

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abdelhamid
Ben Badis-Mostaganem
Faculté des Sciences de la
Nature et de la Vie



جامعة عبد الحميد بن باديس
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 : Aménagement Hydro Agricole

Présenté par : M^{lle} Benchenni Ikram

M Nekrouf Adel Mohamed Ali

Thème

*Étude de l'influence des paramètres physicochimiques sur
l'élimination de la rhodamine B par une argile naturelle*

Soutenu publiquement le : 10/2024

Devant le Jury

Qualité	Nom & prénom	Grade	Structure de rattachement
Président	Boualem abdelkader	MCA	Université de Mostaganem
Encadrant	Belhanafi hamida	MAA	Université de Mostaganem
Examineur	Amiri Ouafaa	MAB	Université de Mostaganem

Année universitaire 2023/ 2024

Remerciements

*Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à **Madame Belhanafi Hamida Chahrazed**, notre encadrant, pour son soutien constant, ses conseils avisés, et sa grande disponibilité tout au long de la réalisation de ce mémoire. Son expertise et ses encouragements ont été essentiels pour mener à bien ce travail. On lui est reconnaissants pour la confiance qu'elle nous a accordée et pour nous avoir guidée avec rigueur et bienveillance.*

*Nous remercions également **Monsieur Boualem Abdelkader**, président du jury, pour avoir accepté de présider cette soutenance. Son regard critique et ses suggestions pertinentes ont grandement enrichi notre travail. On est honoré d'avoir pu bénéficier de son expertise.*

*Nos sincères remerciements vont aussi à **Mademoiselle Amiri Ouafaa**, examinatrice de ce mémoire, pour le temps qu'elle a consacré à la lecture et à l'évaluation de notre travail. Ses remarques constructives et ses observations judicieuses nous ont permis d'approfondir notre réflexion et d'améliorer la qualité de ce mémoire.*

Enfin, nous tenons à remercier l'ensemble de l'équipe pédagogique de l'université pour leur enseignement de qualité et leur soutien tout au long de notre parcours académique.

Dédicaces

Avec l'aide de Dieu tout puissant, j'ai pu achever ce modeste travail que je dédie :

***À mes chers parents,** Qui ont toujours été mon soutien et ma force morale dans les moments les plus difficiles, À ceux qui n'ont jamais hésité une seconde à me donner tout leur amour et leur attention, Pendant ma maladie que je n'aurais pas surmontée sans leur soutien. Je dédie ce projet à eux en signe de reconnaissance et de gratitude.*

***À mes chères sœurs,** qui avez partagé avec moi tous mes moments de joie et m'avez soutenue pendant ma maladie, votre présence dans ma vie est la plus grande bénédiction.*

***À mes amis,** pour leur présence constante, leur compréhension et leurs encouragements tout au long de ce parcours. Votre amitié m'a aidé à surmonter les moments difficiles.*

***À mon binôme,** avec qui j'ai partagé chaque étape de cette aventure. Votre collaboration et votre complicité ont rendu ce travail bien plus enrichissant et agréable*

A tous mes collègues le long de mes études et que ce manuscrit soit utile pour tous ceux qui en auront besoin.

B. Ikram

Dédicaces

Avec l'aide de Dieu tout puissant, j'ai pu achever ce modeste travail que je dédie :

***À la mémoire de ma chère mère,** qui a quitté ce monde mais qui n'a jamais quitté mon cœur. Elle restera toujours la lumière qui éclaire mon chemin et la force qui me pousse à avancer.*

***À mon cher père,** qui a toujours été pour moi un père et un ami, dont la patience et le soutien ont été les ailes qui m'ont permis de voler vers cet accomplissement.*

***À ma mère actuelle,** qui m'a enveloppé de sa tendresse et de sa sagesse, et qui a été pour moi un modèle de patience et d'abnégation. Elle m'a appris à affronter la vie avec un cœur fort et un esprit serein.*

***À mon frère et à mes sœurs,** qui ont été pour moi une famille et un soutien, dans votre présence, j'ai trouvé la force, et dans votre amour, j'ai trouvé le réconfort dans les moments les plus difficiles.*

***À mes chères tantes,** qui m'ont comblé d'un amour incomparable, votre chaleur a été un refuge auquel je me suis toujours tourné.*

***À mes grands-parents,** qui ont planté dans mon cœur les graines des valeurs et des principes, et qui m'ont laissé un héritage de sagesse et d'amour. Vous êtes les racines auxquelles je me rattache toujours.*
À mes amis fidèles, qui ont été à mes côtés à chaque étape, votre soutien a été la lumière qui a illuminé mon chemin, et votre amitié, le baume de chaque blessure.

À mon binôme, qui a été à la fois une partenaire fidèle et une collaboratrice essentielle, c'est grâce à notre travail d'équipe et à notre engagement partagé que nous avons réussi à accomplir cette tâche

N. Adel Mohamed Ali

Résumé

Une étude a été menée sur l'interaction entre la Rhodamine B, un colorant cationique, et la fraction fine d'une argile naturelle. L'analyse chimique et la diffraction des rayons X ont révélé que cette fraction est principalement composée de beidellite. En examinant les quantités de Rhodamine B adsorbées par la beidellite en fonction de différents paramètres expérimentaux (temps de contact, pH, masse de sorbant, et concentration du colorant), il a été observé que : (1) la cinétique de sorption est rapide et correspond à un modèle cinétique de pseudo-second ordre, (2) le pH influence fortement l'efficacité de la sorption, (3) la capacité d'adsorption de l'argile, estimée à l'aide du modèle de Langmuir, est d'environ 0,54 mmol.g⁻¹.

Mots-clés : Beidellite, Rhodamine B, Sorption.

ملخص

تم إجراء دراسة حول التفاعل بين الرودامين ب، وهو صبغة كاتيونية، والجزء الناعم من طين طبيعي. كشف التحليل الكيميائي والحيود بالأشعة السينية أن هذا الجزء يتكون أساساً من البيدليت. من خلال دراسة كميات الرودامين ب الممتزة بواسطة البيدليت وفقاً لمختلف المعايير التجريبية (وقت التلامس، الرقم الهيدروجيني، كتلة المادة المازة، وتركيز الصبغة)، تم ملاحظة أن : (1) حركية الامتزاز سريعة وتوافق نموذجاً حركياً من الدرجة الثانية، (2) يؤثر الرقم الهيدروجيني بشكل كبير على فعالية الامتزاز، (3) قدرة الامتزاز للطين، المقدرة باستخدام نموذج لانجمير، تبلغ حوالي 0.54 مليمول.غ⁻¹.

الكلمات المفتاحية : بيدليت، رودامين ب، الامتزاز.

Abstract

A study was conducted on the interaction between Rhodamine B, a cationic dye, and the fine fraction of a natural clay. Chemical analysis and X-ray diffraction revealed that this fraction is mainly composed of beidellite. By examining the amounts of Rhodamine B adsorbed by the beidellite under different experimental parameters (contact time, pH, sorbent mass, and dye concentration), it was observed that: (1) the sorption kinetics are rapid and fit a pseudo-second-order kinetic model, (2) pH significantly influences sorption efficiency, and (3) the adsorption capacity of the clay, estimated using the Langmuir model, is approximately 0.54 mmol.g⁻¹.

Keywords: Beidellite, Rhodamine B, Sorption.

Table des matières

Introduction générale	01
------------------------------------	----

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : Généralités sur les argiles

I.1. Définition	05
I.2. Organisations structurales des argiles.....	05
I. 2. 1. Eléments structuraux des feuillets.....	06
I. 2. 2. Plans ioniques – Maille - Formule structurale.....	10
I. 3. Substitutions isomorphiques.....	12
I. 4. Principales familles des argiles.....	13
I. 5. Propriétés physico-chimiques des smectites.....	18
I. 5. 1. Colloïdalité.....	18
I. 5. 2. Propriété de gonflement.....	18
I. 5. 3. Propriété d'échange.....	19
I. 5. 4. Surface spécifique.....	19

CHAPITRE II : Concepts de base sur les colorants

II. 1. Introduction.....	22
II. 2. Classification des colorants textiles.....	23
II. 2. 1. Classification chimique.....	23
II. 2. 1. a. Les colorants azoïques	23
II. 2. 1. b. Les colorants triphénylméthanes.....	24
II. 2. 1. c. Les colorants indigoïdes.....	24

Table des matières

II. 2. 1. e. Les colorants anthraquinoniques	25
II. 2. 1. f. Les phtalocyanines.....	25
II. 2. 1. g. Les colorants nitrés et nitrosés.....	26
II. 2. 2. Classification tinctoriale.....	26
II. 2. 2. a. Les colorants acides ou anioniques	26
II. 2. 2. b. Les colorants basiques ou cationiques	26
II. 2. 2. c. Les colorants développés ou azoïques insolubles.....	27
II. 2. 2. d. Les colorants de cuve.....	27
II. 2. 2. e. Les colorants réactifs	27
II. 2. 2. f. Les colorants à mordants	28
II. 2. 2. g. Les colorants directs.....	28
II. 2. 2. h. Les colorants dispersés.....	28
II. 3. Toxicité des colorants de synthèse.....	29
II. 3. 1. Les effets des colorants sur l'environnement.....	29
II. 3. 2. Les dangers évidents	30
II. 3. 2. a. Eutrophisation.....	30
II. 3. 2. b. Sous-oxygénation.....	30
II. 3. 2. c. Couleur, turbidité, odeur	30
II. 3. 3. Les dangers à long terme	30
II. 3. 3. a. La persistance.....	30
II. 3. 3. b. Bioaccumulation.....	30
II. 3. 3. c. Cancer	31
II. 3. 3. d. Sous produits de chloration (SPD)	31

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE III : Analyse des caractéristiques de l'argile étudiée

III. 1. Provenance de l'argile naturelle.....	34
III. 2. Adsorbant utilisé dans cette étude.....	34
III. 3. Analyses chimiques et minéralogiques de l'argile étudiée.....	34
III. 3. a. Analyse chimique.....	34
III. 3. b. Analyse minéralogique.....	35
III. 4. Mesure de la capacité d'échange cationique (c.e.c.)	36

CHAPITRE IV : Étude de l'efficacité de l'argile naturelle dans l'élimination de la rhodamine B

IV. 1. Introduction.....	40
IV. 2. Cinétique d'élimination.....	40
IV. 2. a. Modèle cinétique du premier ordre (équation de Lagergren)	41
IV. 2. b. Modèle cinétique du deuxième ordre.....	42
IV. 3. Influence du pH initial de la solution	42
IV. 4. Effet de la masse du sorbant.....	42
IV. 5. Isothermes d'adsorption.....	43
IV. 5. a. Modèle de Freundlich.....	43
IV. 5. b. Modèle de Langmuir.....	44

Table des matières

IV. 6. Résultats obtenus.....	45
IV. 6. a. Caractérisation du colorant étudié.....	45
IV. 6. b. Cinétique d'élimination du colorant sur l'argile naturelle.....	46
IV. 6. c. Influence du pH sur l'élimination du colorant.....	47
IV. 6. d. Effet du rapport solide/solution.....	48
IV. 6. e. Isotherme de fixation du colorant sur l'argile naturelle.....	49
Conclusion générale.....	51
Références bibliographiques	52

Liste des figures

Figure I-1 : structure d'une argile 2:1	06
Figure I-2 : Représentation de la couche tétraédrique	07
Figure I-3 : Représentation de la couche octaédrique	07
Figure I-4 : Types des minéraux argileux	09
Figure I-5 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux dans le cas de la kaolinite	11
Figure I-6 : Structure de la kaolinite	13
Figure I-7 : Structure de l'illite	14
Figure I-8 : Structure d'une smectite	16
Figure I-9 : Structure de la montmorillonite	17
Figure III-1 : Diagramme de DRX, obtenu à partir de poudres désorientées de l'argile naturelle	35
Figure III-2 : Détermination de λ_{\max} du B.M	37
Figure III-3 : Influence du pH sur λ_{\max}	37
Figure III-4 : Courbe d'étalonnage de B.M.	37
Figure III-5 : Sorption du B.M sur l'argile naturelle	38
Figure IV. 1 : Influence du pH sur λ_{\max} (Concentration en colorant $5 \mu\text{mol.L}^{-1}$)	45
Figure IV. 2 : Cinétique de sorption du colorant sur l'argile naturelle	46
Figure IV. 3 : Courbes pour les constantes de vitesse de la sorption du colorant sur l'argile naturelle	47
Figure IV.4 : Effet du pH sur l'élimination du colorant	47
Figure IV.5 : Effet du rapport solide/solution sur la sorption du colorant	48
Figure IV.6 : Isotherme de fixation du colorant sur l'argile naturelle	49
Figure IV.7 : Transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du colorant	49

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Classification des phyllosilicates	10
Tableau I-2 : Répartition des atomes et des charges dans les plans ioniques de la kaolinite	12
Tableau I-3 : Les différents types de smectites	15
Tableau I-4 : La surface spécifique et la capacité d'échange cationique de quelques argiles	20
Tableau III-1 : Composition chimique de l'argile naturelle	34

INTRODUCTION

Introduction générale

Introduction générale

Les rejets de l'industrie textile présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement, en particulier les différents colorants qui sont utilisés en excès pour améliorer la teinture. De ce fait, les eaux de rejets se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement (**Benguella et Yacouta-Nour, 2009; Santhi et Kumar, 2015**). Certains colorants lors de leur dégradation produisent des substances cancérigènes et des produits toxiques, affectant la santé des populations (**Chen et al., 2010**).

La Rhodamine B, le colorant modèle de cette étude, est un colorant basique de la classe des xanthènes (**Sumanta et al., 2009; Bhattacharyya et al., 2014**). Elle est soluble dans l'eau et largement utilisée comme colorant dans l'industrie textile et alimentaire, en microbiologie comme colorant fluorescent histologique et comme colorant traceur dans l'eau pour déterminer les volumes, les débits, la vitesse et la direction des écoulements des rivières souterraines (**Li et al., 2010; Hou et al., 2011; Shen et Gondal, 2013; Santhi et Kumar, 2015**). La Rhodamine B est un colorant nocif en cas d'ingestion, irritant pour les voies respiratoires et la peau. Elle peut provoquer des lésions oculaires graves en cas de contact avec les yeux. En outre, elle est potentiellement génotoxique, neurotoxique et cancérogène (**Golka et al., 2004; Nagaraja et al., 2012; Wilson et al., 2012**) et tous les produits en contenant doivent l'indiquer clairement.

Afin de préserver et d'améliorer la qualité des effluents industriels, des techniques de traitements classiques ont été déjà mises en œuvre. Elles font intervenir des traitements physico-chimiques caractérisés par l'ajout de réactifs chimiques (chlorures d'aluminium, chlorures ferriques...) et d'autres biologiques réalisés à l'aide des boues activés sous une aération suffisante (**Edelin, 1998**). D'autres traitements sont actuellement utilisés, ils incluent la chloration, l'ozonation, l'osmose inverse, la coagulation-floculation et l'électro-floculation. Ces techniques s'avèrent très efficaces, mais leur coût élevé a poussé de nombreux chercheurs à tenter d'autres matériaux moins chers, et abondants (**Pannuzo et al., 2000**).

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre (**Yuan et al., 2009; Yuan et al., 2010; Ding et al., 2014; Dabwan et al., 2015**). Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des matériaux organiques (**Ramuthai et al., 2009; da Silva Lacerda et al., 2015**).

Introduction générale

Toutefois, cet adsorbant a un coût élevé et reste difficile à régénérer (**Khan et al., 2012**). La recherche d'un autre adsorbant efficace et moins coûteux s'avère donc intéressante. Dans cette optique, l'utilisation de l'argile en tant qu'adsorbant présente un grand intérêt en raison de son efficacité, son coût accessible et son abondance (**Panneer Selvam et al., 2008; Khan et al., 2012**).

