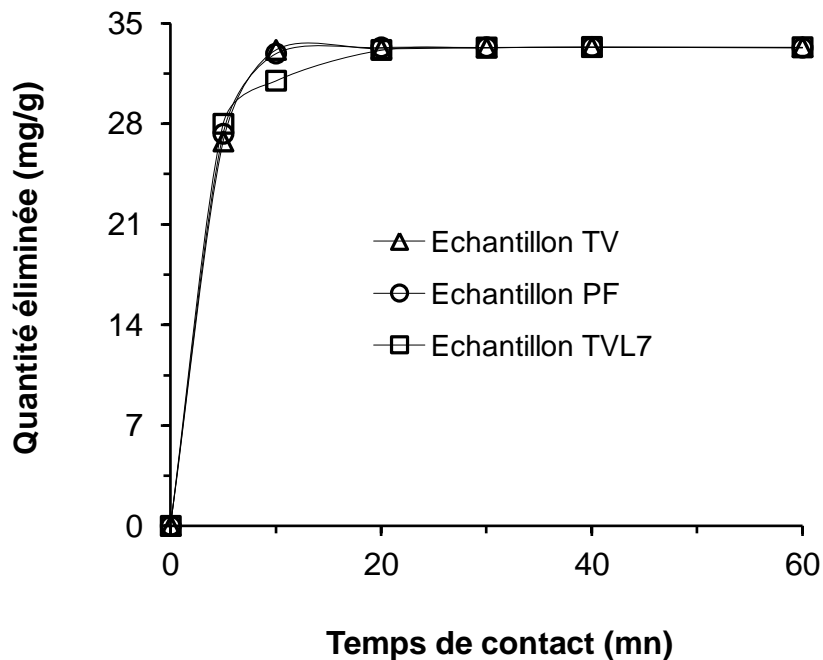


Figure 29: Cinétique de rétention du bleu de méthylène ($C_0=20$ mg/L).

En effet, l'équilibre est atteint à moins de 20 minutes de contact. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par d'autres auteurs (Bagane and Guiza, 2000; Panneer Selvam *et al.*, 2008; Bouna *et al.*, 2012). Nous notons aussi que, pour les concentrations initiales en bleu de méthylène choisies 5 et 20 mg/L, l'élimination

Elimination du bleu de méthylène par la bentonite de M'Zila

est totale pour les trois matériaux. L'exploitation des résultats trouvés nous permet de conclure que le modèle cinétique du deuxième ordre (Equation 5, page 41) est applicable dans ce cas. En effet, Les tracés de (t/Q_t) en fonction de (t) sont des droites (Figure 30) avec des coefficients de détermination proches de 1.

