

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



جامعة عبد الحميد ابن باديس  
مستغانم  
كلية العلوم الطبيعية و الحياة

DEPARTEMENT D'AGRONOMIE

Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme de  
MASTER EN AGRONOMIE

Spécialité : Gestion conservatoire des eaux des sols et de  
l'environnement

Présenté par : M<sup>me</sup> MENOUEUR Zahira

Thème

ELIMINATION DE DEUX COLORANTS DE L'INDUSTRIE  
TEXTILE PAR UNE ARGILE NATURELLE PURIFIEE

Soutenu publiquement le : 15/09/2017

Devant le jury:

Président	Pr. LARID Mohammed	Université de Mostaganem
Directeur de mémoire	Pr. BAKHTI Abdellah	Université de Mostaganem
Examineur	Mme BELHANAFI Hamida	Université de Mostaganem

Année universitaire 2016 /2017

## **DEDICACES**

*Ce travail est dédié à mon père, décédé trop tôt, j'espère qu'il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'une fille qui a toujours prié pour le salut de son âme.*

*Puisse Dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde ;*

*A ma chère mère ;*

*A ma famille ;*

*et à tous ceux qui ont une relation de proche ou de*

*loin avec la réalisation de la présente étude.*

## **REMERCIEMENTS**

*En premier lieu je tiens à remercier le bon Dieu qui ma donner le courage pour accomplir cette étude.*

*Je voudrais remercier tout particulièrement mon directeur de mémoire, Monsieur le Professeur **A. BAKHTI**, pour la confiance qu'il m'a témoignée en me proposant ce sujet, comme je lui exprime ma reconnaissance pour l'aide compétente qu'il m'a apportée, pour sa patience et son encouragement.*

*Mes sincères remerciements s'adressent à Monsieur le Professeur **M. LARID** qui ma fait l'honneur de juger ce travail et de présider le jury .*

*Je tiens également à remercier Madame **H. BELHANAFI** Enseignante au département d'agronomie de l'université de Mostaganem pour l'intérêt qu'il a manifesté pour examiner ce travail.*

*Enfin, je remercier toutes les personnes qui m'ont permis d'en arriver là aujourd'hui et continuent à m'encourager et à toutes celles qui m'ont aidée et soutenue.*

**Sommaire**

Résumé	
Dédicace	i
Remerciements	ii
Sommaire	iii
Liste des figures	vi
Liste des tableaux	viii
Introduction générale	01
Chapitre I : Généralité sur les argiles	03
I.1. Introduction	03
I.2. Structure des argiles	03
I.3. Classification des minéraux argileux	04
<i>I.3.1. Groupe des minéraux argileux du type 1/1(Te-Oc) où minéraux à 7 Å</i>	05
<i>I.3.2. Groupe des minéraux argileux du type 2/1(Te-Oc-Te) où minéraux à 10 Å</i>	05
<i>I.3.3. Groupe des minéraux argileux du type 2/1/1 (Te-Oc-Te-Oc) ou minéraux à 14 Å</i>	06
I.4. Substitutions isomorphiques	07
I.5. Groupes des smectites	07
I.6. Principales propriétés physico-chimiques des smectites	08
<i>I.6.1. Hydratation interfoliaire, gonflement et dispersion des feuillets</i>	08
<i>I.6.2. Propriété d'échange d'ions</i>	08
I.7. Utilisations des smectites	09
Chapitre II : Généralités sur les colorants	10
II.1. Introduction	10
II.2. Classification des colorants textiles	10
<i>II.2.1. Classification chimique</i>	10
II.2.1. a. <i>Les colorants azoïques</i>	10
II.2.1. b. <i>Les colorants triphénylméthanes</i>	11
II.2.1. c. <i>Les colorants indigoïdes</i>	11
II.2.1. d. <i>Les colorants xanthènes</i>	12
II.2.1. e. <i>Les colorants anthraquinoniques</i>	12
II.2.1. f. <i>Les phtalocyanines</i>	12
II.2.1. g. <i>Les colorants nitrés et nitrosés</i>	13
<i>II.2.2. Classification tinctoriale</i>	13