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption de la rhodamine B sur l'argile naturelle du gisement de M'Zila (Mostaganem-Algérie), qui est un adsorbant naturel et disponible.

Différents paramètres expérimentaux ont été analysés : pH, masse d'adsorbant et concentration initiale en colorant. Les capacités d'adsorption de l'argile ont été déterminées en utilisant les isothermes de Langmuir et Freundlich. La cinétique d'adsorption de la rhodamine B a été étudiée en utilisant les équations du pseudo-premier-ordre et du pseudo-second-ordre.

Cette étude est organisée en deux grandes parties :

- **Première partie** : Elle se compose d'une revue bibliographique et est divisée en deux chapitres :
 - Le premier chapitre offre un aperçu des structures et des propriétés générales des argiles ;
 - Le deuxième chapitre compile les informations disponibles sur les colorants synthétiques.
- **Deuxième partie** : Elle présente les résultats de l'étude sur l'élimination de la rhodamine B, un colorant synthétique, à l'aide de l'argile naturelle. Cette partie est également divisée en deux chapitres :
 - Le premier chapitre se concentre sur la caractérisation de l'argile naturelle provenant du gisement de M'Zila ;
 - Le deuxième chapitre est dédié à l'analyse de l'adsorption du colorant par l'argile naturelle.

Enfin, une conclusion générale résume l'ensemble des résultats obtenus.

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

Généralités sur les argiles

Généralités sur les argiles

Chapitre I : Généralités sur les argiles

I. 1. Définition

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. La définition dépend de la discipline concernée. Le géologue et le pédologue considèrent comme « argile » tout minéral de faible granulométrie, la limite étant fixée à 2 μm (Meunier, 2013). Les ingénieurs s'attachent plutôt aux propriétés de plasticité des matériaux argileux quelle que soit leur taille (Lemaire, 2004). Les céramistes regroupent les matériaux selon leur comportement au chauffage (Luckham and Rossi, 1999 ; Ait Saadi, 2003). 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 type quartz, oxydes de titane de très petite taille (Duchaufour, 1988).

Les minéraux argileux sont des aluminosilicates appartenant à la famille des phyllosilicates hydratés, microcristallins, à structure en feuillets (phyllites) provenant de l'altération géochimique et biochimique progressive des minéraux primaires du sol contenant divers éléments tels que le fer, le magnésium, le calcium et le potassium (Caillere *et al.*, 1966 ; Meunier, 2013 ; Duchaufour, 2015). Cette structure en feuillets, dont la surface basale est bien plus importante que l'épaisseur, permet à certaines espèces d'argiles d'adsorber de grandes quantités d'eau par adhésion et leur confère une forte réactivité chimique et physique, ce qui leur donne leur plasticité et fait gonfler certaines variétés.

I. 2. Organisations structurelles des argiles

Les argiles sont formées par l'empilement des feuillets élémentaires de structure bien définie, séparés par des intervalles désignés sous le nom d'espace interfoliaire et constitués par deux types de plans. Il s'agit du plan de tétraèdres noté Te et du plan d'octaèdres noté Oc. L'ensemble feuillet-espace interfoliaire est appelé "unité structurale" du minéral phylliteux (figure I-1). (Bergaya *et al.*, 2006 ; Pham, 2006 ; Bergaya et Lagaly, 2013).

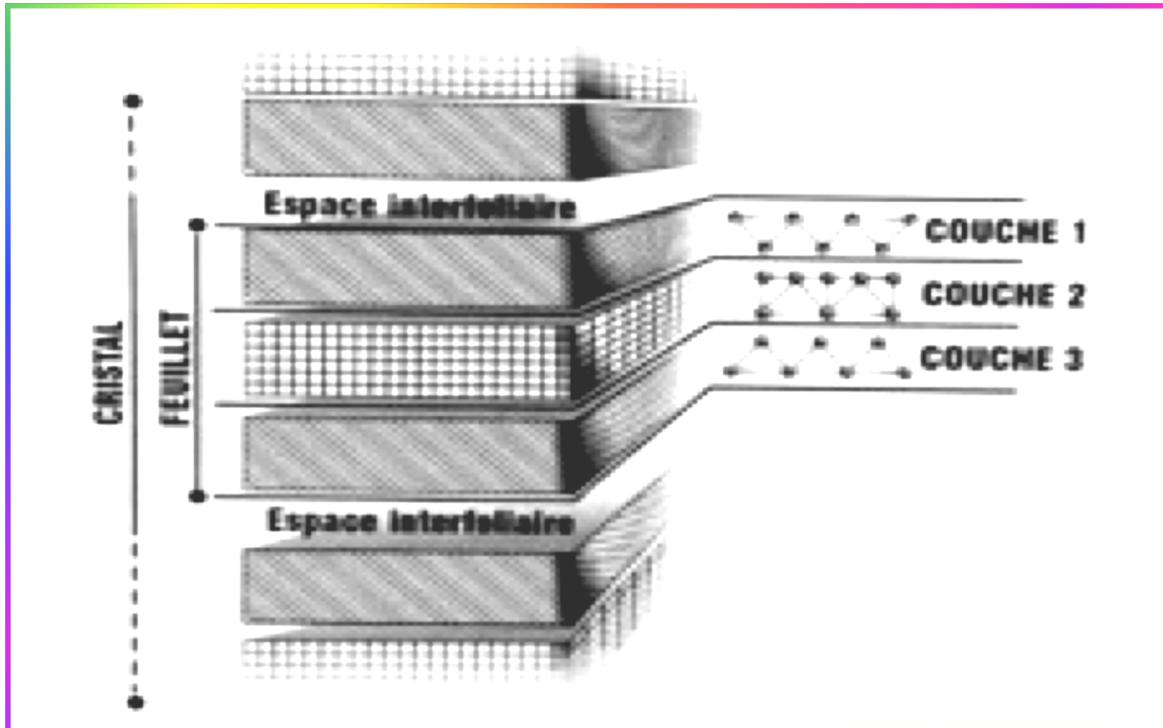


Figure I-1 : structure d'une argile 2:1 (Adrienne, 2003).

I. 2. 1. Éléments structuraux des feuillets

Le plan de tétraèdres est composé de tétraèdres d'atomes d'oxygène autour de chaque atome de silicium (figure I-2). Un tétraèdre est lié à un autre par le biais d'une liaison hautement covalente grâce au partage d'atomes d'oxygène, le cation tétraédrique généralement Si^{4+} , peut être substitué par Al^{3+} ou Fe^{3+} (Caillère *et al.*, 1982b ; Ruellon and Deletang, 1997). Électriquement, les quatre charges positives de l'ion silicium sont neutralisées par quatre charges négatives appartenant aux quatre ions O^{2-} qui entourent l'ion Si^{4+} , il reste quatre charges négatives libres, compensées par les charges positives de cations voisins. (Duchaufour, 1988 ; Bergaya *et al.*, 2006).

Généralités sur les argiles

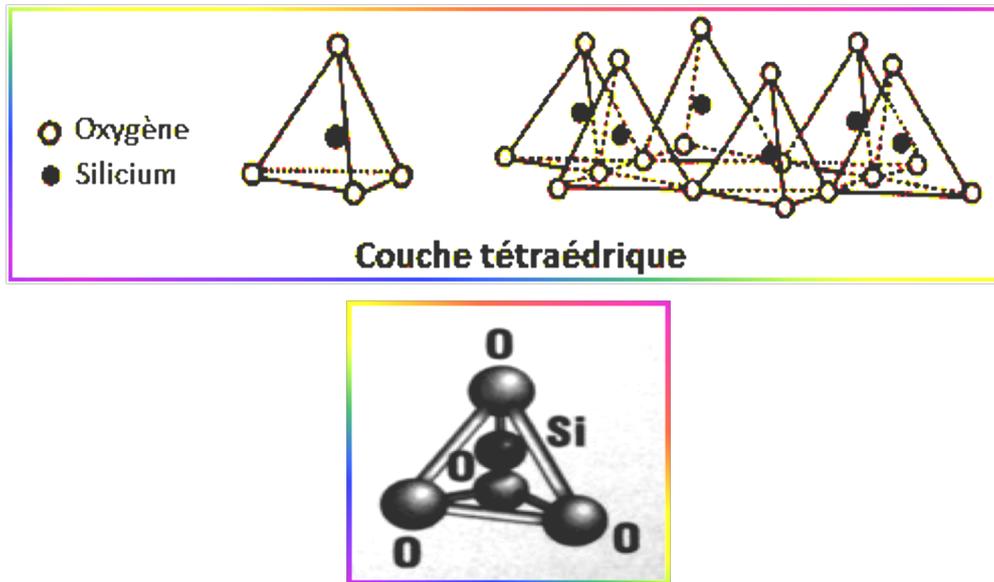


Figure I-2 : Représentation de la couche tétraédrique (Morel, 1989).

Le plan d'octaèdres est formé par des atomes d'oxygènes et des groupements hydroxyles autour de chaque atome d'aluminium (figure I-3), les cations octaédriques sont généralement Al^{3+} , Mg^{2+} ou Fe^{3+} (Ruellon and Deletang, 1997 ; Luckham and Rossi, 1999). Electriquement, les trois charges positives de l'ion aluminium sont neutralisées par trois charges négatives des anions de l'octaèdre; pour utiliser complètement leurs charges négatives (Meunier, 2013).

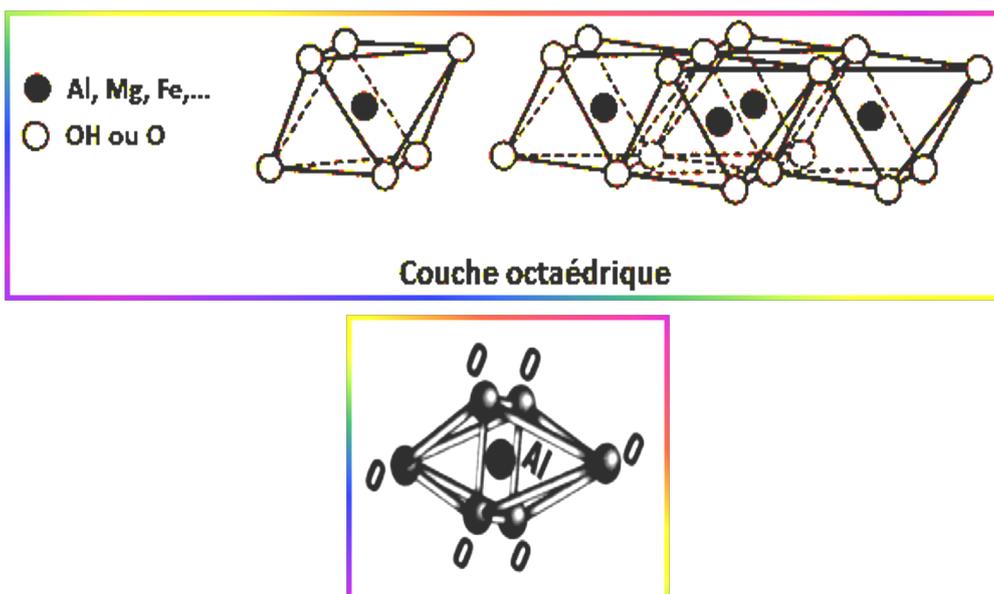


Figure I-3 : Représentation de la couche octaédrique (Morel, 1989).

Généralités sur les argiles

Suivant l'ordre d'empilement des couches octaédriques (Oc) et tétraédriques (Te), les minéraux argileux sont classés en trois types (figure I-4) (tableau I-1):

✦ Le type 1 : 1 (Te-Oc)

Le feuillet élémentaire est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (Ibn Ghazala, 2009). Celles-ci mettent en commun un plan compact d'ions O^{2-} et OH^- . Dans la couche octaédrique, deux cavités octaédriques sur trois sont occupées par des cations Al^{3+} , tandis que la couche tétraédrique est dépourvue en principe de substitution isomorphe. Donc le feuillet est neutre et sa capacité d'échange cationique est très faible (0,03 à 15 méq/100 g) (El Hachmi, 2013). L'épaisseur de ce type de feuillet est de l'ordre de 7 Å (cas de la kaolinite) (Duchaufour, 1988).

✦ Le type 2 : 1 (Te-Oc-Te)

Le feuillet est formé par l'intercalation d'une couche octaédrique intercalée entre deux couches tétraédriques (Ibn Ghazala, 2009 ; Errais, 2011). Cet empilement est réalisé par la mise en commun de deux plans compacts d'ions O^{2-} et OH^- . La couche octaédrique a une composition différente suivant les argiles, de sorte qu'il convient de distinguer deux types : le premier type est dioctaédrique telles que les illites et les smectites (montmorillonites, saponites, beidellites et les nontronites) et le second type est trioctaédrique (cas des vermiculites) (Duchaufour, 1988). La couche est dite trioctaédrique si tous les sites octaédriques sont occupés par des cations divalents et dioctaédrique si seuls deux octaèdres sur trois sont occupés par des cations trivalents. La plupart des espèces de ce groupe sont des minéraux présentant des substitutions tétraédriques ou octaédriques, ou les deux simultanément et conduisent de ce fait à des feuillets chargés avec compensation des charges par l'intermédiaire de cations interfoliaires. Ces feuillets, séparés par des intervalles plus au moins larges, accusent une capacité d'échange cationique élevée (45 à 140 méq/100g) (Morel, 1989). L'épaisseur de ce type de feuillet est de l'ordre de 10 Å (Caillère *et al.*, 1982b ; Meunier, 2013).

✦ Le type 2 : 1 : 1 (Te-Oc-Te-Oc)

Les minéraux argileux de ce groupe sont caractérisés par un feuillet constitué, en plus des trois couches de la série 2/1, par une quatrième couche octaédrique qui s'insère dans l'espace interfoliaire (cas des chlorites) (Errais, 2011).

Ces trois groupes caractérisent les phyllites vraies, un quatrième groupe est représenté par les pseudophyllites, ou argiles fibreuses, telles que la sépiolite et la palygorskite. L'épaisseur de ce type de feuillet est de l'ordre de 14 Å (Decarreau, 1990).