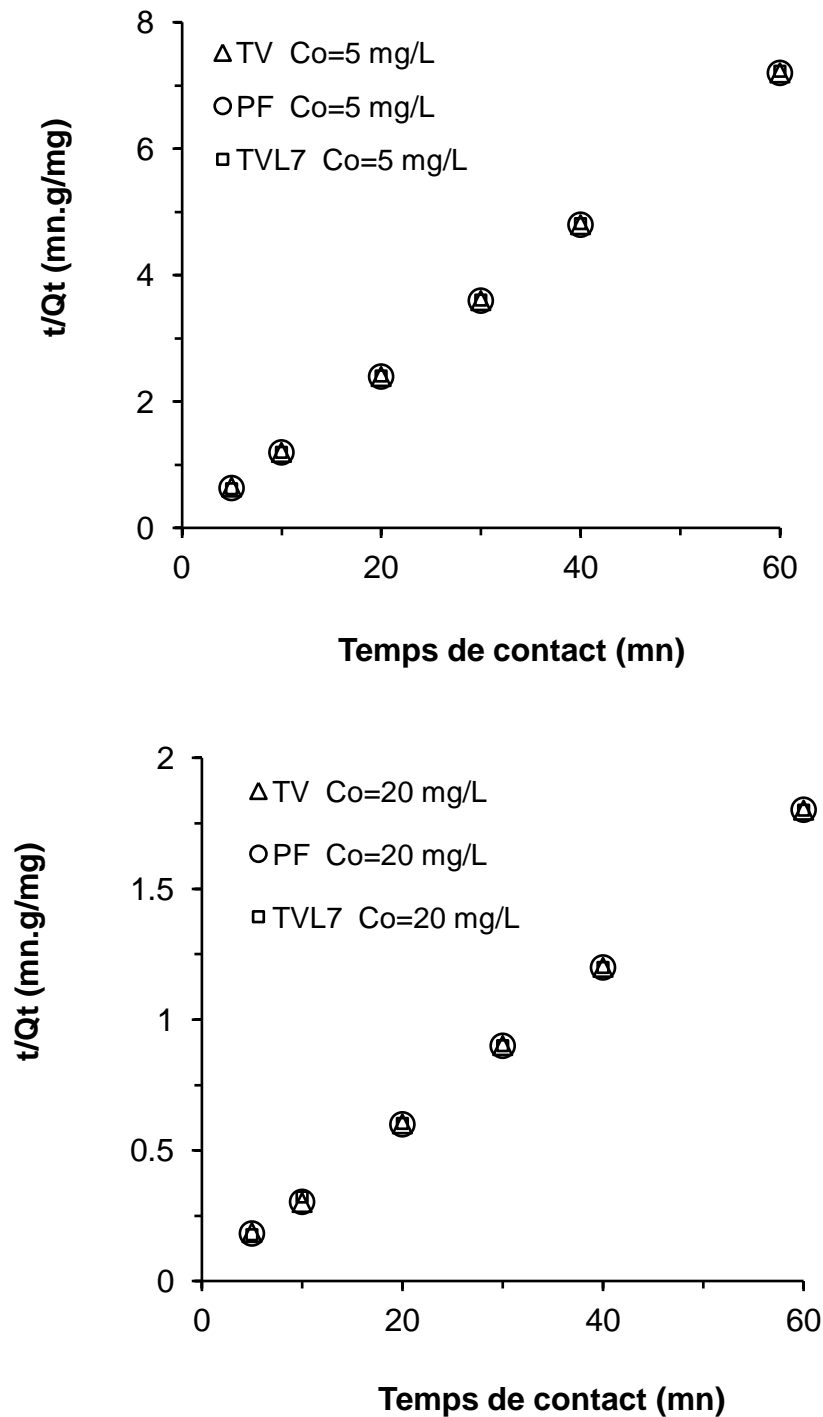


Figure 30: Courbes pour les constantes du modèle de la cinétique d'ordre 2.

IV. 5. c. Influence du pH sur l'élimination du bleu de méthylène par TV, PF et TVL7

Les résultats de l'étude de l'influence du pH initial sur l'élimination du bleu de méthylène, pour des concentrations (C_0) de 10 et 20 mg/L, sont regroupés sur la Figure 31. Nous constatons que le pH n'a pas un effet notable sur les quantités retenues du colorant. En effet, la quantité du bleu de méthylène fixée reste constante dans l'intervalle des pH étudiée.