## SOMMAIRE

---

II.2.2. a. <i>Les colorants acides ou anioniques</i>	13
II.2.2. b. <i>Les colorants basiques ou cationiques</i>	13
II.2.2. c. <i>Les colorants développés ou azoïques insoluble</i>	14
II.2.2. d. <i>Les colorants de cuve</i>	14
II.2.2. e. <i>Les colorants réactifs</i>	15
II.2.2. f. <i>Les colorants à mordants</i>	15
II.2.2. g. <i>Les colorants directs</i>	15
II.2.2. h. <i>Les colorants dispersés</i>	15
II.3. Les effets des colorants sur l'environnement	16
II.3.1. <i>Les dangers évidents</i>	16
II.3.1.a. <i>Eutrophisation</i>	16
II.3.1.b. <i>Sous-oxygénation</i>	16
II.3.1.c. <i>Couleur, turbidité, odeur</i>	16
II.3.2. <i>Les dangers à long terme</i>	17
II.3.2.a. <i>La persistance</i>	17
II.3.2.b. <i>Bioaccumulation</i>	17
II.3.2.c. <i>Cancer</i>	17
II.3.2.d. <i>Sous produits de chloration (SPD)</i>	17
Chapitre III : Caractérisation de l'argile étudiée	18
III. 1. Nature et origine	18
III. 2. Purification de l'argile naturelle	18
III.2.1. <i>Lavage à l'acide</i>	19
III.2.2. <i>Sodification de l'argile</i>	19
III. 3. Caractérisation des argiles étudiées	20
III.3.1. <i>Mesure de la capacité d'échange cationique</i>	20
III.3.1.a. Test à blanc	20
III.3.1.b. Variation de la conductivité électrique en fonction du volume de $ZnSO_4$ en présence des échantillons argileux	21
III.3.2. <i>Analyse par diffraction aux rayons X</i>	23
III.3.3. <i>Analyse par spectroscopie infrarouge</i>	24
Chapitre IV : Etude de l'élimination du Bleu de méthylène et Cristal violet par adsorption sur l'argile purifiée :	26
IV.1. Cinétique d'adsorption	26
IV.1.1. <i>Modèle cinétique de premier ordre (équation de Lagergren)</i>	26

## SOMMAIRE

---

<i>IV.1.2. Modèle cinétique du deuxième ordre</i>	27
IV.2. Influence du pH	27
IV.3. Effet du rapport solide /solution	27
IV.4. Isothermes d'adsorption	28
<i>IV.4.1. Modèle de Freundlich</i>	28
<i>IV.4.2. Modèle de Langmuir</i>	28
IV.5. Protocole expérimental de l'adsorption	29
IV.6. Matériaux et colorants étudiés	29
<i>IV.6.1. Les colorants</i>	29
<i>IV.6.1.a Le Bleu de méthylène (noté aussi B.M) :</i>	29
<i>IV.6.1.b. Le Cristal violet</i>	31
<i>IV.6.2. Les courbes d'étalonnages du mélange des deux colorants</i>	33
IV.7. Elimination du mélange de deux colorants C.V et B.M	36
<i>IV.7.1. Cinétique</i>	36
<i>IV.7.2. Influence du pH</i>	38
<i>IV.7.3. Influence du rapport solide /liquide</i>	39
<i>IV.7.4. Isotherme d'adsorption du colorant</i>	40
<i>IV.7.5. Caractérisation par IR de l'argile B-Na après traitement par les colorants</i>	44
IV.7. 6. Caractérisation de l'argile testée par DR-X après traitement par le mélange de deux colorants	46
Conclusion générale	49
Références bibliographiques	51