Généralités sur les argiles

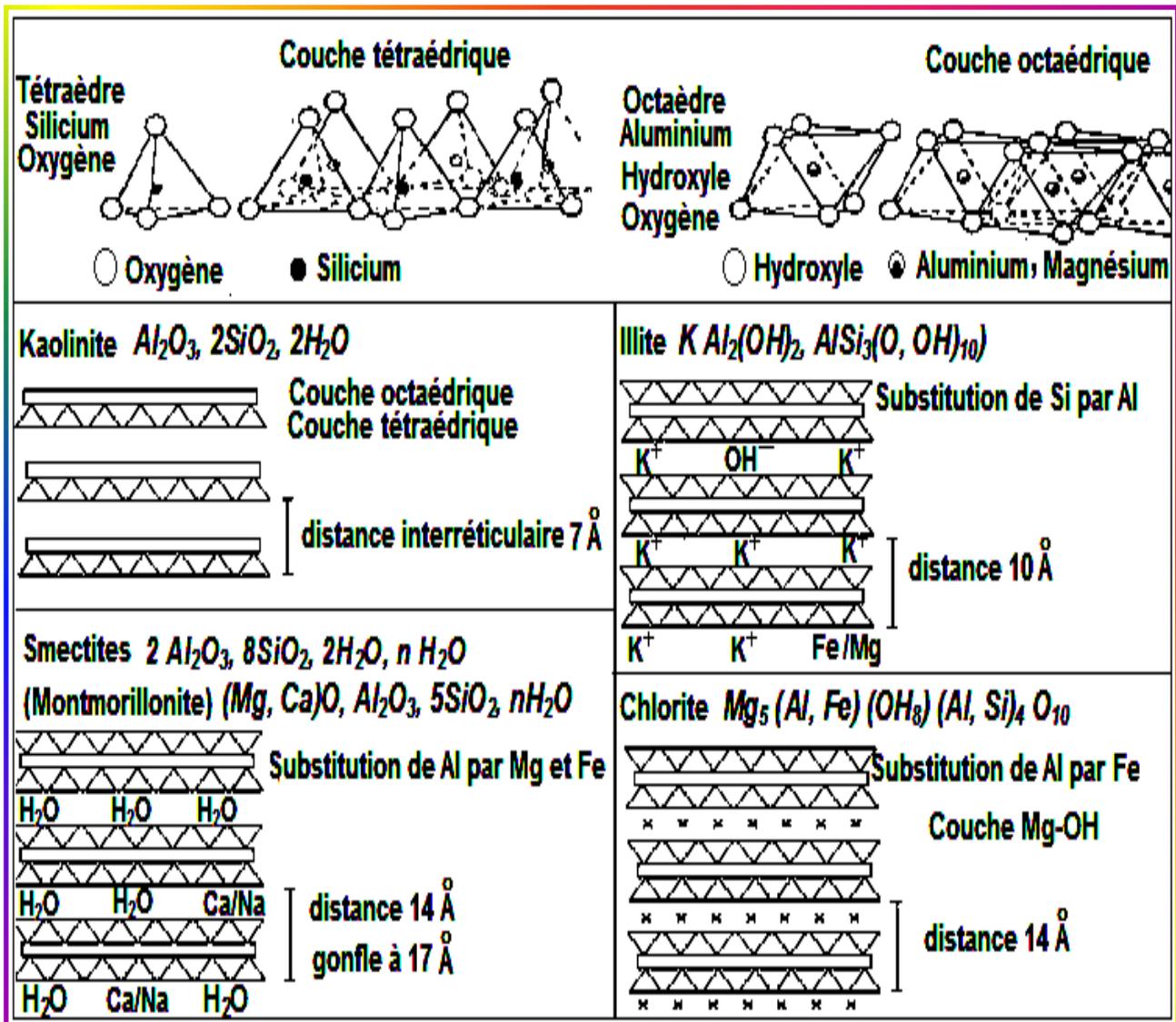


Figure I-4 : Types des minéraux argileux (Duchaufour, 1988).

Généralités sur les argiles

Tableau I-1 : Classification des phyllosilicates (Pédro, 1994).

MINÉRAUX 1/1	MINÉRAUX DIOCTAÉDIQUES	MINÉRAUX TRIOCTAÉDIQUES
$1T+1O = 4,5 \text{ \AA}$ Charge électrique du feuillet = 0 $1T+1O + \text{Esp.Int.} = 7 \text{ \AA}$	KAOLINITE Kaolinite, dickite, nacrite	SERPENTINE Amesite, berthiérine, chrsolite, antigorite, lizardite, cronstedtite, greenalite
MINÉRAUX 2/1	MINÉRAUX DIOCTAÉDIQUES	MINÉRAUX TRIOCTAÉDIQUES
$1T + 1O + 1T = 7 \text{ \AA}$ Charge électrique du feuillet = 0 $1T + 1O + 1T + \text{Esp.Int.} = 9 \text{ \AA}$	PYROPHYLLITE	TALC
Charge électrique du feuillet : 0,2-0,6 $1T + 1O + 1T + \text{Esp.Int.} = 10 - 18 \text{ \AA}$ Esp.Int. : cations +/- hydratés (Ca, Na) (Ch : 10 Å ; 2H ₂ O : 14 Å ; EG : 17 Å)	SMECTITES Al : montmorillonite, beidellite Fe : nontronite	SMECTITES Mg: saponite, stevensite, Hectorite
Charge électrique du feuillet : 0,6-0,9 $1T + 1O + 1T + \text{Esp.Int.} = 10 - 15 \text{ \AA}$ Esp.Int. : cations +/- hydratés (Ca, Na) (Ch : 10 Å ; 2H ₂ O : 14 Å ; EG : 14 Å)	VERMICULITES	VERMICULITES
Charge électrique du feuillet = 0,9 $1T + 1O + 1T + \text{Esp.Int.} = 10 \text{ \AA}$ Esp.Int. : cations non hydratés (K)	ILLITE, GLAUCONITE	
Charge électrique du feuillet = 1 $1T + 1O + 1T + \text{Esp.Int.} = 10 \text{ \AA}$ Esp.Int. : cations non hydratés (K, Na)	muscovite, phengite, paragonite Fe : céladonite	MICAS Mg-Fe : biotite, lépidolite, Phlogopite
Charge électrique du feuillet = 2 $1T + 1O + 1T + \text{Esp.Int.} = 10 \text{ \AA}$ Esp.Int. : cations non hydratés (Ca)	MICAS DURS Al : margarite, clintonite	
MINÉRAUX 2/1/1	MINÉRAUX DIOCTAÉDIQUES	MINÉRAUX TRIOCTAÉDIQUES
Charge électrique du feuillet variable $1T + 1O + 1T + 1O (\text{Esp.Int.}) = 14 \text{ \AA}$ (Esp.Int.) : feuillets octaédrique (type brucite ou gibbsite)	CHLORITES Donbassite CHLORITES Di- TRIOCTAÉDIQUES	Diabantite, penninite, chamosite, brunsvigite, ripidolite, spheridanite

I. 2. 2. Plans ioniques – Maille - Formule structurale

Un feuillet peut être considéré comme une succession de plans ioniques dont la superposition dessine les structures tétraédriques et octaédriques. Choisissons l'exemple le plus simple, la kaolinite,

Généralités sur les argiles

dont le feuillet comprend deux couches; ce feuillet comprend trois plans d'ions O^{2-} ou OH^- (rayons ioniques voisins de 1,3 Å) (Morel, 1989) entre lesquels se glissent deux plans d'ions plus petits (figure I-5):

- le plan des ions Si^{4+} ;
- le plan des ions Al^{3+} .

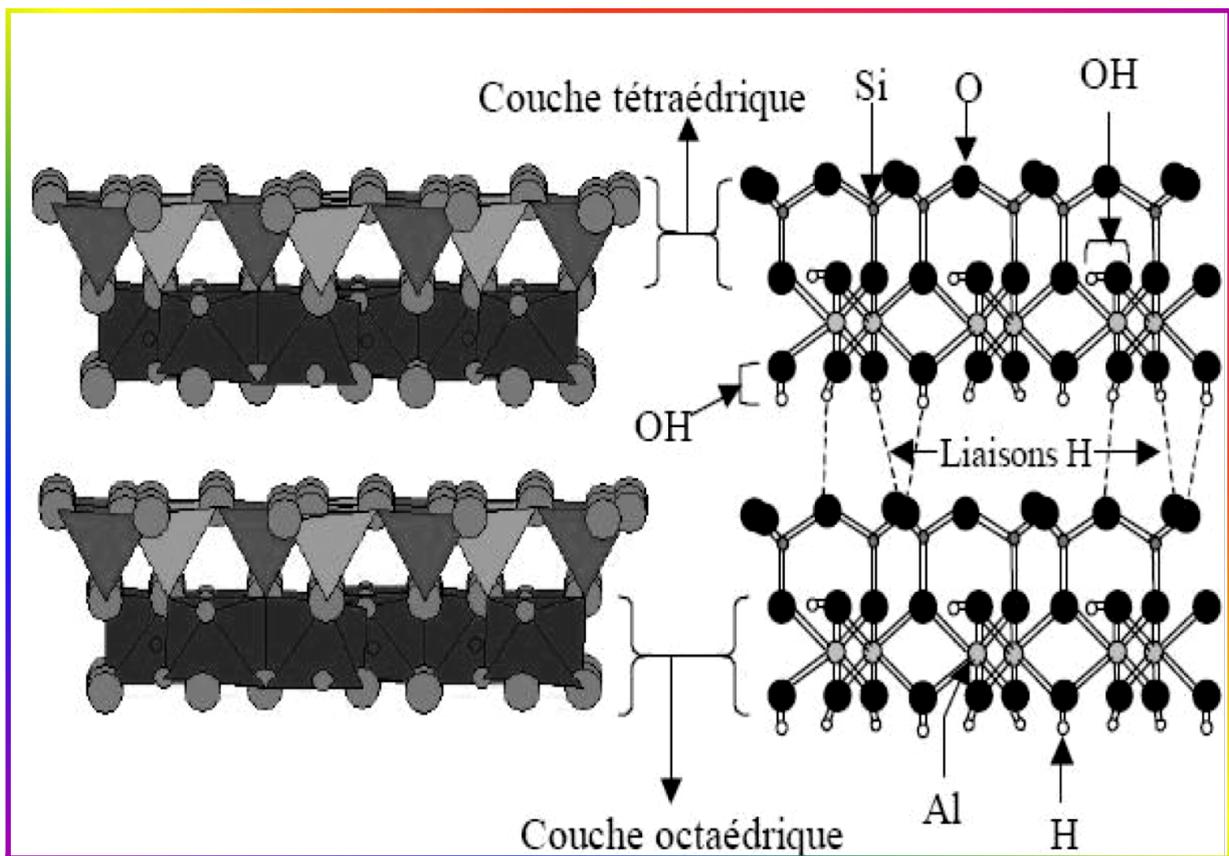


Figure I-5 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux dans le cas de la kaolinite (Pédro, 1994).

On appelle maille le plus petit volume présentant toutes les caractéristiques du cristal électriquement neutre (Decarreau, 1990). Ainsi, pour un minéral argileux tel que la kaolinite, la maille comprend, quatre cavités tétraédriques et six cavités octaédriques. Pour assurer la neutralité électrique du feuillet, chaque cavité tétraédrique doit être occupée par un ion Si^{4+} tandis que quatre sur six des cavités octaédriques sont occupées par des ions Al^{3+} ; le balancement des charges est ainsi assuré, comme il est indiqué ci-après (tableau I-2) dans le cas de la kaolinite, de formule générale $Si_4O_{10}Al_4(OH)_8$

Généralités sur les argiles

(Caillère *et al.*, 1982a ; Decarreau, 1990). Ce type de structure est qualifié de dioctaédrique (Caillère *et al.*, 1982a ; Morel, 1989).

Tableau I-2 : Répartition des atomes et des charges dans les plans ioniques de la kaolinite (Bakhti, 2005).

Plans ioniques	Eléments	Σ Charges
1	6 O ²⁻	12 ⁻
2	4 Si ⁴⁺	16 ⁺
3	4 O ²⁻ + 2 (OH ⁻)	10 ⁻
4	4 Al ³⁺	12 ⁺
5	6 (OH ⁻)	6 ⁻
Maille	Si₄O₁₀Al₄(OH)₈	0

I. 3. 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 (Decarreau, 1990) :

- des substitutions dans la couche tétraédrique, Si⁴⁺ peut être remplacé par Al³⁺ ou Fe³⁺;
- des substitutions dans la couche octaédrique, Al³⁺ peut être remplacé par Mg²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺ ou Ti⁴⁺ dans les minéraux dioctaédriques, Mg²⁺ peut être remplacé par Li⁺, Fe²⁺ ou Fe³⁺ 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. Ils sont généralement facilement

Généralités sur les argiles

échangeables contre d'autres cations. Leur proportion pondérale permet de définir la capacité d'échange de l'argile (Tessier, 1984).

I. 4. Principales familles des argiles

Parmi les types des minéraux argileux cités dans le tableau I.1, les principales familles sont les kaolinites, les illites et les smectites.

❖ kaolinites

Ce type d'argile se caractérise par un feuillet de type 1 : 1, dioctaédrique, sans substitution de formule $2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements des feuillets (figure I-6), les feuillets sont généralement accolés (épaisseur 7 Å). La faible capacité d'échange des kaolinites sont dues à des sites de surface amphotères (Pédro, 1994 ; Bergaya et Lagaly, 2013 ; Meunier, 2013).

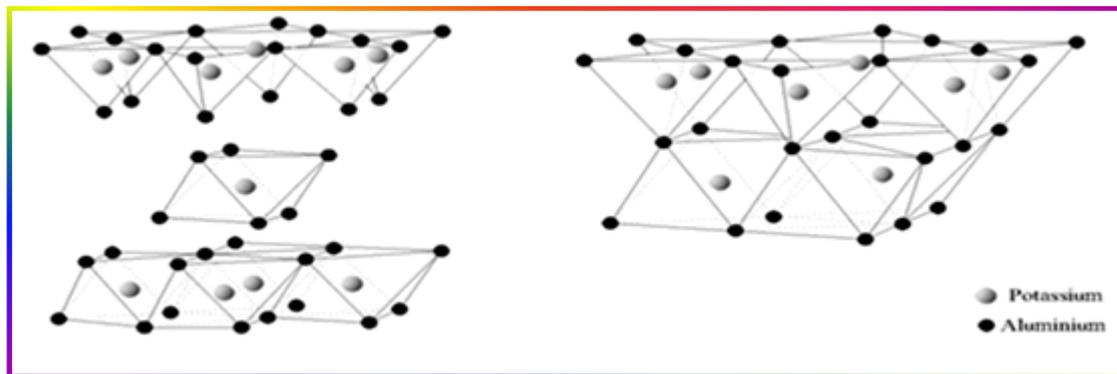


Figure I-6 : Structure de la kaolinite (Viallis-Terrisse, 2001).

❖ Illites

Appelées argiles micacées, de type 2 : 1, Le feuillet primaire est constitué d'un feuillet octaédrique entouré de deux feuillets tétraédriques (figure I-7), sans substitution. Les feuillets possèdent une charge globale négative qui est compensée par des ions potassium qui ne sont que très faiblement échangeables. Ceci induit une liaison très forte entre les feuillets élémentaires. L'empilement de ces feuillets est alors ordonné et rigide et il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires, ce qui confère à la particule élémentaire associée une grande stabilité (Decarreau, 1990 ; Meunier, 2013).

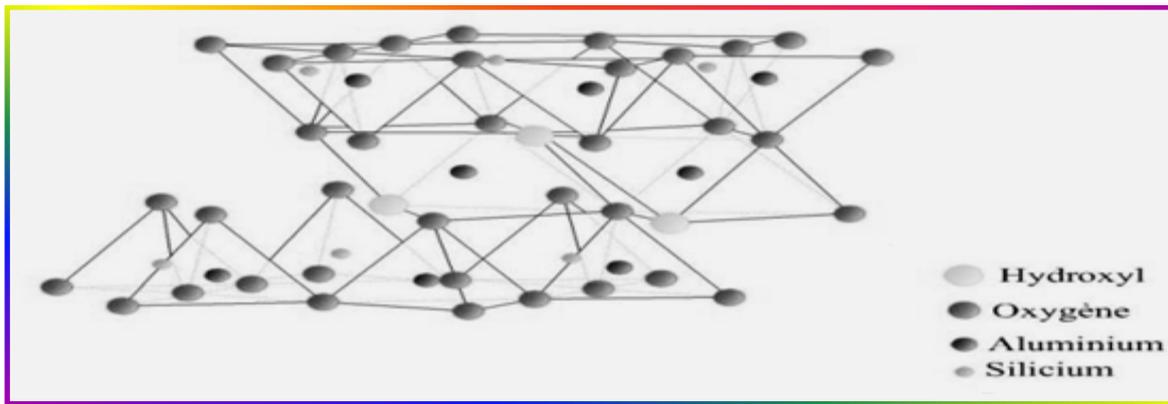


Figure I-7 : Structure de l'illite (Celso, 1998).