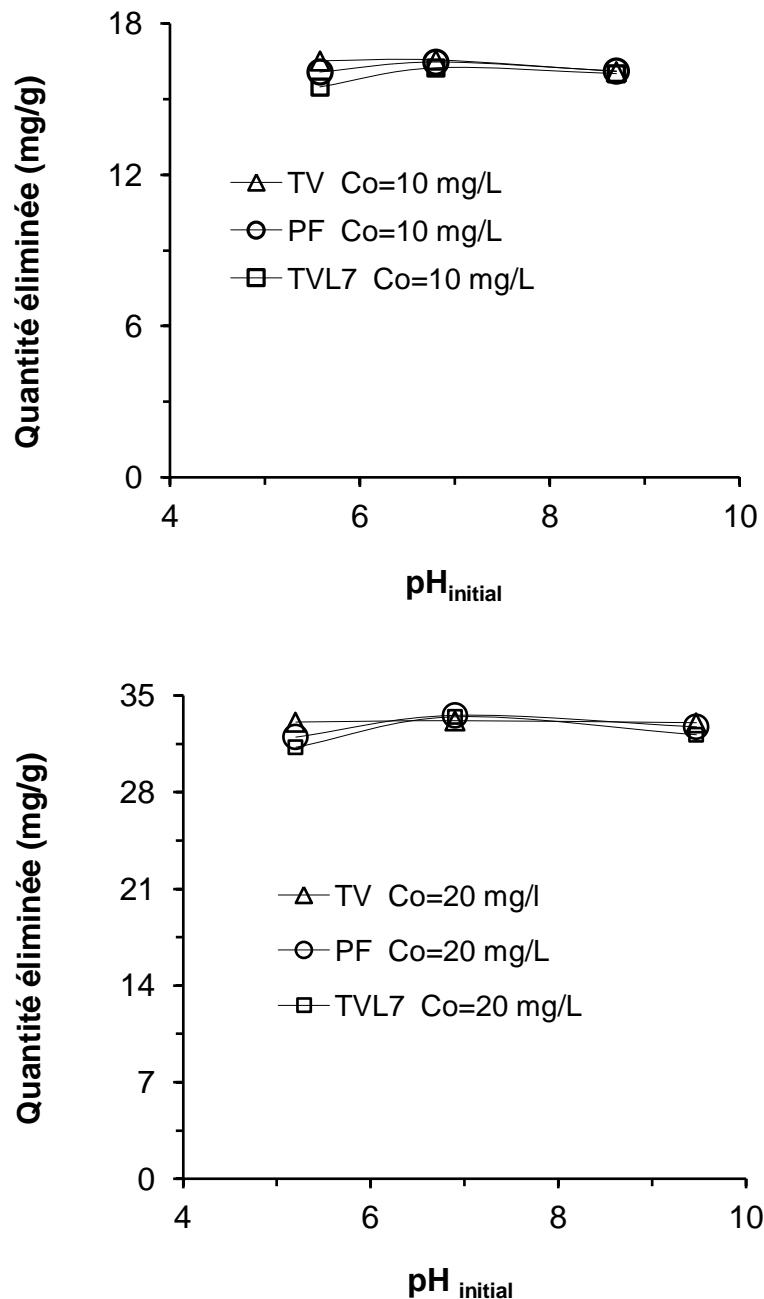


Figure 31: Effet du pH sur l'élimination du colorant.

De tels effets ont été rapportés par plusieurs auteurs pour l'élimination de ce colorant sur d'autres matériaux argileux (Bagane and Guiza, 2000; Sayah, 2009;

Kabouri, 2016) et communément interprétés par le fait que dans la gamme des valeurs de pH de 4 à 9, le bleu de méthylène se présente dans la solution sous sa forme cationique et par conséquent, son effet compétitif vis-à-vis des sites de fixation est plus prononcé.

IV. 5. d. Isothermes de fixation du bleu de méthylène sur les solides testés

Nous notons tout d'abord que la fixation du colorant augmente avec sa concentration initiale dans la solution sur TV, PF et TVL7. Nous constatons aussi, que les isothermes de fixation du bleu de méthylène (Figure 32) montrent qu'elles sont de type L (Giles *et al.*, 1960). Les isothermes de ce type peuvent être expliquées par les modèles de Freundlich et de Langmuir et c'est pourquoi nous avons appliqué ces deux modèles à nos expériences de fixation de ce colorant sur les échantillons étudiés.

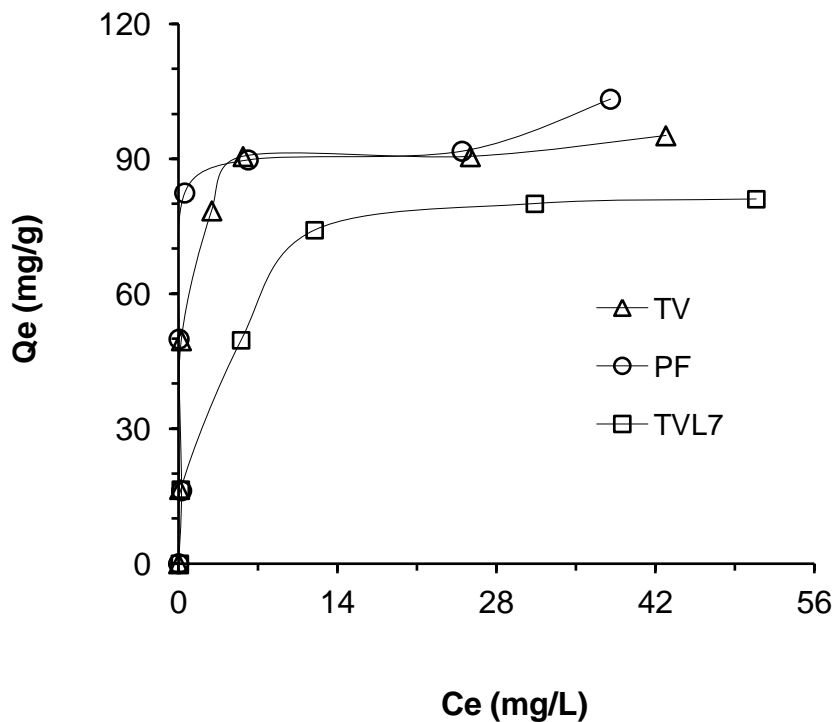


Figure 32: Isothermes de fixation du bleu de méthylène sur les solides testés.

Les résultats expérimentaux obtenus sont donc traités suivant les équations linéarisées de Freundlich (Equation 7) et de Langmuir (Equation 9) (Giles *et al.*, 1960). Les tracés de la Figure 33, $C_e/Q_e = f(C_e)$, sont des droites avec des coefficients de corrélation très proches de 1, ce qui indique que le modèle de Langmuir convient pour décrire la rétention du bleu de méthylène sur les échantillons TV, PF et TVL7. L'exploitation de l'équation des droites de Langmuir

permet de calculer les quantités maximales de bleu de méthylène que peuvent éliminer les matériaux **TV**, **PF** et **TVL7**. Elles sont **95**, **102** et **83** mg/g, respectivement. Nous remarquons que la bentonite naturelle traitée au niveau de l'usine et destinée au forage (**PF**) est plus efficace pour l'élimination du bleu de méthylène. Néanmoins l'échantillon naturel tout-venant (**TV**), à faible coût, peut aussi être utilisé comme un support pour éliminer les colorants basiques tel que le bleu de méthylène.