**Liste des figures**

<b>Figure I.1:</b> Représentation de l'unité structurale d'un phyllosilicate	03
<b>Figure I.2 :</b> Eléments structuraux d'argiles : (a), unité structurale tétraédrique et (b), couche d'unités structurales tétraédriques	04
<b>Figure I.3:</b> Eléments structuraux d'argiles : (a), unité structurale octaédrique et (b), couche d'unités structurales octaédriques	04
<b>Figure I.4 :</b> Feuillet de type Te - Oc (1/1)	05
<b>Figure I.5 :</b> Feuillet de type Te – Oc - Te (2/1)	06
<b>Figure I.6 :</b> Feuillet de type Te – Oc – Te - Oc (2/1/1)	06
<b>Figure III. 1 :</b> Localisation du gisement de Hammam Boughrara.	18
<b>Figure III. 2 :</b> Variation de la conductance en fonction du volume de ZnSO <sub>4</sub> .	21
<b>Figure III. 3 :</b> Variation de la conductance en fonction du volume de ZnSO <sub>4</sub> .	21
<b>Figure III. 4:</b> Variation de la conductance en fonction du volume de ZnSO <sub>4</sub> .	21
<b>Figure III. 5 :</b> Diffractogramme de l'argile naturelle (A-B).	23
<b>Figure III. 6 :</b> Diffractogramme de l'argile purifiée (A-Na), saturée en calcium.	24
<b>Figure III. 7 :</b> Spectre infrarouge de l'argile purifiée (A-Na).	25
<b>Figure IV. 1 :</b> Protocole expérimental suivi pour les essais d'adsorption.	29
<b>Figure IV. 2 :</b> Détermination de $\lambda_{\max}$ du Bleu de méthylène.	30
<b>Figure IV. 3 :</b> Courbe d'étalonnage du Bleu de méthylène.	31
<b>Figure IV. 4 :</b> Détermination de $\lambda_{\max}$ du colorant C.V, et influence du pH sur ce paramètre.	32
<b>Figure IV. 5 :</b> Courbe d'étalonnage du Cristal violet.	32
<b>Figure IV. 6 :</b> Détermination de $\lambda_{\max}$ du mélange.	32
<b>Figure IV. 7 :</b> Courbes d'étalonnage du Bleu de méthylène pour les longueurs d'ondes caractéristiques de B.M et C.V.	34
<b>Figure IV. 8 :</b> Courbes d'étalonnage du Cristal violet pour les longueurs d'ondes caractéristiques de C.V et B.M.	34
<b>Figure IV. 9 :</b> Courbes d'étalonnage du mélange pour les longueurs d'ondes caractéristiques de C.V et B.M.	35
<b>Figure IV. 9 :</b> Cinétique de rétention du mélange de deux colorant C.V et B.M sur A-Na.	37
<b>Figure IV. 10 :</b> Courbes pour les constantes de vitesse d'adsorption de deux colorants.	37
<b>Figure IV.11 :</b> Effet du pH sur la sorption du colorant	39

## SOMMAIRE

---

<b>Figure IV. 12 :</b> Influence du rapport solide/liquide sur l'adsorption.	40
<b>Figure IV. 13 :</b> Isotherme d'adsorption du ( <i>C.V</i> ) sur l'argile naturelle et purifiée.	41
<b>Figure IV. 14 :</b> Isotherme d'adsorption du ( <i>B.M</i> ) sur l'argile naturelle et purifiée.	41
<b>Figure IV. 15 :</b> Transformées linéaires de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption des deux colorants sur B-Na.	42
<b>Figure IV. 16 :</b> Transformées linéaires de l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption des deux colorants sur A-Na.	43
<b>Figure IV. 16:</b> Spectre IR de A-Na après traitement par <b>C.V</b> .	45
<b>Figure IV. 17 :</b> Spectre IR de A-Na après traitement par <b>B.M</b> .	45
<b>Figure IV. 18 :</b> Spectre IR de A-Na après traitement par le mélange de deux colorants.	46
<b>Figure IV. 19:</b> Diffractogramme de rayons X de A-Na après traitement par <b>C.V</b> .	47
<b>Figure IV. 20 :</b> Diffractogramme de rayons X de A-Na après traitement par <b>B.M</b> .	47
<b>Figure IV. 21 :</b> Diffractogramme de rayons X de A-Na après traitement par le mélange de deux colorants <b>C.V</b> et <b>B.M</b> .	48