❖ Smectites

Ces argiles sont constituées de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (type 2 : 1) (figure I-8). Ces minéraux argileux diffèrent selon que les substitutions isomorphiques sont prédominantes dans les couches tétraédriques et/ou octaédriques ainsi que selon la composition chimique de leurs couches octaédriques, autrement dit suivant que si le minéral est dioctaédrique ou trioctaédrique (El Hachmi, 2013) (tableau I-3).

Généralités sur les argiles

Tableau I-3 : Les différents types de smectites (Roussel, 2002).

Substitutions Tétraédriques / Substitutions Octaédriques		Substitutions croissantes		
		Pas de Substitutions	Substitutions	
	$\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+}$		$\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \begin{array}{ l} \text{Al}^{3+} \\ \text{Fe}^{3+} \end{array}$	
Pas de substitutions		SMECTITES DIOCTAEDRIQUES		
			Pôle Beidellites	Pôle Nontronites
Substitutions croissantes	$\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+}$ $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+}$	MONTMORILLONITES	BEIDELLITES	NONTRONITES
	Pas de substitutions	SMECTITES TRIOCTAEDRIQUES		
	$\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \square$	STEVENSITES	SAPONITES	
	$\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \begin{array}{ l} \text{Al}^{3+} \\ \text{Fe}^3 \end{array}$			
	$\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Li}^+$	HECTORITES		

Généralités sur les argiles

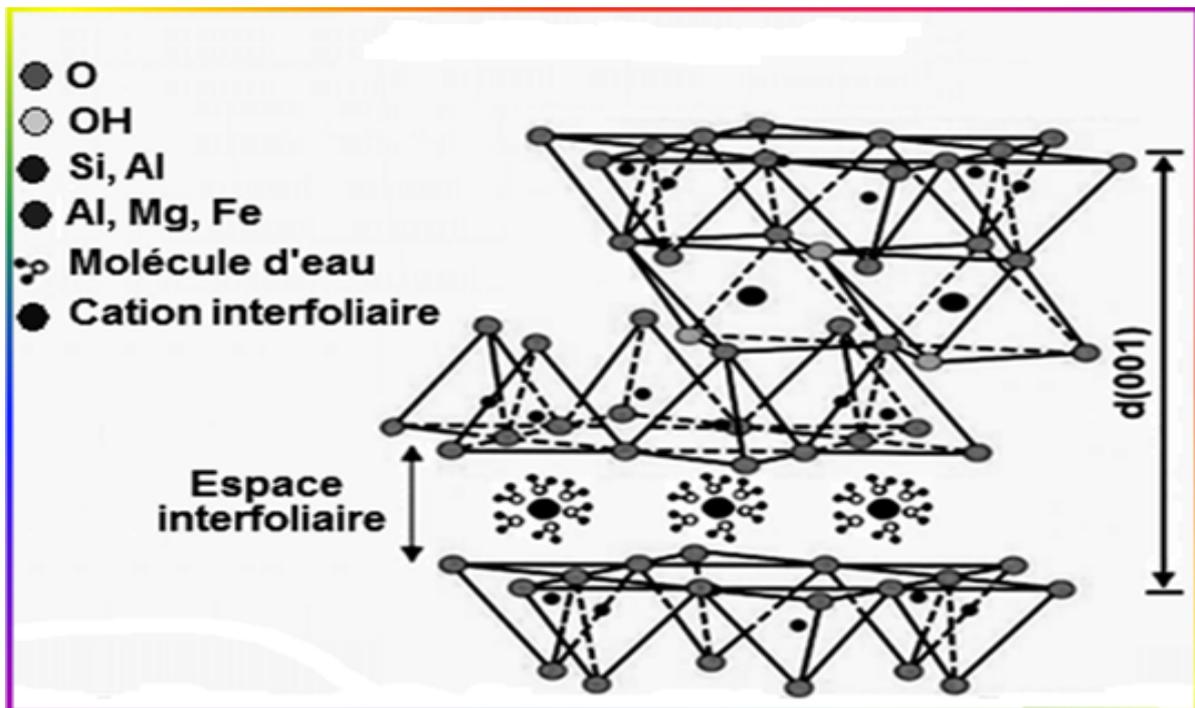


Figure I-8 : Structure d'une smectite (Pedro, 1994)

Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée puisque les charges sont réparties aussi bien sur les faces externes que sur les faces internes des feuillets (Bergaya et Lagaly, 2013). Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire et le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative. Cette possibilité de gonflement des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme « d'argiles gonflantes » (Errais, 2011).

La montmorillonite appartient à la famille des smectites dioctaédriques où l'aluminium octaédrique peut être remplacé par un atome de magnésium (Bakhti, 2005) (figure I-9). Les deux couches de silicium et la couche centrale d'aluminium octaédrique sont disposées de telle sorte que les atomes d'oxygène des sommets de chaque tétraèdre de silicium et un des plans d'hydroxyles de la couche octaédrique, se situent dans un même plan. Les sommets des tétraèdres sont formés par quatre atomes d'oxygène reliés à l'atome de silicium central ainsi qu'aux atomes d'oxygène des octaèdres par liaisons covalentes. Les octaèdres ont par contre leurs sommets occupés par quatre atomes d'oxygène et de deux hydroxyles de la couche octaédrique placés directement en dessous des cavités hexagonales du réseau d'oxygène de la couche tétraédrique. La distance interfoliaire (notée $d(001)$), varie selon le type de phyllosilicate. Elle correspond à la dimension de la maille cristalline dans la direction (001). Elle est fonction du type de cation compensateur et de l'état d'hydratation du silicate. Dans le cas d'une montmorillonite anhydre, elle vaut environ 9,6 Å (Bensid, 2016).

Généralités sur les argiles

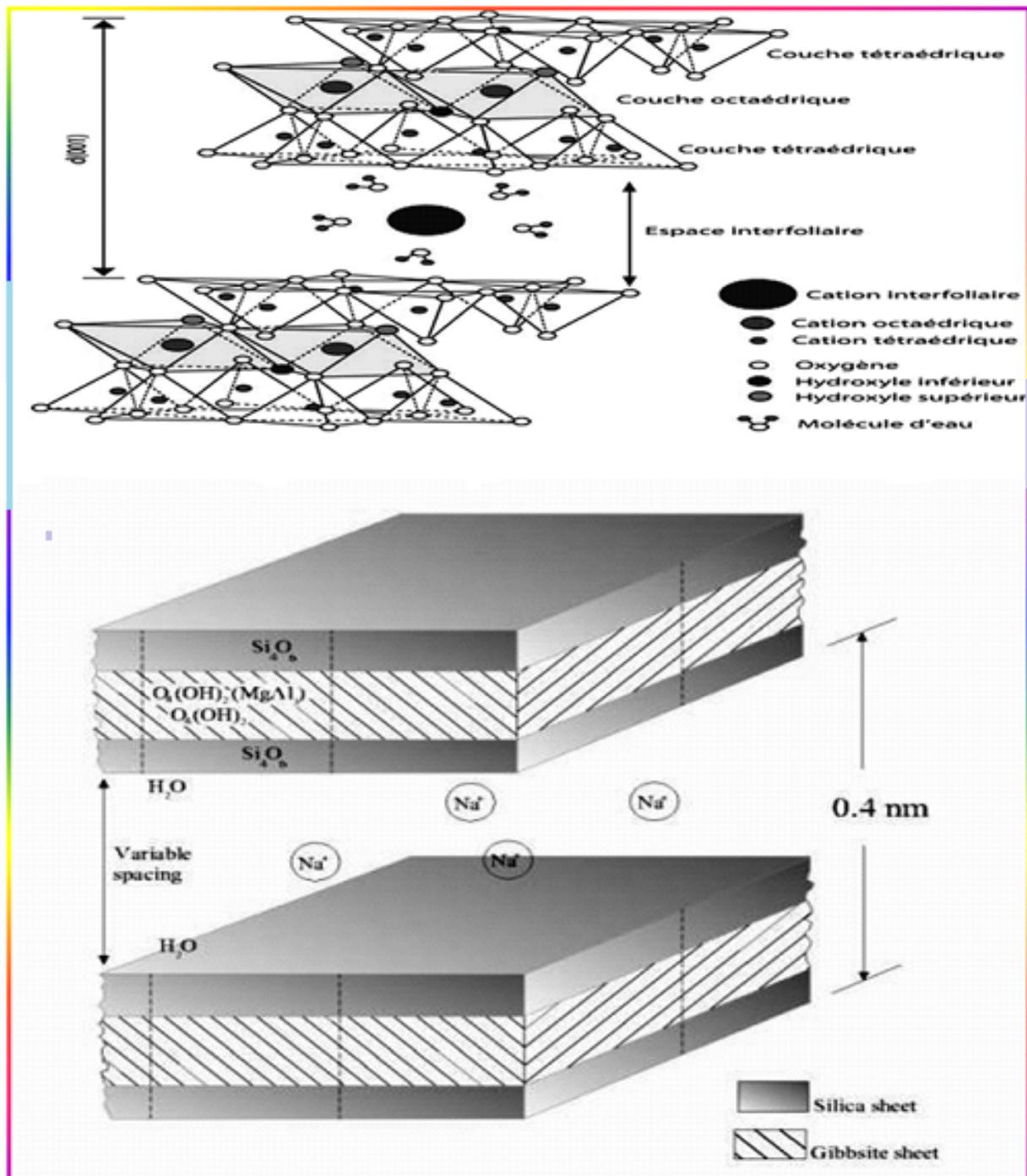


Figure I-9 : Structure de la montmorillonite (White, 2006).

La formule structurale de la montmorillonite est la suivante (Caillère *et al.*, 1982b ; Boukerroui, 2002):

Généralités sur les argiles



Les exposants IV et VI désignent les couches tétraédriques et octaédriques respectivement. M_x désigne le cation échangeable logé dans l'espace interfoliaire; il compense le déficit de charge existant dans la maille élémentaire. Le cation compensateur peut être le sodium ou le potassium mais le plus souvent le calcium et le magnésium dans les échantillons naturels (Tessier, 1984 ; Morel, 1989).

I. 5. Propriétés physico-chimiques des smectites

I. 5. 1. Colloïdalité

La nature colloïdale des particules argileuses est liée à la finesse de leur dimension et aux charges électriques négatives qu'elles présentent en suspension à leur surface (Jones *et al.*, 1992 ; Sposito *et al.*, 1999). Dans le cas d'une smectite, la charge est due d'une part à des substitutions isomorphiques au niveau de la couche octaédrique ou tétraédrique et d'autre part, à la dissociation des groupes hydroxyles de bordures (Fies, 1971). Les grains ainsi chargés négativement sur leur périphérie se repoussent dans des solutions imprégnantes et il se produit une défloculation avec formation de suspension stable. Ceci présente un avantage certain quand il s'agit d'éliminer des impuretés de densité relativement élevées.

I. 5. 2. Propriété de gonflement

On entend par gonflement l'accroissement de la distance interfoliaire dû à l'insertion de molécules de nature variée, mais particulièrement de l'eau (Sposito and Prost, 1982). Ce phénomène dépend de la charge du feuillet, de la localisation de celle-ci et de la nature des cations de compensation (Caillère *et al.*, 1982a ; Duchaufour, 1988). Les forces d'origine électrostatique ou de type de Van Der Waals qui maintiennent les feuillets liés sont suffisamment faibles pour permettre la pénétration, indépendamment de l'eau, d'espèces volumineuses organiques ou minérales (Srivastava, 1989 ; Kacha *et al.*, 1997 ; Yariv and Cross, 2001 ; Boukerroui, 2002). Le gonflement permet d'augmenter la distance interfoliaire jusqu'à 19 Å, c'est d'ailleurs, la valorisation de cette propriété

Généralités sur les argiles

particulière qui a permis d'obtenir des argiles organiques ou inorganiques (Decarreau, 1990 ; Bakhti *et al.*, 2001 ; Bouras *et al.*, 2003 ; Hongping *et al.*, 2014 ; Shah *et al.*, 2016).

I. 5. 3. Propriété d'échange

La substitution isomorphique dans les couches octaédriques par des cations de valences inférieure à celle des cations Al^{3+} , crée un déficit de charge positive et confère au feuillet une charge globale négative. La neutralisation de cette charge est assurée par des cations échangeables (de compensation), localisés dans l'espace interfoliaire (Meunier, 2013). Si les substitutions isomorphiques de Si^{4+} par Al^{3+} ont lieu au niveau de la couche tétraédrique, l'excès de charge négative est localisé beaucoup plus près des oxygènes de la surface, permettant la formation de complexes très forts avec des cations ou des molécules d'eau. Cet échange est quantifié par une grandeur appelée capacité d'échange cationique (c.e.c). Elle est exprimée en milliéquivalentgramme de cations échangés par 100 grammes d'argile (Chiu *et al.*, 1990 ; Pédro, 1994).

I. 5. 4. Surface spécifique

La surface spécifique est une propriété essentielle dans la caractérisation des matériaux poreux, elle désigne l'ensemble des surfaces accessibles à des particules ioniques, elle est exprimée en m^2/g . On peut distinguer (Wakim, 2005):

- ✧ Les surfaces des plans extérieurs formant les bases des particules, ce sont les surfaces externes;
- ✧ Les surfaces cumulées de tous les plans des feuillets, qui limitent les espaces interfoliaires, appelées surfaces internes ;
- ✧ Les surfaces qui marquent latéralement les limites des feuillets, ce sont les surfaces latérales.

La mesure de la surface spécifique est basée sur la formation d'une monocouche de la substance adsorbée, connaissant les dimensions des molécules et leurs possibilités d'arrangements, en déterminant alors la quantité fixée, on peut évaluer la surface qui leur sert de support. Les corps adsorbables qui permettent d'obtenir des résultats satisfaisants sont : les gaz inertes (N_2), hydrocarbures aliphatiques ou des polyalcools simples comme le glycol ou glycérol. L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé. Les valeurs de la surface spécifique et de la capacité d'échange cationique de quelques argiles sont présentées dans le tableau I-4.

Généralités sur les argiles

Tableau I-4 : La surface spécifique et la capacité d'échange cationique de quelques argiles (Morel, 1996).

Argile	Surface interne (m ² .g ⁻¹)	Surface externe (m ² .g ⁻¹)	Surface totale (m ² .g ⁻¹)	C.E.C (méq/100g)
Kaolinite	0	10-30	10-30	5-15
Illite	20-55	80-120	100-175	10-40
Smectite	600-700	80	700-800	80-150
Vermiculite	700	40-70	760	100-150
Chlorite	-	100-175	100-175	10-40

CHAPITRE II

Concepts de base sur les colorants

Concepts de base sur les colorants

Chapitre II : Concepts de base sur les colorants

II. 1. Introduction

On désigne par le terme de colorant toute substance colorée, d'origine organique ou minérale, capable de se fixer sur un support (textile, papier, aliment...) et de changer sa couleur. Un colorant peut être une teinture s'il est soluble dans le milieu qu'il colore ou un pigment s'il est insoluble dans ce milieu (Hammami, 2008).

L'apparition des teintures naturelles remonte très loin. En Égypte, à l'époque pharaonique, on pratiquait déjà cet art, mais il semblerait que le véritable berceau de la teinture se trouvait en Mésopotamie, les gaulois et les germains commencèrent à utiliser des teintures au cours du dernier millénaire avant J.-C. (Errais, 2011).

Aux fils des temps, les progrès considérables de la chimie donnent naissance à de nouveaux colorants synthétiques et l'on s'aperçut qu'ils résistaient aussi bien que les colorants naturels aux agressions du temps. Aujourd'hui, la quasi-totalité des colorants et d'origine synthétique en raison de leur bon marché, de leur résistance à la lumière et à la putréfaction (Ncibi *et al.*, 2008 ; Errais, 2011).