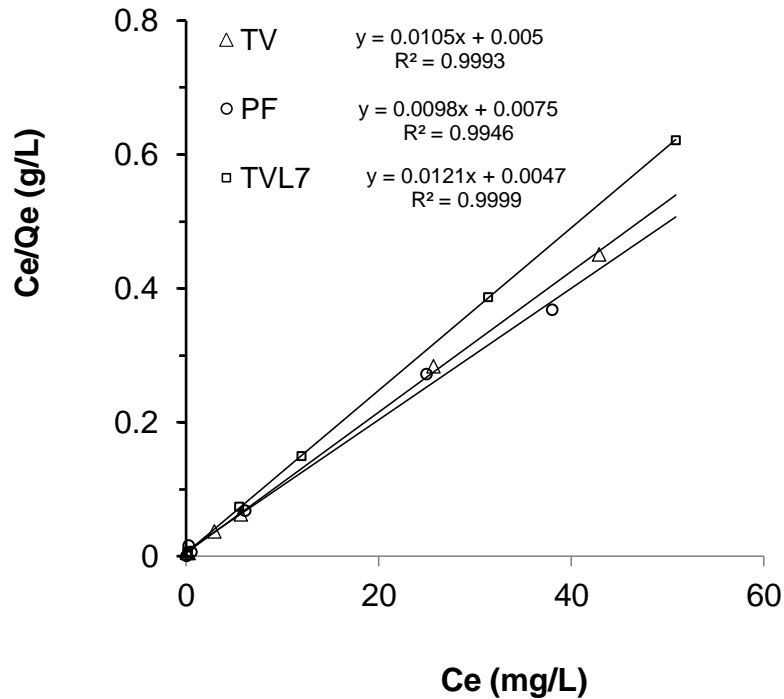


Figure 33: Transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Bleu de méthylène.

IV. 6. Régénération thermique des matériaux TV et PF après adsorption du bleu de méthylène

Une étude de la régénération des matériaux TV et PF par voie thermique après son utilisation pour l'élimination du bleu de méthylène a été menée. Tout d'abord, des échantillons TV et PF contenant le bleu de méthylène ont été préparés en utilisant des suspensions de ces solides dans une solution de colorant à concentration initiale de 20 mg/L. Nous avons choisi cette concentration car elle est du même ordre de grandeur que celle rencontrée dans les rejets industriels (Lazaridis *et al.*, 2003; Yaseen and Scholz, 2019; Sayah *et al.*, 2017). Les suspensions sont agitées pendant 1 h, puis laissées se décanter librement

Elimination du bleu de méthylène par la bentonite de M'Zila

dans des cristallisoirs en verre de 2 L. Les échantillons TV et PF récupérés après adsorption sont séchés à 105 °C pendant 24 h. Ils sont ensuite calcinés à 450 °C avec une montée de température de 100 °C/h, suivie d'un plateau de 4 h à cette température. Les matériaux obtenus sont notés **TV-C** et **PF-C**, respectivement. Une réadsorption du colorant a été réalisée sur ces matériaux régénérés.

IV. 6. a. Cinétique d'élimination du bleu de méthylène sur TV-C et PF-C

Les résultats des expériences relatives à l'effet du temps de contact sur l'élimination du bleu de méthylène par les matériaux TV-C et PF-C sont données sur les Figures 34 et 35. Ils mettent en évidence que la cinétique de l'élimination du colorant est relativement lente comparativement à celle obtenue pour les matériaux de départ (TV et PF). En effet l'équilibre est atteint au-delà de 60 minutes. Nous notons aussi que, pour les concentrations initiales en bleu de méthylène choisies 10 et 20 mg/L, la décoloration des solutions de ce colorant est totale par les matériaux régénérés. Ces résultats sont très encourageants du fait que cette gamme de concentration est du même ordre de grandeur que celle rencontrée dans les rejets industriels, comme nous l'avons précisé précédemment.