**Liste des Tableaux**

<b>Tableau I. 1 :</b> Classification des smectites en fonction de la localisation de la charge et la nature des cations octaédriques (Ferrage, 2004).	08
<b>Tableau III. 1 :</b> Variation de la conductivité électrique en fonction du volume de $ZnSO_4$ .	20
<b>Tableau III. 2 :</b> Variation de la conductivité électrique en présence de l'argile.	21
<b>Tableau III. 3 :</b> les raies caractéristiques des impuretés.	23
<b>Tableau IV. 1 :</b> Détermination de $\lambda_{max}$ du Bleu de méthylène.	30
<b>Tableau IV. 2 :</b> Densités optiques en fonction des concentrations en B.M.	31
<b>Tableau IV. 3 :</b> Cinétique d'adsorption de deux colorants sur l'argile purifiée.	36
<b>Tableau IV. 4 :</b> Constantes de vitesse d'adsorption du pseudo second ordre.	38
<b>Tableau IV. 5 :</b> effet du pH sur l'adsorption de deux colorants sur l'argile purifiée	38
<b>Tableau IV. 6 :</b> Résultats de l'effet du rapport solide/liquide sur l'adsorption de deux colorants.	39
<b>Tableau IV. 7 :</b> Constantes de Langmuir et de Freundlich pour les isothermes d'adsorption du mélange de deux colorants ( <i>B.M et C.V</i> ).	44

## Introduction générale

Les eaux résiduaires des industries textiles sont chargées de nombreux polluants organiques, notamment de certains colorants de synthèse. Ces derniers sont souvent 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 (Hamsas, 2008 ; Hammani , 2008), les colorants arrivent finalement au sol où ils s'accumulent la toxicité pour les végétaux et la microflore du sol ainsi que la chaîne alimentaire après mobilisation par la plante sont à moyen et long terme, des risques écologiques majeurs à considérer (O'Neill et al., 1999).

Pour diminuer la biodisponibilité des colorants dans l'environnement plusieurs procédés ont été utilisés. En effet la coagulation, le traitement biologique ou l'adsorption sur charbon actif se sont révélés efficaces mais, dans la plupart des cas, très onéreux. Les recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement utilisant des matériaux naturels tels que les argiles, les zéolithes, et certains rejets industriels (produits secondaires de combustion dans les hauts fourneaux, déchets agricoles, ...) en raison de leur disponibilité et de leurs faibles coûts (Bagan, 2000).

Cette étude s'inscrit dans le cadre des activités du laboratoire de biodiversité et conservation des eaux et des sols du Département d'Agronomie de l'Université de Mostaganem, portant sur la valorisation des propriétés physico-chimiques et structurales des minéraux argileux, très répandues dans la nature et moins coûteux, dans le domaine de la dépollution des eaux. En Algérie, les gisements d'argiles les plus importants se rencontrent principalement dans la partie Nord-Ouest du pays. La bentonite, composée essentiellement de smectite, est de loin le minerai le plus exploité (Abdelouhab et al., 1998). Ce type d'argile a suscité un grand intérêt pour être un bon candidat pour le piégeage de polluants toxiques (Brindley et al., 1977 ; Bersillon et al., 1980 ; Carrado et al., 1986 ; Decarreau, 1990).