La coloration des substances résulte d'une absorption sélective de certaines radiations composant la lumière blanche. Cette absorption est due à la présence dans la molécule de colorant de groupements fonctionnels insaturés appelés chromophores, absorbant la lumière (Golka *et al.*, 2004). Comme exemple on peut citer: —N=N— , —NO_2 , —NO . Un chromophore est insuffisant pour faire apparaître la coloration: il absorbe dans l'UV, mais il doit être conjugué avec d'autres groupements chromophores pour que la molécule soit colorée (Pagga and Taegar, 1994 ; Robinson *et al.*, 2002 ; Golka *et al.*, 2004 ; Errais, 2011).

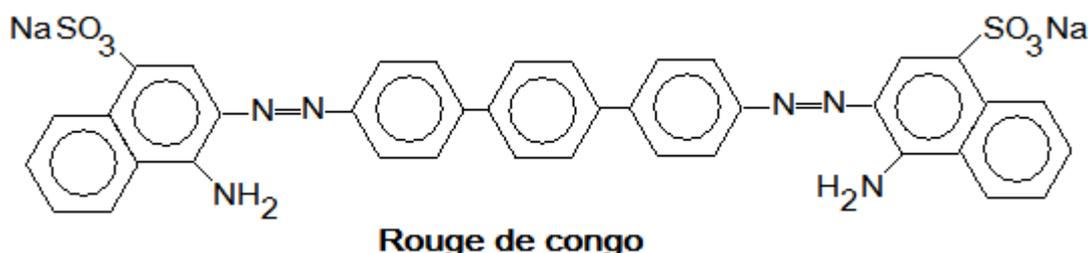
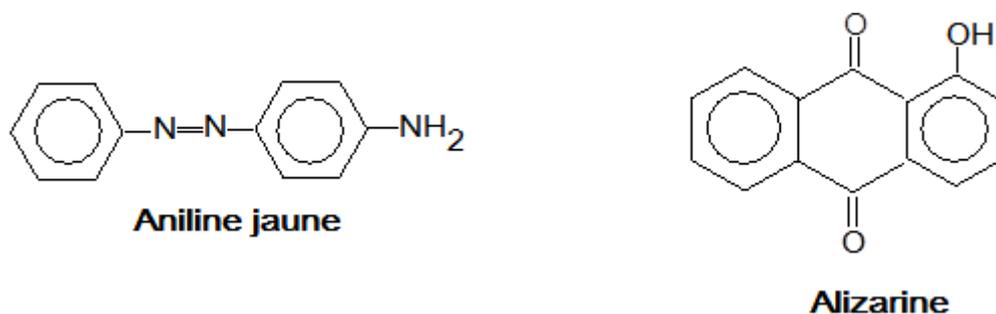
D'autres groupements appelés auxochromes, groupements fortement polaires acides ou basiques (amine, carboxyle, sulfonés et hydroxyle), sont aussi responsables d'une manière indirecte de la coloration des substances (Pagga and Taegar, 1994 ; Golka *et al.*, 2004), puisque leur existence dans les molécules de colorants fait déplacer la longueur d'onde d'absorption vers les plus faibles énergies et rendent ainsi la coloration plus visible.

Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes (Lefustec, 1979). Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur

Concepts de base sur les colorants

structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques (Golka *et al.*, 2004).

Exemples de structures de colorants (Errais, 2011 ; Guiza and Bagane, 2013) :



II. 2. Classification des colorants textiles

Les colorants sont classés selon leur structure chimique et suivant leur mode de fixation aux fibres (classification dite tinctorial).

II. 2. 1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore (Errais, 2011).

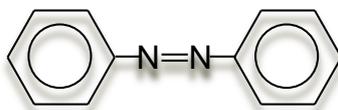
II. 2. 1. a. *Les colorants azoïques*

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de leur molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes (Lefustec, 1979).

Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Ces composés organiques, cancérogènes (Golka *et al.* 2004), sont réfractaires aux procédés de

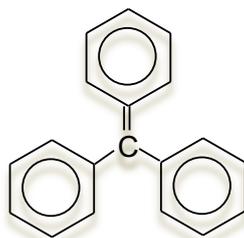
Concepts de base sur les colorants

traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation (Robinson *et al.*, 2001 ; Errais, 2011).



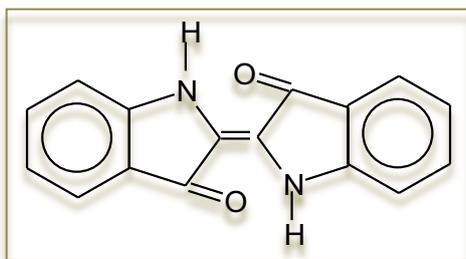
II. 2. 1. b. Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques ont une valeur commerciale certaine, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances (Robinson *et al.*, 2002). Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries du textile pour teindre la laine, la soie et le coton (Barka *et al.*, 2008). On les retrouve également dans le domaine médical comme agent antifongique chez les poissons et la volaille (Tahir *et al.* 2008).



II. 2. 1. c. Les colorants indigoïdes

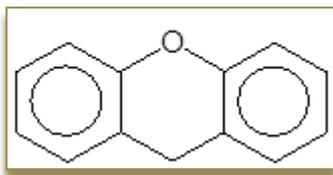
Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales (Crini, 2006).



Concepts de base sur les colorants

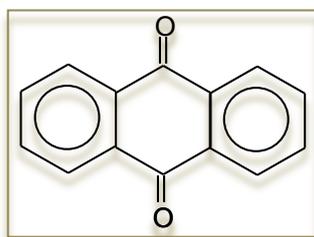
II. 2. 1. d. *Les colorants xanthènes*

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression (Mahalakshmi *et al.*, 2014).



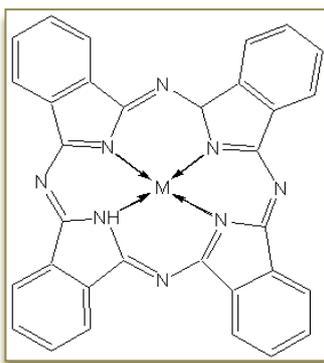
II. 2. 1. e. *Les colorants anthraquinoniques*

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose (Errais, 2011).



II. 2. 1. f. *Les phtalocyanines*

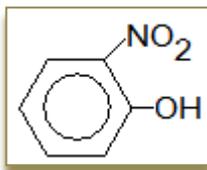
Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Différentes couleurs peuvent être créées par différents ions métalliques. Les colorants phtalocyanines ont beaucoup d'importance, en particulier lors de la coloration de matières plastiques.



Concepts de base sur les colorants

II. 2. 1.. g. *Les colorants nitrés et nitrosés*

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) (Barka *et al.*, 2008 ; Mahalakshmi *et al.*, 2014).



II. 2. 2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes (Robinson *et al.*, 2001).

II. 2. 2. a. *Les colorants acides ou anioniques*

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes 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 et les groupements amino ($-\text{NH}_2$) des fibres textiles (Crini, 2006).

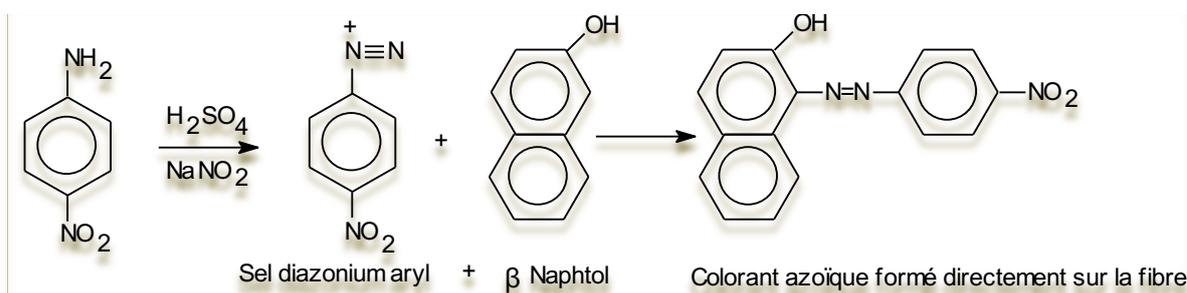
II. 2. 2. b. *Les colorants basiques ou cationiques*

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 (Crini, 2006).

Concepts de base sur les colorants

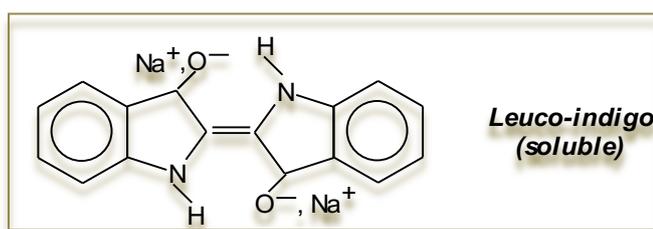
II. 2. 2. c. Les colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque (Barka *et al.*, 2008).



II. 2. 2. d. Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leuco-dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la ré-oxydation *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 (Mahalakshmi *et al.*, 2014).



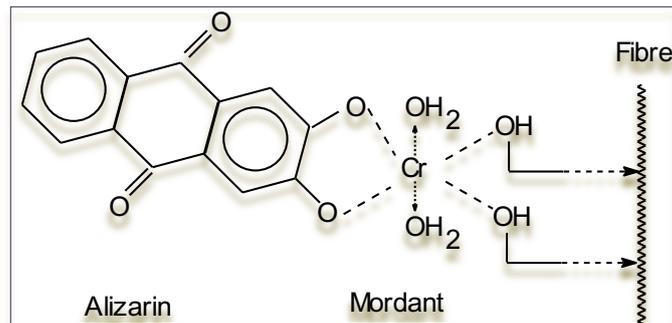
II. 2. 2. e. Les colorants réactifs

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. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides (Errais, 2011).

Concepts de base sur les colorants

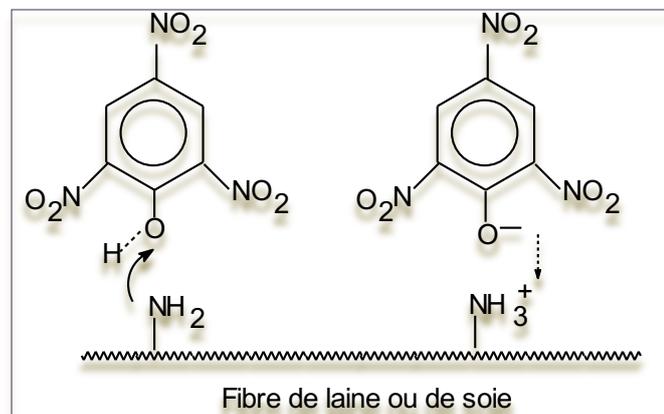
I. 2. 2. f. *Les colorants à mordants*

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 (Barka *et al.*, 2008 ; Errais, 2011 ; Mahalakshmi *et al.*, 2014).



II. 2. 2. g. *Les colorants directs*

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule (Barka *et al.*, 2008).



II. 2. 2. h. *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 (Lefustec, 1979 ; Ben Mensour *et al.*, 2011).

Concepts de base sur les colorants

II. 3. 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 l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques (Ben Mensour *et al.*, 2011 ; Errais, 2011).

II. 3. 1. 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 résiduel (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).

Concepts de base sur les colorants

II. 3. 2. Les dangers évidents

II. 3. 2.. a. *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).

II. 3. 2.. b. *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).

II. 3. 2.. c. *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 perçue par l'œil humain à partir de 5×10^{-6} g/L (Willmott *et al.*, 1998). Ces substances colorantes 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. 3. 3. Les dangers à long terme

II. 3. 3. a. *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).

II. 3. 3. b. *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

Concepts de base sur les colorants

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.

II. 3. 3. c. *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 triphénylméthanés selon Culp *et al.*, (2000).

II. 3. 3. d. *Sous produits de chloration (SPD)*

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanés 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).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE III

Analyse des caractéristiques de l'argile étudiée

Analyse des caractéristiques de l'argile étudiée

Chapitre III : Analyse des caractéristiques de l'argile étudiée

III. 1. Provenance de l'argile naturelle

L'argile brute utilisée dans le cadre de notre étude provient du gisement nommé M'Zila, situé à environ 10 kilomètres à l'est du village El Hchachta, une localité rattachée à la commune d'Ain Tédélès, dans la wilaya de Mostaganem. Ce site est actuellement exploité par l'entreprise 'Bental' Alger, qui est une filiale de l'entreprise nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles (ENOF). L'exploitation du gisement s'effectue à ciel ouvert. Une unité dédiée au traitement et à la valorisation des matières premières est installée sur place, permettant de produire un matériau commercialisé, principalement utilisé par l'ENAFOR pour la production de boues de forage.

III. 2. Adsorbant utilisé dans cette étude

L'échantillon d'argile que nous avons employé dans cette étude a été extrait sous forme de blocs dont le diamètre varie entre 1 cm et 15 cm. Cet échantillon présente une texture onctueuse, avec une teinte caractéristique vert-de-gris. Il est non friable en conditions sèches et a la particularité de se gonfler lorsqu'il est exposé à l'humidité. Après une étape de broyage et de tamisage, l'échantillon a été réduit en grains dont le diamètre est inférieur ou égal à 0,1 mm. Ce dernier est lavé par l'eau distillée puis son pH est ajusté à 7 par une solution d'acide chlorhydrique 2 mole/L.

III. 3. Analyses chimiques et minéralogiques de l'argile étudiée

III. 3. a. Analyse chimique

L'analyse chimique élémentaire de l'argile naturelle a été effectuée à l'aide d'un spectromètre à fluorescence X (Bruker-Axs: S8 TIGER) au Centre de Recherche et de Développement de l'entreprise Sonatrach de Boumerdès. Les résultats de l'analyse sont consignés dans le tableau III-5.

Tableau III-1 : Composition chimique de l'argile naturelle.

Constituants	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	SO ₃	Cl
Teneur en %	54.47	12.23	2.99	2.75	7.57	1.63	1.13	0.06	0.36	0.28	0.14

On observe une teneur élevée en silicium (Si), probablement due à la présence d'impuretés non argileuses telles que la silice libre (SiO₂) sous forme de quartz, ainsi que de la calcite (CaCO₃). En tant que matériau provenant d'un environnement naturel, il contient des impuretés associées à la fraction argileuse (fraction fine constituée de particules de dimensions inférieures à 2 µm) (Chiu et al., 1990 ; Bakhti et al., 2001 ; Bakhti, 2005 ; Fripart, 2005 ; Menouer, 2017 ; Zaidi, 2019). Ces

Analyse des caractéristiques de l'argile étudiée

données révèlent également que le matériau brut présente une teneur en fer et en magnésium nettement inférieure à celle rapportée pour les smectites riches en fer (nontronites) et en magnésium (saponites et hectorites) (avec des teneurs en Fe_2O_3 et MgO supérieures à 20 %) (Caillère *et al.*, 1982 ; Zaidi, 2019). Ces résultats suggèrent que notre échantillon de bentonite est proche d'une smectite de type beidellite ou montmorillonite.

III. 3. b. Analyse minéralogique

La diffraction des rayons X est une technique d'étude de la structure des argiles. On fait appel à cette analyse, le plus souvent, pour déterminer la nature des argiles et pour avoir des renseignements sur le feuillet et sur l'espace interfeuillet (Caillère *et al.*, 1982a ; Decarreau, 1990).

Dans cette étude, les analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées, sur poudre et sur lame orientée à l'air ambiant (température moyenne avoisine les 18 °C et une humidité relative moyenne de 53 %), à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance (raie K_α du cuivre $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, 40 kV, 20 mA).