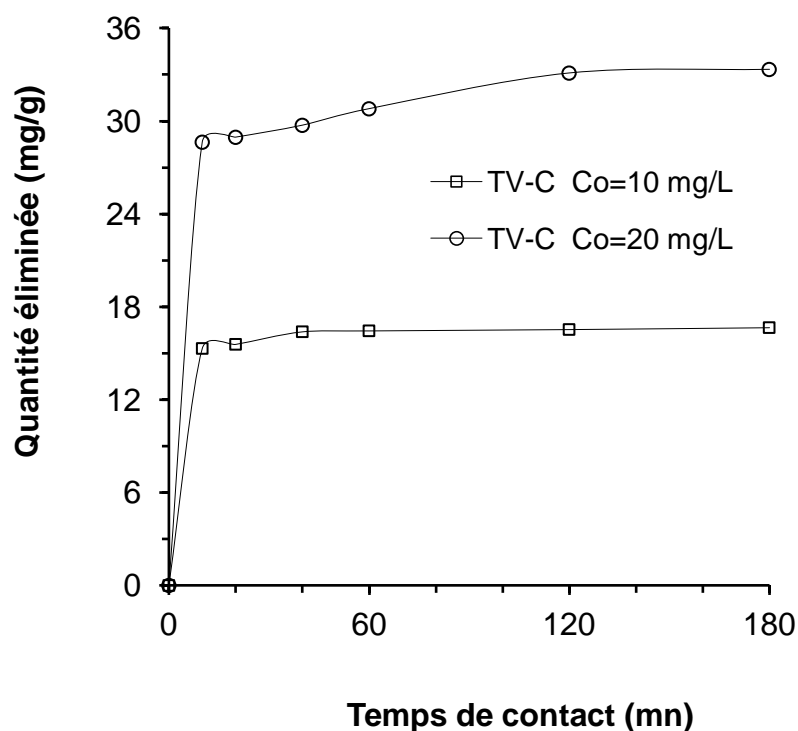


Figure 34: Cinétique de rétention du bleu de méthylène sur TV-C.

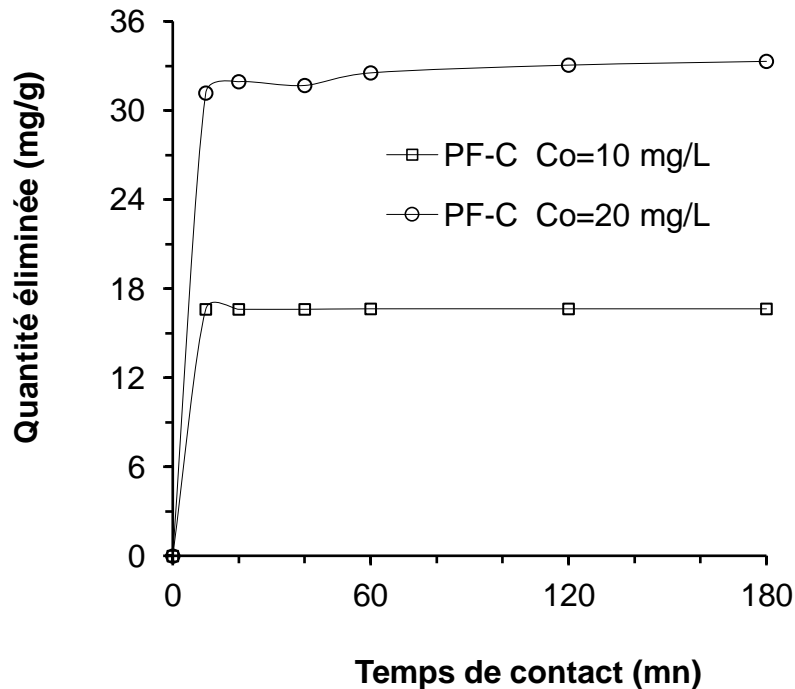


Figure 35: Cinétique de rétention du bleu de méthylène sur PF-C.

IV. 6. b. Isothermes de fixation du bleu de méthylène sur TV-C et PF-C

Nous constatons que les isothermes de fixation du bleu de méthylène sur TV-C et PF-C (Figure 36) montrent qu'elles sont aussi de type L. Ce qui implique que les échantillons étudiés TV, PF, TV-C et PF-C (Figures 32 et 36) ont un comportement semblable et que la méthode utilisée pour la régénération n'a pas probablement altéré la structure de leur réseau argileux. Les résultats expérimentaux obtenus sont donc traités suivant les équations linéarisées de Freundlich et de Langmuir. Les tracés de la Figure 37, $C_e/Q_e = f(C_e)$, sont des droites avec des coefficients de corrélation très proches de 1, ce qui indique que le modèle de Langmuir convient aussi pour décrire la rétention du bleu de méthylène sur les échantillons régénérés TV-C et PF-C. L'exploitation de l'équation des droites de Langmuir permet de calculer les quantités maximales de bleu de méthylène que peuvent éliminer les matériaux **TV-C et PF-C**, pour le domaine de concentrations choisies. Elles sont ainsi égales à **62,5** et **66,2** mg/g, respectivement. Nous constatons enfin que, dans le domaine des concentrations initiales en colorant inférieures ou égales à 20 mg/L (gamme de concentrations généralement rencontrées dans les rejets industriels), la capacité de rétention des matériaux régénérés apparaît égale à celle des échantillons de départ. Ceci

Elimination du bleu de méthylène par la bentonite de M'Zila

suggère notamment que les matériaux **TV** et **PF** pourrait constituer d'intéressant support pour l'élimination des colorants basiques.