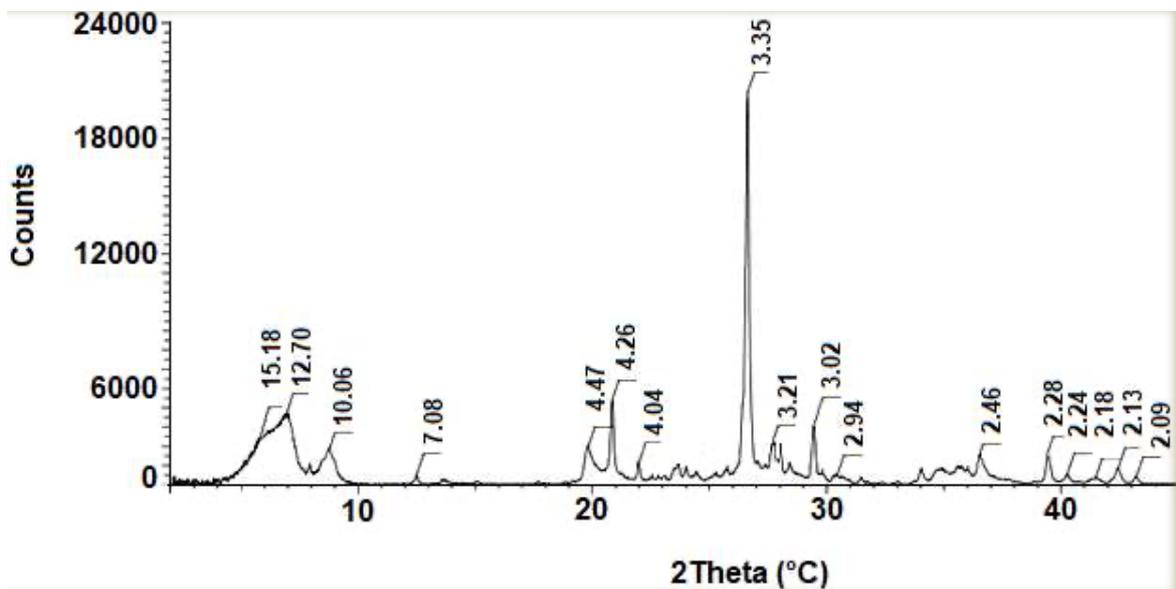


Figure III-1 : Diagramme de DRX, obtenu à partir de poudres désorientées de l'argile naturelle.

Le diagramme de diffraction des rayons X de l'argile étudiée (Figure III-1) montre deux raies caractéristiques d'une argile de type smectite bi-ionique, avec des distances basales d_{001} d'environ 15,18 Å et 12,70 Å. Cette smectite est saturée en deux cations, Ca^{2+} et Na^+ , dont la sphère d'hydratation contient respectivement une et deux couches d'eau dans les conditions habituelles

Analyse des caractéristiques de l'argile étudiée

d'humidité du laboratoire (Brown et Brindley, 1980 ; Holtzapffel, 1985 ; Çoban et Ece, 1999 ; Bouna et al., 2012 ; Zaidi et al., 2019). Les cations Ca^{2+} et Na^+ sont couramment présents sur les sites d'échange des smectites de gisements (Hubert et al., 2009 ; Zaidi, 2019). De plus, les raies de la kaolinite à 7,08 Å et 3,52 Å, ainsi que celles de l'illite à 10,06 Å et 3,35 Å, sont également visibles avec une faible intensité (Figure III-1) (Caillère et al., 1982 ; Kontoyannis et Vagenas, 2000 ; 2020). Des recherches antérieures sur la caractérisation minéralogique de la fraction fine ($< 2 \mu\text{m}$) ont été réalisées par Belhanafi et al. (2019), qui ont montré que la phase argileuse est majoritairement composée d'une smectite à caractère béidellitique, avec une faible proportion de kaolinite et d'illite. Enfin, le diagramme de diffraction X de l'argile naturelle indique la présence de pics correspondant à d'autres phases cristallines non argileuses, telles que le quartz, le feldspath, la calcite et la dolomite, présentes comme impuretés (Hubert et al., 2009 ; Bouna et al., 2012 ; Khatem, 2017).

III. 4. Mesure de la capacité d'échange cationique (c.e.c.)

La capacité d'échange cationique d'une argile représente la taille du réservoir permettant de stocker de manière réversible certains éléments cationiques. Elle est liée à la nature d'argile. Il existe plusieurs méthodes normalisées de mesure de la c.e.c., mais la plus courante est la méthode au bleu de méthylène que nous avons adapté dans notre étude (Hang and Brindley, 1970 ; Kahr and Madsen, 1995). Cette méthode consiste à déplacer tous les cations sorbés sur les sites d'échanges de la c.e.c, par un cation unique, qui est le bleu de méthylène (B.M). Ce dernier est dosé par spectrophotométrie.

L'expérience a été réalisée à la température ambiante en mettant en contact une masse fixe de 15 mg d'argile naturelle avec une solution aqueuse de bleu de méthylène à 0,1 g/l de volume variable. Les volumes des suspensions obtenus sont ajustés à 50 ml par l'eau distillée. Les suspensions sont agitées durant deux heures après quoi, elles sont centrifugées. Dans le surnageant, on mesure la concentration résiduelle en bleu de méthylène par spectrométrie UV-VIS. Le bleu de méthylène utilisé est un réactif Merck de qualité RP (99,5%). L'étude de son spectre visible à des longueurs d'onde compris entre 500 et 800 nm, réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible type JENWAY 6305 muni d'une cuve de 1cm de largeur, a permis de déterminer la longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorbance (λ_{max}), elle est de l'ordre de 660 nm (figure III-2). Entre des valeurs de pH comprises entre 6 et 8, ce paramètre n'a pratiquement pas d'effet sur les valeurs de λ_{max} (figure III-3).

Analyse des caractéristiques de l'argile étudiée

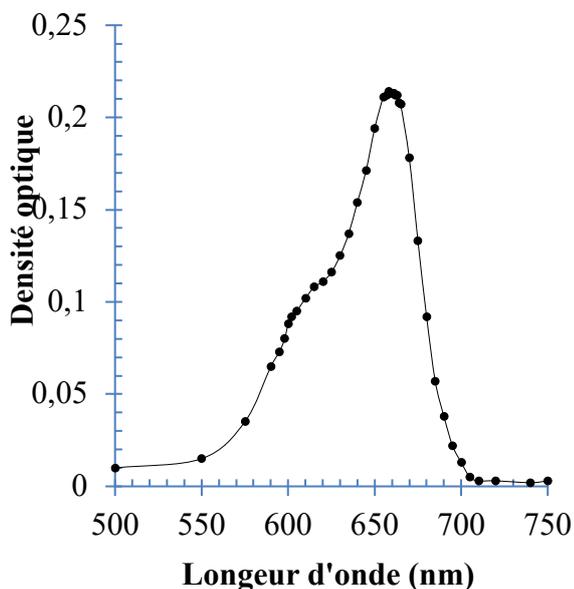


Figure III-2 : Détermination de λ_{\max} du B.M.

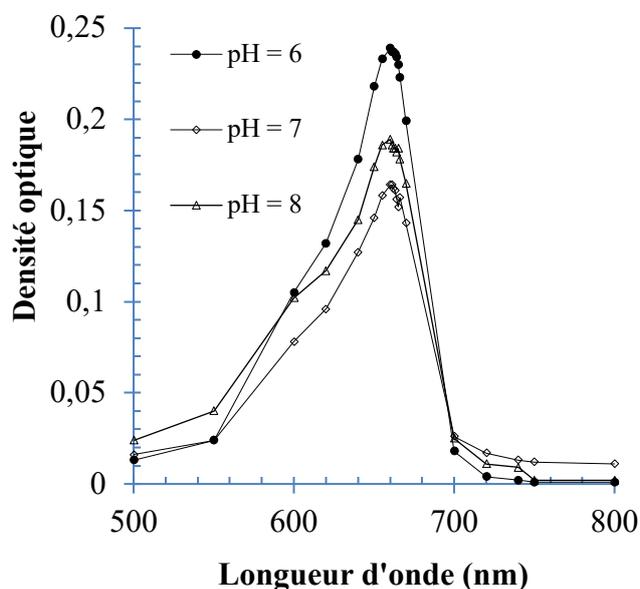


Figure III-3 : Influence du pH sur λ_{\max} .

Sur la base de ce résultat, nous avons établi la courbe d'étalonnage (figure III-4) de B.M qui donne la densité optique (D.O.) en fonction de la concentration (C) en bleu de méthylène dans un domaine compris entre 0 et 5 $\mu\text{mole/l}$. L'équation de la courbe d'étalonnage est : $D.O.=0,052X$ avec un coefficient de corrélation $R = 0,999$.

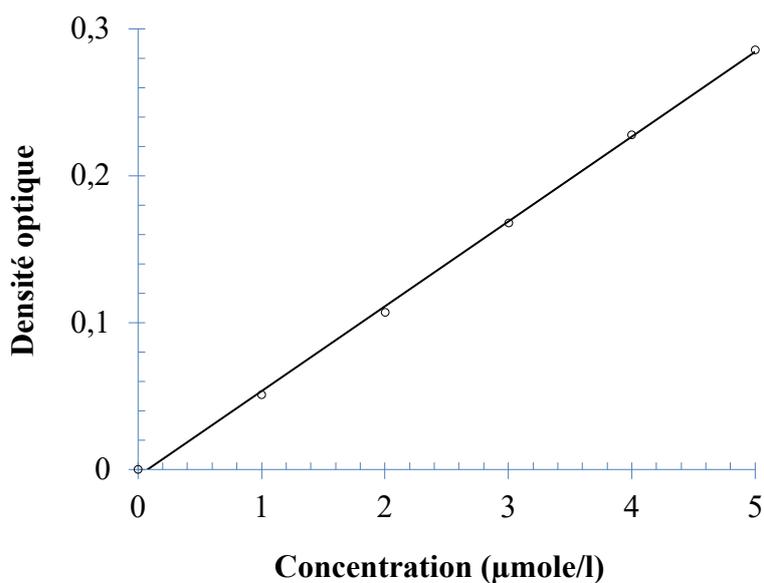


Figure III-4 : Courbe d'étalonnage de B.M.

Analyse des caractéristiques de l'argile étudiée

Le tracé des quantités fixées de B.M par 100 g d'argile naturelle (mécq/100g) en fonction des quantités ajoutées de B.M par 100 g d'argile naturelle (figure III-5) nous a permis de calculer la c.e.c. Cette dernière correspond au point de floculation optimal (quantité maximale en B.M adsorbée) (Hang and Brindley, 1970).

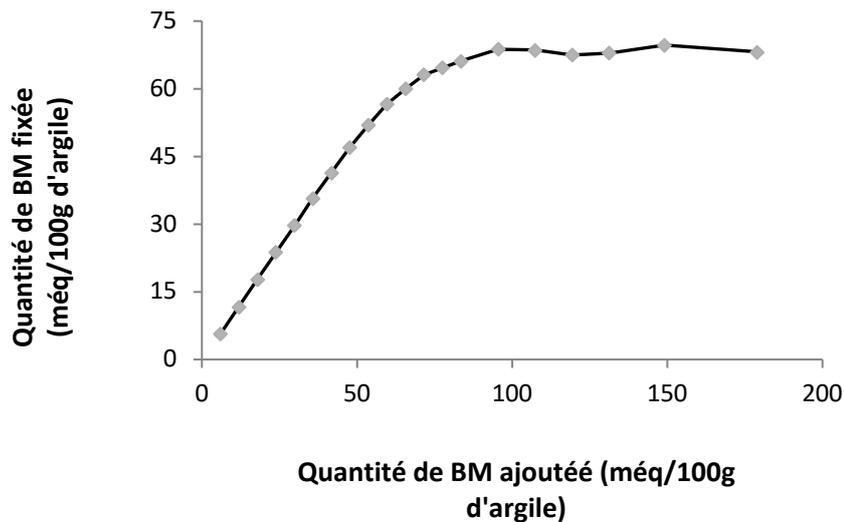


Figure III-5 : Sorption du B.M sur l'argile naturelle.

Nous considérons le point de c.e.c (point de floculation optimum) comme étant le point où la courbe dévie de la linéarité. La valeur de la capacité d'échange calculée pour l'argile naturelle est d'environ :

$$\text{c. e. c. (A-Na)} = 62 \text{ méq/100 g d'argile}$$

CHAPITRE IV

**Étude de l'efficacité de l'argile naturelle
dans l'élimination de la rhodamine B**

Chapitre IV : Étude de l'efficacité de l'argile naturelle dans l'élimination de la rhodamine B

IV. 1. Introduction

Les industries textiles utilisent de larges quantités de colorants synthétiques. Ces derniers ont été élaborés pour être résistants aux conditions environnementales telles que la lumière, la température, l'attaque microbienne ainsi que les agents oxydants, rendent les traitements biologiques difficilement applicables et leur élimination des eaux résiduaires, basée sur la floculation par le sulfate ferreux et la chaux, n'est pas toujours efficace (Panneer Selvam *et al.*, 2008 ; Ben Mansour *et al.*, 2011 ; Dabwan *et al.*, 2015 ; da Silva Lacerda *et al.*, 2015). Les eaux usées sont ainsi souvent fortement chargées en colorants (Hou *et al.*, 2011; Khan *et al.*, 2012). Cela pose problème en particulier dans les pays qui, ayant des ressources hydriques limitées, utilisent les eaux usées pour l'irrigation (Gumel *et al.*, 2015 ; Dickin *et al.*, 2016). Les colorants atteignent les sols et s'y accumulent. La toxicité pour les végétaux et la microflore du sol ainsi que le transfert dans la chaîne alimentaire après mobilisation par la plante sont, à moyen et long terme, des risques écologiques majeurs (Khan *et al.*, 2012 ; Bhattacharyya *et al.*, 2014 ; da Silva Lacerda *et al.*, 2015 ; Ma *et al.*, 2016).

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 (Pannuzo *et al.*, 2000 ; Yuan *et al.*, 2010 ; Khan *et al.*, 2012 ; Ding *et al.*, 2014 ; Dabwan *et al.*, 2015 ; da Silva Lacerda *et al.*, 2015). Plusieurs travaux ont montré une bonne efficacité, pour le traitement de rejet de l'industrie textile, de certains matériaux de faibles coûts tels que les argiles naturelles ou modifiées (Panneer Selvam *et al.*, 2008 ; Khan *et al.*, 2012).

Dans cette optique, nous nous sommes proposés d'étudier l'élimination de la couleur des solutions aqueuses de rhodamine B sur l'argile naturelle.

A cet effet, nous avons étudié l'effet de certains paramètres importants sur le pouvoir décolorant du matériau testé, en particulier, le temps de contact, le pH de la solution, la masse du sorbant et la concentration initiale en colorant.

IV. 2. Cinétique d'élimination

La détermination de la cinétique de sorption du colorant sur l'argile a été sur une série de suspensions

Étude de l'efficacité de l'argile naturelle dans l'élimination de la rhodamine B

de 30 mg de matériau dans 50 mL de solution aqueuse du colorant à concentration initiale 0,05 et 0,2 mmol.L⁻¹, pour des temps de contact allant de 5 à 120 min. Ces concentrations sont du même ordre de grandeur que celles rencontrées dans les rejets industriels (Lazaridis *et al.*, 2003). L'agitation est assurée par un agitateur rotatif. A la fin du temps imparti, chaque suspension est centrifugée. La concentration résiduelle en colorant a été déterminée par spectrophotométrie moléculaire. La quantité de la rhodamine B sorbée sur les substrats (Q_t , en mmol.g⁻¹) s'obtient à partir de la différence entre les concentrations initiales et les concentrations aux temps t .

Pour examiner le mécanisme du processus d'adsorption des solutés tel que le transfert de masse et la vitesse d'adsorption deux modèles cinétique sont souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux : cinétique du premier ordre et la cinétique du deuxième ordre (Belmouden *et al.*, 2001).

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

Le modèle cinétique du premier ordre peut être exprimé par l'équation de Lagergren de la forme (équation 1) (Lagergren, 1998):

$$\frac{dQ}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (1)$$

Après intégration de l'équation 10 entre les instants $t=0$ et $t=t$ on obtient (équation 2) :

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (2)$$

Avec :

Q_t : quantité adsorbée (mg/g) du soluté par unité de masse de l'adsorbant au temps t .

Q_e : quantité adsorbée (mg/g) du soluté à la saturation en monocouche.

t : temps de contact (min ou h).

k_1 : constante de vitesse d'adsorption du premier ordre (min⁻¹ ou h⁻¹).

Le tracé de $\ln (Q_e - Q_t)$ en fonction du temps t est représenté par une droite linéaire dont sa pente égale à $-k_1$ et son ordonné à l'origine $\ln Q_e$, nous permet de calculer les valeurs de la constante de vitesse k_1 et la capacité de sorption à l'équilibre Q_e .

Étude de l'efficacité de l'argile naturelle dans l'élimination de la rhodamine B

IV. 2. b. Modèle cinétique du deuxième ordre

Ce modèle peut être exprimé par une équation de la forme (équation 3) (Ho et Mckay, 1999):

$$\boxed{\frac{dQ}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2} \quad (3)$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne (équation 4) :

$$\boxed{\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} \times t + \frac{1}{k_2 Q_e^2}} \quad (4)$$

Où :

Q_e et Q_t : représentent les quantités adsorbées (mg/g) du soluté par unité de masse de l'adsorbant respectivement à l'équilibre et au temps t .

t : temps de contact (min ou h).

k_2 : constante de vitesse d'adsorption du deuxième ordre ($\text{g/mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ ou $\text{g/mg}^{-1}\text{h}^{-1}$).

Le tracé de t/Q_t en fonction du temps t donnera une droite de pente $1/Q_e$ et d'ordonnée à l'origine $1/k_2 Q_e^2$. Ces valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente k_2 et la capacité d'adsorption du matériau à l'équilibre Q_e .

IV. 3. Influence du pH initial de la solution

L'influence du pH a été étudiée dans la gamme des valeurs de 3 à 9 sur des suspensions de 30mg de solide dans 50 mL de solution de rhodamine B à $0,2 \text{ mmol.L}^{-1}$. Le pH des solutions du colorant est ajusté à la valeur désirée avec des solutions 10^{-2} N d'HCl ou de NaOH et les suspensions obtenues sont agitées durant 1 h. Les solides sont séparés par centrifugation et les concentrations en colorant dans le surnageant sont mesurées.

IV. 4. Effet de la masse du sorbant

L'étude de l'effet du rapport solide/solution a été examinée sur une série de solutions aqueuses de 50mL de colorant à $0,2 \text{ mmol.L}^{-1}$ avec une masse d'argile purifiée qui varie de 10 à 40 mg.

IV. 5. Isothermes d'adsorption

Les isothermes de sorption ont été établies en utilisant des suspensions de 15 mg de solide dans 50mL de solutions à teneurs croissantes en rhodamine B (0,02 à 0,32 mmol.L⁻¹). Les suspensions sont agitées durant 1 h puis, centrifugées. Dans le surnageant on note la concentration totale d'équilibre (C_e) en colorant.

Parmi les isothermes les plus adaptés à l'adsorption sont celles de Freundlich et de Langmuir. La quantité adsorbée par unité de poids de l'adsorbant (Q_e [mg/g]) à l'équilibre peut être exprimée par la relation suivante (Limousin *et al.*, 2007) :

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} \cdot V \quad (5)$$

Sachant que :

C_i : Concentration initiale du substrat (mg/l) à t = 0.

C_e : Concentration résiduelle du substrat à l'équilibre dans la solution (mg/l).

m : Poids d'adsorbant (g).

V : Volume de la solution (l).

IV. 5. 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 quantités de soluté sur la surface de l'adsorbant. Elle se présente sous la forme (équation 6) (Hutson et Yang, 2000) :

$$Q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (6)$$

Où :

Q_e : Capacité d'adsorption en (mg/g).

K_F : Constante de Freundlich estime approximativement la capacité d'adsorption.

n : Intensité d'adsorption.

L'équation linéaire du modèle de Freundlich peut être exprimée par la formule logarithmique suivante (équation 7) :

Étude de l'efficacité de l'argile naturelle dans l'élimination de la rhodamine B

$$\boxed{\text{Ln } Q_e = \frac{1}{n} \text{Ln } C_e + \text{Ln } K_F} \quad (7)$$

En traçant la droite $\text{Ln } Q_e$ en fonction de $\text{Ln } C_e$, on pourra déterminer les valeurs des constantes k_F et n de Freundlich (Foo et Hameed, 2010).

IV. 5. b. Modèle de Langmuir

C'est un modèle simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes (Dada *et al.*, 2012) :

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

En se basant sur ces hypothèses, la formule de Langmuir est exprimée par la relation suivante (équation 8) :

$$\boxed{Q_e = \frac{Q_{\max} b C_e}{1 + b C_e}} \quad (8)$$

Où :

C_e : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/l).

Q_e : Quantité adsorbée du soluté par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

Q_{\max} : Capacité maximale d'adsorption du solide (mg/g) ou capacité maximale de sorption du solide.

b : Constante de Langmuir fonction de l'énergie d'adsorption, croit avec la force de l'interaction entre l'adsorbant et la surface de l'adsorbant (l/mg ou dm³/g).

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

$$\boxed{\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} \times C_e + \frac{1}{Q_{\max} b}} \quad (9)$$

En traçant C_e/Q_e en fonction de C_e on obtient une droite linéaire de pente $1/Q_{\max}$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_{\max} b$.

IV. 6. Résultats obtenus

IV. 6. a. Caractérisation du colorant étudié

Le colorant testé est connu sous le nom commercial rhodamine B (Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium \approx C₂₈H₃₁Cl N₂O₃). Il se présente sous forme de cristaux vert sombre brillants. Le réactif, de masse moléculaire 479,01 g.mol⁻¹, nous a été fourni par le groupe Sigma-Aldrich (EC N° 201-383-9). L'étude de son spectre visible à des longueurs d'onde comprises entre 300 et 650 nm, réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible type Jenway 6305 muni d'une cuve de 1 cm de largeur, a permis de déterminer la longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorbance (λ_{\max}), elle est de l'ordre de 551 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 examiné à des valeurs de pH ($3 \leq \text{pH} \leq 9$). Les résultats démontrent que le pH n'a pas d'influence sur l'absorbance du colorant (figure IV.1).

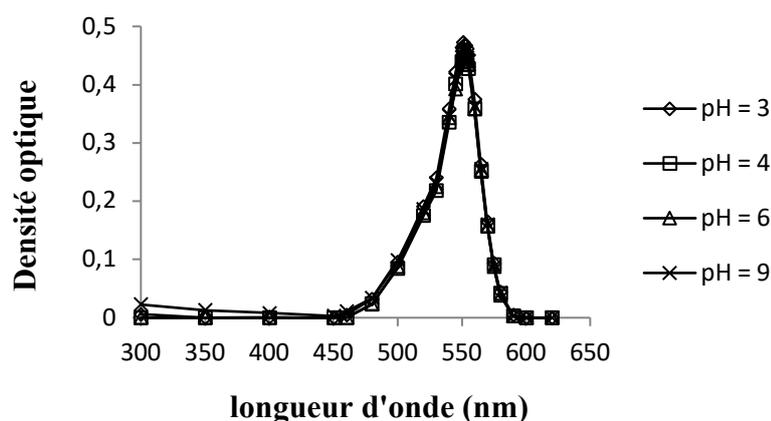


Figure IV. 1 : Influence du pH sur λ_{\max} (Concentration en colorant 5 $\mu\text{mol.L}^{-1}$).

A cette valeur λ_{\max} , nous avons établi la courbe d'étalonnage en colorant, qui donne la densité optique (D.O) en fonction de sa concentration (C), dans un domaine compris entre 0 et 5 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. En accord avec la loi de Beer-Lambert, la densité optique mesurée est linéairement proportionnelle à la concentration du colorant. L'équation de la courbe d'étalonnage est : $DO = (9,16 \times C) 10^{-2}$ avec un coefficient de détermination $R^2 > 0,99$.

Toutes les expériences de sorption ont été effectuées à la température ambiante (17-20°C) et à pH initial des suspensions d'argile naturelle avec le colorant (rhodamine B) compris entre 5,5 et 6,5. Chaque expérience a été répétée au moins deux fois dans des conditions identiques.

IV. 6. b. Cinétique d'élimination du colorant sur l'argile naturelle

L'examen des résultats des expériences relatives à l'effet du temps de contact sur la sorption de la rhodamine B sur le matériau testé met tout d'abord en évidence la rapidité du phénomène (figure IV. 2). Ce résultat rejoint l'observation faite précédemment par (Hou *et al.*, 2011 ; Bhattacharyya *et al.*, 2014). Nous avons prolongé les expériences pendant 120 min bien que le temps d'équilibre soit inférieur à 20 min. L'équilibre se manifestait par une constance de la concentration résiduelle en colorant. On note aussi que la sorption est plus rapide à son début qu'à sa fin, phénomène dû probablement à la résistance au transfert de matière à l'intérieur des grains du solide.

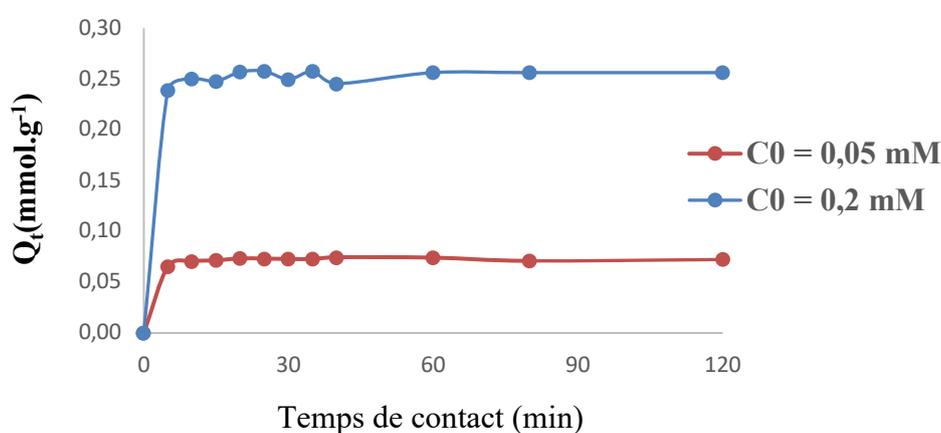


Figure IV. 2 : Cinétique de sorption du colorant sur l'argile naturelle.

L'application du modèle du pseudo second ordre (équation 13) (Lazaridis *et al.*, 2003) à l'ensemble des points expérimentaux indique que la cinétique de sorption est correctement décrite par ce modèle, avec des coefficients de détermination supérieurs à 0,99 (figure IV.3). Ces résultats corroborent plusieurs études (Panneer Selvam *et al.*, 2008 ; Bhattacharyya *et al.*, 2014 ; Ma *et al.*, 2016) rapportant que les cinétiques de sorption de la rhodamine B sur des montmorillonites de diverses origines obéissent au pseudo-second ordre.

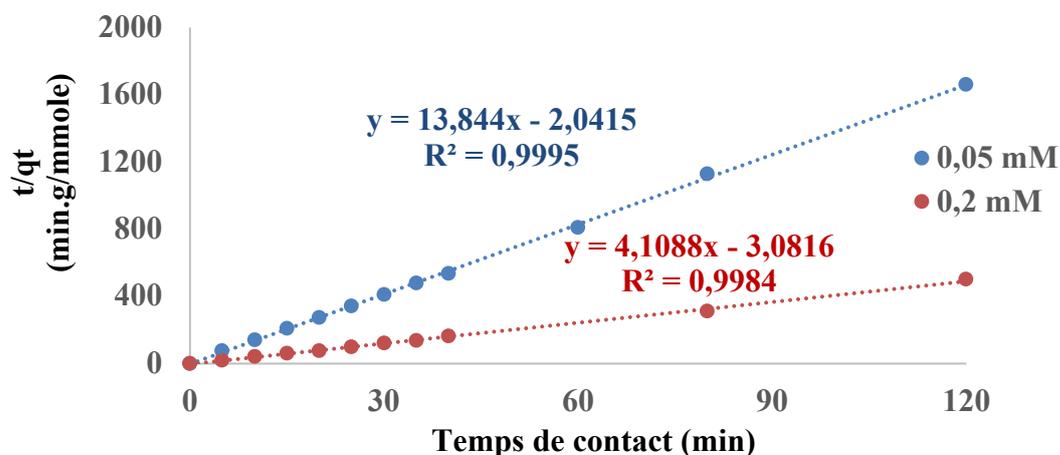


Figure IV. 3 : Courbes pour les constantes de vitesse de la sorption du colorant sur l'argile naturelle.

IV. 6. c. Influence du pH sur l'élimination du colorant

Les résultats des quantités de rhodamine fixées sur l'argile naturelle en fonction du pH sont présentés sur la figure IV.4. L'examen de la courbe obtenue conduit aux observations suivantes :

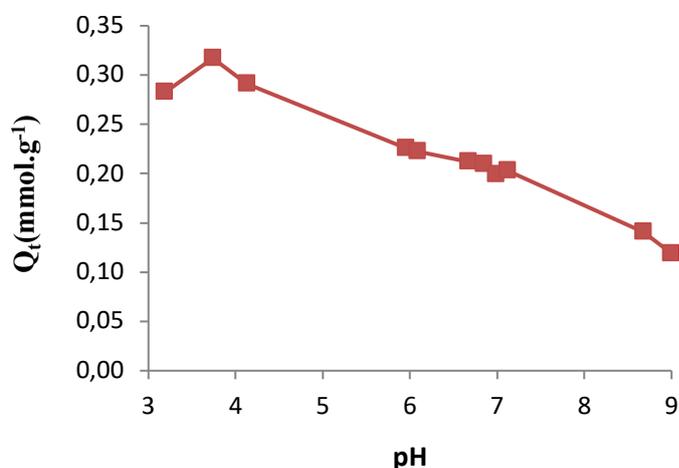


Figure IV.4 : Effet du pH sur l'élimination du colorant.

1 Lorsque le pH évolue dans la gamme pH 3 à pH 4, gamme dans laquelle les espèces majoritaires de la rhodamine en solution sont $RhBH^+$ (Grauer *et al.*, 1987 ; Bhattacharyya *et al.*, 2014), la capacité de sorption, par échange cationique (Klika *et al.*, 2004), de la rhodamine croît. Ce qui suggère, en accord avec plusieurs observations antérieures (Bhattacharyya *et al.*, 2014 ; Ma *et al.*, 2016), qu'une

Étude de l'efficacité de l'argile naturelle dans l'élimination de la rhodamine B

augmentation du pH dans le domaine de pH considéré entraîne une diminution de la concentration en ions H_3O^+ . Ceci rend leur effet compétitif vis-à-vis des sites de sorption moins prononcé.