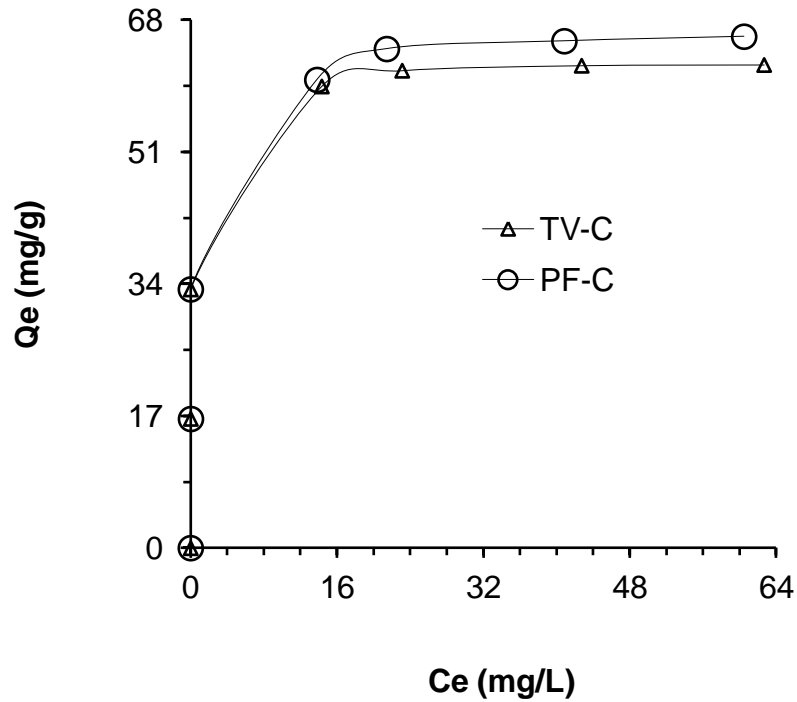


Figure 36: Isothermes de fixation du bleu de méthylène sur les solides recyclés.

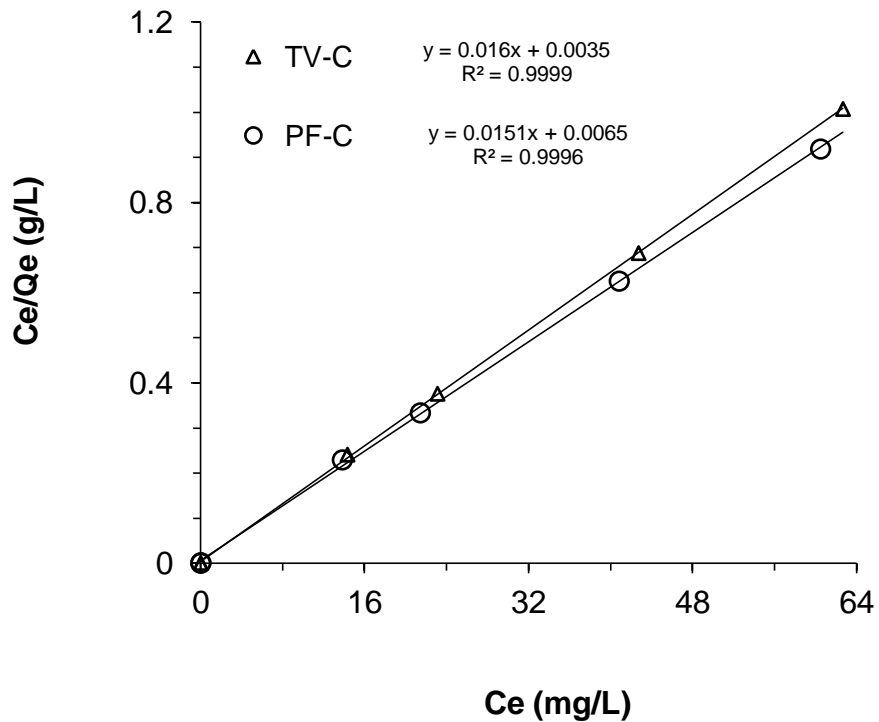


Figure 37: Transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Bleu de méthylène.