2 Pour des pH compris entre 4 et 9, les quantités du colorant fixées diminuent. Cette réduction de la sorption a été également soulignée par Hou *et al.*, 2011 ; Bhattacharyya *et al.*, 2014 ; Ma *et al.*, 2016. Selon Grauer *et al.*, 1987 aux valeurs de $\text{pH} > 4$, la rhodamine B se présente sous ses deux formes chargée RhBH^+ et neutre RhB^{\pm} (forme zwitterion). La proportion de cette espèce dipolaire augmente avec le pH aux dépens d'ions RhBH^+ . Ce qui suggère que la sorption du colorant se heurte à la répulsion entre les charges négatives des groupements acides de la rhodamine B et des charges négatives de l'argile à mesure que le pH augmente.

IV. 6. d. Effet du rapport solide/solution

La sorption du colorant sur l'argile naturelle est affectée par une diminution du rapport solide/solution R de 0,8 à 0,2 g L^{-1} (figure IV. 5). Ce résultat va dans le même sens que ceux des travaux effectués par d'autres auteurs (Li *et al.*, 2010 ; Bhattacharyya *et al.*, 2014) et pourraient être justifiés par le fait que lorsque la masse de sorbant augmente, les cristallites tendent à s'agglomérer, ce qui engendre une diminution de la surface de contact.

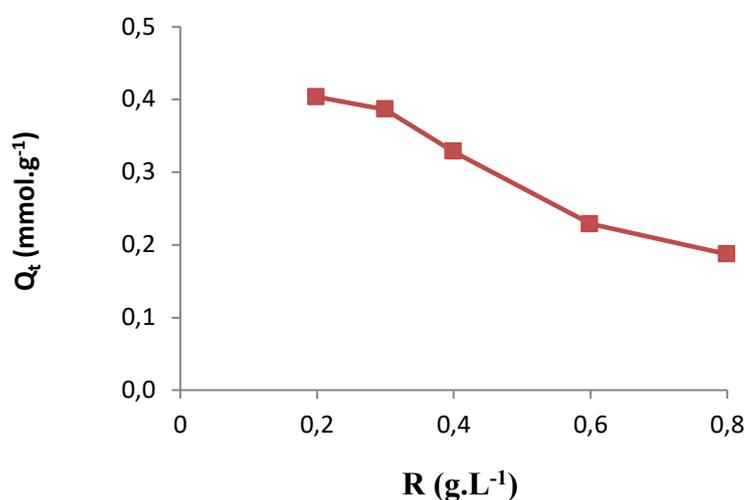


Figure IV.5 : Effet du rapport solide/solution sur la sorption du colorant.

IV. 6. e. Isotherme de fixation du colorant sur l'argile naturelle

Tout d'abord, nous remarquons que la fixation du colorant sur le matériau testé augmente avec sa concentration initiale dans la solution. De plus, l'isotherme de fixation de la rhodamine B (Figure IV. 6) montre qu'elle appartient au type L (Giles et al., 1960). Ces isothermes peuvent être décrites par les modèles de Freundlich et de Langmuir, ce qui nous a conduit à appliquer ces deux modèles à notre expérience de fixation sur l'argile naturelle.

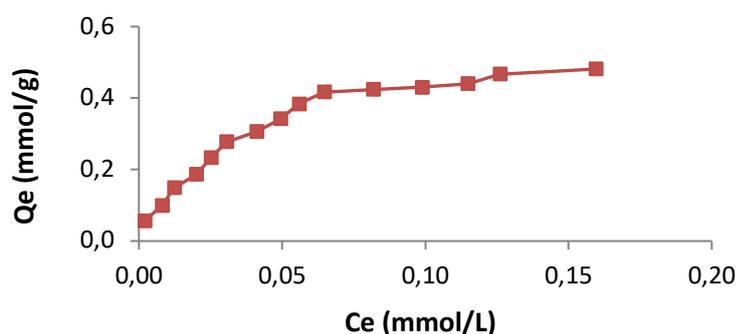


Figure IV.6 : Isotherme de fixation du colorant sur l'argile naturelle.

Les résultats expérimentaux ont donc été analysés en utilisant les équations linéarisées de Freundlich (Équation 6) et de Langmuir (Équation 7) (Giles et al., 1960).

Le tracé de la figure IV. 7, $C_e/Q_e = f(C_e)$, est une ligne droite avec un coefficient de corrélation très proche de 1, indiquant que le modèle de Langmuir convient bien pour décrire la rétention du colorant sur l'argile naturelle. À partir de l'équation de la ligne droite de Langmuir, nous avons pu calculer la quantité maximale de rhodamine B que l'argile naturelle peut éliminer, soit $0,54 \text{ mmol.g}^{-1}$.

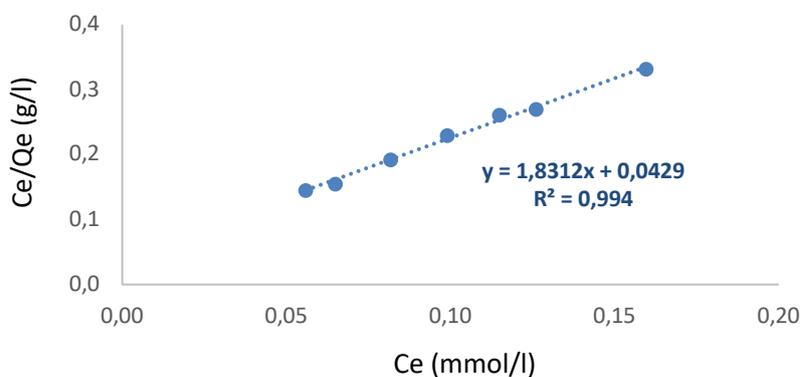


Figure IV.7 : Transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du colorant.

CONCLUSION

Conclusion

Cette étude vise à examiner les interactions entre une argile de gisement, communément appelée bentonite, qui est abondante mais peu exploitée, et un polluant toxique potentiellement présent dans l'environnement. Le polluant étudié est la rhodamine B, un colorant largement présent dans les rejets industriels et connu pour sa toxicité et sa persistance environnementale.

La bentonite utilisée provient du gisement de M'Zila (Mostaganem). La caractérisation de ce matériau a révélé une fraction argileuse principalement composée de smectite, ainsi que des impuretés minérales telles que le quartz, la calcite, la dolomite et le feldspath. L'étude des phénomènes d'adsorption de la rhodamine B par la bentonite a mis en évidence les résultats suivants :

- La cinétique d'adsorption du colorant sur le matériau testé est rapide et suit une cinétique de pseudo-deuxième ordre.
- Le pH a un effet notable sur les quantités éliminées du colorant. En effet, la sorption est optimale dans l'intervalle de pH compris entre 3 et 4.
- La sorption du colorant est affectée par une variation de la masse du sorbant
- Les isothermes d'adsorption obtenues sont de type L, et le modèle de Langmuir décrit de manière adéquate l'adsorption du colorant.

Enfin, La bentonite provenant du gisement de M'Zila pourrait représenter un support prometteur pour l'élimination des colorants cationiques.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- Aarfane, A., Salhi, A., El Krati, M., Tahiri, S., Monkade, M., Lhadi, E.K., Bensitel, M., 2014. **Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium.** *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (6), 1927-1939.
- Al-Rashed, S.M., Al-Gaid, A.A., 2012. **Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behavior of Rhodamine B dye on Duolite C-20 resin.** *J. Saudi Chem. Soc.* 16, 209–215.
- Anandkumar, J., Mandal, B., 2011. **Adsorption of chromium (VI) and Rhodamine B by surface modified tannery waste: kinetic, mechanistic and thermodynamic studies.** *J. Hazard. Mater.* 186, 1088–1096.
- Arivoli, S., Thenkuzhali, M., 2008. **Kinetic, mechanistic, thermodynamic and equilibrium studies on the adsorption of Rhodamine B by acid activated low cost carbon.** *E-J. Chem.* 5, 187–200.
- Arivoli, S., Thenkuzhali, M., Devaprasath, P.M., 2009. **Adsorption of Rhodamine B by acid activated carbon—kinetic, thermodynamic and equilibrium studies.** *Orbital* 1, 138–155.
- Ayari, F., Srasra, E., Trabelsi-Ayadi, M., 2005. **Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent.** *Desalination.* 185 (1–3), 391-397.
- Benguella, B., Yacouta-Nour, A., 2009. **Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin.** *C. R. Chimie* 12, 762-771.
- Bhatnagar, A., Kumar, E., Minocha, A.K., Jeon, B.H., Song, H., Seo, Y.C., 2009. **Removal of anionic dyes from water using Citrus limonum (lemon) peel: equilibrium studies and kinetic modeling.** *Sep. Sci. Technol.* 44, 316–334.
- Bhattacharyya, K.G., SenGupta, S., Sarma, G.K., 2014. **Interactions of the dye, Rhodamine B with kaolinite and montmorillonite in water.** *Appl. Clay Sci.* 99, 7–17.
- Chen, S., Zhang, J., Zhang, C., Yue, Q., Li, Y., Li, C., 2010. **Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from phragmites australis.** *Desalination.* 252, 149-156.

Références bibliographiques

- 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.
- Chouchane, T., Chouchane, S., Boukari, A., 2013. **Elimination du manganèse en solution par le kaolin, Etude cinétique et thermodynamique.** *Revue des Energies Renouvelables.* 16, 313 – 335.
- 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.* 155, 67- 76.
- Dabwan, A.H.A., Yuki, N., Asri, N. A. M., Katsumata, H., Suzuki, T., Kaneco, S., 2015. **Removal of Methylene Blue, Rhodamine B and Ammonium Ion from Aqueous Solution by Adsorption onto Sintering Porous Materials Prepared from Coconut Husk Waste.** *Open Journal of Inorganic Non-Metallic Materials.* 5, 21-30.
- Ding, L., Zou, B., Gao, W., Liu, Q., Wang, Z., Guo, Y., Wang, X., Liu, Y., 2014. **Adsorption of Rhodamine-B from aqueous solution using treated rice husk-based activated carbon.** *Colloids and Surfaces A* 446, 1–7.
- Edelin, F., 1998. **L'épuration physico-chimique des eaux.** Edition Cebedoc. Liège.
- Freundlich, H., 1906. **Über die Adsorption in Lösungen.** *Z. Phys. Chem.* 57, 385–470.
- Golka, K., Kopps, S., Myslak, Z.W., 2004. **Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavailability.** *Toxicol. Lett.* 151, 203–210.
- Grim, R. E., 1953. **Clay mineralogy.** Mc Graw-Hill. 384p.
- Gupta, V.K., Jain, R., Siddiqui, M.N., Saleh, T.A., Agarwal, S., Malati, S., Pathak, D., 2010. **Equilibrium and thermodynamic studies on the adsorption of the dye Rhodamine-B onto mustard cake and activated carbon.** *J. Chem. Eng. Data* 55, 5225–5229.
- Gupta, V.K., Mohan, D., Sharma, S., Sharma, M., 2000. **Removal of basic dyes (Rhodamine B and methylene blue) from aqueous solutions using bagasse fly ash.** *Sep. Sci. Technol.* 35, 2097–2113.
- Hema, M., Arivoli, S., 2009. **Rhodamine B adsorption by activated carbon: kinetic and equilibrium studies.** *Indian J. Chem. Technol.* 16, 38–45.

Références bibliographiques

- 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.
- Jozja, N., Baillif, P., Touray, J. S., Pons, C. H., Muller, F., Burgevin, C., 2003. **Impacts multi-échelle d'un échange (Mg, Ca) –Pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite**. *Comptes Rendus Géoscience*. 335, 729-736.
- Khan, S. A., Rehman, R.U., Khan, M. A., 1995. **Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite**. *Waste management*. 15, 271-282.
- 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.
- Klika, Z., Weissmannová, H., Čapková, P., Pospíšil, M., 2004. **The rhodamine B intercalation of montmorillonite**. *J. Colloid Interface Sci*. 275, 243–250.
- Langmuir, I., 1918. **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum**. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361–1403.
- 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 Res.*, 37, 3023-3033.
- Li, L., Liu, S., Zhu, T., 2010. **Application of activated carbon derived from scrap tires for adsorption of Rhodamine B**. *Journal of Environmental Sciences*. 22(8), 1273–1280.
- 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.
- Nagaraja, R., Kottam, N., Giriya, C.R., Nagabhushana, B.M., 2012. **Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye under UV/solar light using ZnO nanopowder synthesized by solution combustion route**. *Powder Technol*. 215–216, 91–97.
- 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.
- Pannuzo, S., Rovel, J.M., 2000. **L'eau, l'industrie, les nuisances 235**. 123p.

Références bibliographiques

- Ponnusami, V., Aravindhan, R., Karthik, R.N., Ramadoss, G., Srivastava, S.N., 2009. **Adsorption of methylene blue onto gulmohar plant leaf powder: equilibrium, kinetic, and thermodynamic analysis.** Journal of Environmental Protection Science. 3, 1–10.
- Ramuthai, S., Nandhakumar, V., Thiruchelvi, M., Arivoli, S., Vijayakumaran, V., 2009. **Rhodamine B Adsorption- Kinetic, Mechanistic and Thermodynamic Studies.** E-Journal of Chemistry. 6(S1), S363-S373.
- Sakr, F., Sennaoui, A., Elouardi, M., Tamimi, M., Assabbane, A., 2015. **Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus.** J. Mater. Environ. Sci. 6 (2), 397-406.
- Santhi, M., Kumar, P.E., 2015. **Adsorption of Rhodamine B from an Aqueous Solution: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies.** International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology, Vol. 4, Issue 2.
- Savin, I. I., Butnaru, R., 2008. **Wastewater characteristics in textile finishing mills.** Enviro. Eng. Manag. J. 7, 859-864.
- Sayah, N., Bakhti, A., 2010. **Expériences sur les capacités d'adsorption des ions phosphate sur des bentonites chargées en hydroxyde d'aluminium.** Revue des Sciences. Technologies et Développement. 3, 30-41.
- Shakir, K., Elkafrawy, A.F., Ghoneimy, H.F., Beheir, S.G.E., Refaat, M., 2010. **Removal of rhodamine B (a basic dye) and thoron (an acidic dye) from dilute aqueous solutions and wastewater simulants by ion flotation.** Water Res. 44, 1449–1461.
- Shen, K., Gondal, M.A., 2013. **Removal of hazardous Rhodamine dye from water by adsorption onto exhausted coffee ground.** Journal of Saudi Chemical Society.
- Sumanta, R., Ivan, I., Nurul, H.Q., Sati, N.B., 2009. **Photo-stability of rhodamine-B/montmorillonite nanopigments in polypropylene matrix.** Appl. Clay Sci. 42, 661–666.
- Wilson, W., Manivannan, A., Subramanian, V.R., 2012. **Heterogeneous photocatalytic degradation of recalcitrant pollutants over CdS-TiO₂ nanotubes: boosting effect of TiO₂ nanoparticles at nanotube-CdS interface.** Appl. Catal. A 441–442, 1–9.
- Yuan, P., Fan, M.D., Yang, D., He, H.P., Liu, D., Yuan, A.H., Zhu, J.X., Chen, T.H., 2009. **Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions.** J. Hazard. Mater. 166, 821–829.

Références bibliographiques

- Yuan, P., Liu, D., Fan, M.D., Yang, D., Zhu, R.L., Ge, F., Zhu, J.X., He, H.P., 2010. **Removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions by the diatomite-supported/unsupported magnetite nanoparticles.** J. Hazard. Mater. 173, 614–621.
- Yukselen, Y., Kaya, A., 2008. Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils. Engineering Geology.102, 38-45.
- Zhu, M.X., Li, Y.P., Xie M., Xin, H.Z., 2005. **Sorption of an anionic dye by uncalcined and calcined layered double hydroxides: a case study.** Journal of Hazardous Materials. B120, 163–171.