IV. 7. Références bibliographiques

- Bagane M., Guiza S. (2000). Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption. *Annales de Chimie Sciences des matériaux*, **25**, 615-626.
- Bakhti A. (2005) Elimination de polluants minéraux et organiques par des argiles modifiées. Thèse de doctorat, Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès.
- Bakhti A., Derriche Z., Iddou A., Larid M. 2001, A study of the factors controlling the adsorption of Cr (III) on modified montmorillonites, *European Journal of Soil Sciences*, **52**, 683-692.
- Bergmann K., O'Konski C.T. 1963 A spectroscopic study of methylene blue monomer, dimer and complexes with montmorillonite. *The Journal of Physical Chemistry*, **67**, 2169-2177.
- Bhattacharyya K.G., SenGupta S., Sarma G.K. (2014) Interactions of the dye, Rhodamine B, with kaolinite and montmorillonite in water. *Applied Clay Science*, **99**, 7-17.
- Belhanafi H., Bakhti A., Benderdouche N. (2020) study of interactions between rhodamine b and a beidellite-rich clay fraction. *Clay Minerals*, **55**, 194-202.
- Bouna L., Rhouta B., Daoudi L., Maury F., Amjoud M., Senocq F., Lafont M.C., Jada A., Aït Aghzzaf A. (2012) Mineralogical and physico-chemical characterizations of ferruginous beidellite-rich clay from agadir basin (morocco). *Clays and Clay Minerals*, **60**, 278-290.
- Cenens J., Schoonheydt R.A. (1988) Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, Laponite B and barasym in aqueous suspension. *Clays and Clay Minerals*, **36**, 214-224.
- Chabane H. (2016) Valorisation d'une argile provenant du gisement de M'Zila (Mostaganem) dans le domaine de la dépollution des effluents de l'industrie textile. Mémoire de Master, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.
- Dusart O., Dussoubs D.M., Serpaud B. (1991) Elimination de colorants industriels sur tourbe, celluloses greffées, sciure et charbon de bois. *Tribune de l'eau*, **554**, 15-22.
- Eren E. (2009) Investigation of a basic dye removal from aqueous solution onto chemically modified Unye bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, **166**, 88-93.
- Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.N., Smith D. 1960 Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in

diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society*, **4**, 3973-3993.

Houas A., Bakir I., Ksibi M., Elaloui E. (1999). Etude de l'élimination de bleu de méthylène dans l'eau par le charbon actif commercial CECA40. *Journal de chimie physique*, **96**, 479-486.

Kabouri H. (2016) Etude de l'élimination d'un colorant cationique sur une argile provenant du gisement de M'Zila (Mostaganem). Mémoire de Master, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem.

Karim A. B., Mounir B., Hachkar M., Bakasse M., Yaacoubi A. (2010) Removal of basic dye "Methylene Blue" in aqueous solution by Safi clay. *Rev. Sci. Eau*, **23**, 375-388.

Khatem R. (2017). Etude des propriétés adsorbantes des argiles modifiées vis à vis de polluants organiques. Cas des pesticides et des produits pharmaceutiques. Thèse de doctorat, Université Abdel Hamid Ibn Badis, Mostaganem.

Lambert S.D., Graham N.J.D., Sollars C.J., Fowler G.D. (1997) Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides. *Water Science and Technology*, **36**, 173-180.

Lazaridis N.K., Karapantsios T.D., Georgantas D. (2003) Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption. *Water Research*, **37**, 3023-3033.

Ma L., Xi Y., He H., Ayoko G.A., Zhu R., Zhu J. (2016) Efficiency of Fe-montmorillonite on the removal of rhodamine B and hexavalent chromium from aqueous solution. *Applied Clay Science*, **120**, 9-15.

Meshko V., Markovska L., Mincheva M., Rodrigues A.E. (2001) Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. *Water Research*, **35**, 3357-3366.

Panneer Selvam P., Preethi S., Basakaralingam P., Thinakaran N., Sivasamy A., Sivanesan S. (2008) Removal of rhodamine from aqueous solution by adsorption onto sodium montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, **155**, 39-44.

Sanghi R., Bhattacharya B. (2003) Adsorption-coagulation for the decolorisation of textile dye solutions. *Water Quality Research Journal of Canada*, **38**, 553-562.

Sayah N. (2009) Elimination de polluants organiques par des argiles de synthèse. Cas des colorants de l'industrie textile. Mémoire de Magister, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem.

Sayah N., Bakhti A., Fagel N. (2017). Étude de l'adsorption du rouge de chlorophénol sur une hydrotalcite calcinée. *Revue des Sciences de l'Eau*, **30**, 103-112.

Viraraghavant T., Ramakrishna K.R. (1999) Fly ash for colour removal from synthetic dye solution. *Water Quality Research Journal of Canada*, **33**, 505-517.

Yaseen D.A., Scholz M. (2019) Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **16**, 1193-1226.

Conclusion

Conclusion

Cette présente étude a pour objectif d'étudier les interactions entre une argile de gisement (connue sous le nom de bentonite), très disponible et faiblement exploitée, et un polluant toxique susceptible d'être présents dans l'environnement. Le polluant testé est le bleu de méthylène. Il figure parmi les colorants les plus présents dans les rejets et il a la réputation d'être une substance toxique et persistante dans l'environnement.

La bentonite utilisée est extraite du gisement de M'Zila (Mostaganem). Les résultats de la caractérisation de ce matériau ont montré qu'il est constitué d'une fraction argileuse à dominance smectite et d'une phase minérale, associée comme impuretés, composée de quartz, de calcite, de dolomite et de feldspath.

L'étude des phénomènes qui régissent l'élimination par adsorption du bleu de méthylène par des échantillons de bentonite de ce gisement, notés **TV** (bentonite brute prélevée du stock de l'usine), **PF** (bentonite naturelle traitée au niveau de l'usine et destinée au forage) et **TVL7** (est obtenu en lavant le matériau TV par l'eau distillée puis son pH est ajusté à 7), a révélé que:

- ✓ La cinétique de fixation de ce colorant sur les échantillons cités est rapide et suit une expression de vitesse de deuxième ordre;
- ✓ La variation du pH initial des solutions de bleu de méthylène n'a pas d'effet significatif sur le processus d'élimination de ce colorant;
- ✓ Les isothermes d'adsorption du colorant est de type L et le modèle de Langmuir convient parfaitement pour décrire l'élimination de ce polluant par adsorption. Les résultats ont montré aussi, que l'échantillon **PF** est le plus efficace pour décolorer les solutions contenant ce colorant. Néanmoins le solide **TV**, à faible coût, peut aussi être utilisé comme un support pour l'élimination de ce colorant.
- ✓ Enfin, L'étude de la régénération des échantillons testés par voie thermique a montré que dans le domaine des concentrations initiales en colorant inférieures ou égales à 20 mg/L (gamme de concentrations généralement rencontrées dans les rejets industriels), la capacité de rétention des matériaux régénérés TV-C et PF-C apparaît égale à celle des échantillons de départ TV et PF, respectivement. Ceci suggère que la bentonite du gisement M'Zila pourrait constituer d'intéressant support pour l'élimination des colorants basiques (cationiques).

Résumé

L'étude des phénomènes qui régissent l'élimination par adsorption du bleu de méthylène par des échantillons de bentonite, **TV** (bentonite extraite du gisement de M'Zila (Mostaganem)) et **PF** (TV traitée au niveau de l'usine ENOF et destinée au forage), a révélé que l'échantillon PF est le plus efficace pour décolorer les solutions contenant ce colorant. Néanmoins le solide TV, à faible coût, peut aussi être utilisé comme un support pour l'élimination de ce colorant.

L'étude de la régénération par voie thermique des échantillons testés a montré que dans le domaine des concentrations initiales en colorant inférieures ou égales à 20 mg/L (gamme de concentrations généralement rencontrées dans les rejets industriels), la capacité de rétention des matériaux régénérés TV-C et PF-C apparaît égale à celle des échantillons de départ TV et PF, respectivement. Ceci suggère que la bentonite du gisement de M'Zila pourrait constituer d'intéressant support pour l'élimination des colorants basiques (cationiques).

Mots clés : Bentonite, gisement de M'Zila, bleu de méthylène, traitement des eaux.

Summary

The study of the phenomena which govern the removal by adsorption of methylene blue by samples of bentonite, **TV** (bentonite extracted from the deposit of M'Zila (Mostaganem)) and **PF** (TV treated at the level of the ENOF plant and destined drilling), revealed that the PF sample is most effective in decolorizing solutions containing this dye. Nevertheless, the solid TV, at low cost, can also be used as a support for the elimination of this dye.

The study of thermal regeneration of the samples tested showed that in the area of initial dye concentrations less than or equal to 20 mg/L (range of concentrations generally encountered in industrial discharges), the retention capacity of regenerated materials TV-C and PF-C appear equal to that of the starting samples TV and PF, respectively. This suggests that the bentonite from the M'Zila deposit could constitute an interesting support for the elimination of basic (cationic) dyes.

Key words: Bentonite, M'Zila deposit, methylene blue, water treatment.

الخلاصة

دراسة الظواهر التي تتحكم في إزالة عن طريق الأمتزاز الملون الأزرق الميثيلين باستعمال عينات، متكونة من **TV** (البنتونيت لمنجم بمستغانم) و **PF** (TV المعالج على مستوى مصنع ENOF) بينت بأن العينة PF هي الأكثر فعالية في إزالة اللون من المحاليل المحتوية على هذا الملوث. ومع ذلك، يمكن أيضًا استخدام معدن TV، بتكلفة منخفضة، كمرشح للتخلص من مادة تلوين الصبغة هذه. أظهرت دراسة الرسكلة الحرارية للعينات المختبرة أنه في مجال تركيز للملون أقل من أو تساوي 20 مجم / لتر (مجال التركيز التي تأخذه بشكل عام هذه الملونات في مياه الصرف الصناعية)، فإن قدرة هذه الأخيرة للتخلص من الملون مساوية للعينات البدائية. وهذا يشكل دعمًا مثيّرًا للاهتمام للتخلص من الأصباغ الأساسية (الموجبة).

مفتاح الكلمات: معدن الطين منجمي بمستغانم، ملون أزرق الميثيلين، معالجة المياه.