Dans ce contexte nous avons examiné la possibilité d'éliminer deux colorants de synthèse très utilisés dans l'industrie de textile par une argile de gisement. Cette étude est subdivisée en deux grandes parties :

- ✓ La première partie de ce travail présente une synthèse bibliographique et comporte deux chapitres :
  - le premier est consacré à un aperçu bibliographique sur la structure et les propriétés générales des argiles cationiques ;

## INTRODUCTION GENERALE

---

- le deuxième rassemble des données essentielles de la littérature sur les colorants synthétiques et les différentes techniques utilisées pour la dépollution des effluents chargés de ces substances.
- ✓ La deuxième partie présente les résultats de l'étude de l'élimination d'un mélange de deux colorants de synthèse par l'argile étudiée. Elle comporte deux chapitres :
  - le premier porte sur la caractérisation par les différentes analyses physico-chimiques et structurales du matériau argileux obtenu après purification ;
  - Le deuxième examine l'effet de certains paramètres important sur le pouvoir décolorant de l'argile de gisement purifiée d'une solution aqueuse contenant un mélange de deux colorants industriel.
- ✓ Et enfin nous avons terminé cette étude par une conclusion générale relatant les principaux résultats obtenus.

## Chapitre I : Généralité sur les argiles

### I.1. Introduction

Le terme « argile » peut désigner soit un minéral, soit une roche, soit un sol. Les minéraux argileux sont des alumino-silicates hydratés se présentant sous la forme de très petits cristaux, dont la taille est de l'ordre du micron (Duchaufour, 1988). Ils peuvent provenir de l'altération des roches, ou bien être créés dans un bassin de sédimentation ou au cours d'une réorganisation minéralogique lors de la diagénèse. En tant que roche ou sol, une argile désigne un matériau composé majoritairement de minéraux argileux. La définition du terme argile varie selon la discipline.

Pour le géologue, les argiles sont l'état superficiel des silicates de l'écorce terrestre. Elles sont caractérisées par un toucher assez doux à l'état sec, une malléabilité à l'état humide et une affinité pour l'eau se traduisant par le fait que le matériau sec happe à la langue.

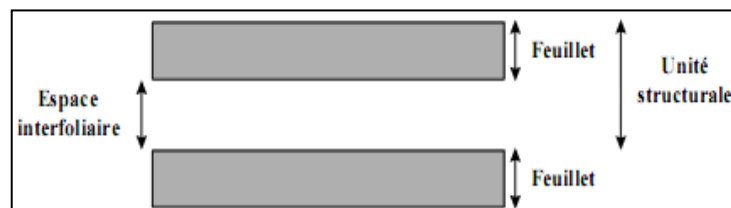
Pour l'agronome, les argiles sont constituées par un ensemble des particules minérales ayant une taille inférieure à deux microns (Bouras, 2003).

L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, etc...). Et de certaines impuretés secondaires tels que, le quartz, la calcite et les matières organiques (Caillère *et al.* 1982-a ; Duchaufour, 1988).

Du fait de leurs propriétés physico-chimiques, de leur variété et de leur abondance, les argiles sont utilisées dans des secteurs très divers (bâtiment, industrie, pharmacie ...) (Khatem, 2009)

### I.2. Structure des argiles

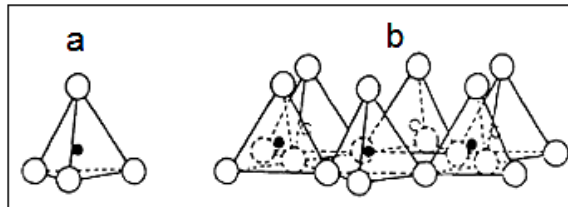
Quatre ions principaux forment la structure des feuillets ; les ions  $\text{Si}^{4+}$  ;  $\text{Al}^{3+}$  ;  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ . De plus, selon le type d'argile, d'autres ions sont également rencontrés tels que :  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  (Caillère *et al.* 1982-a). Les minéraux argileux, à l'exception du groupe des argiles dites fibreuses, sont constitués d'un empilement de feuillets de structure bien définie, séparés par des intervalles appelés: espace interfoliaire (Figure I.1).



**Figure I.1:** Représentation de l'unité structurale d'un phyllosilicate (Decarreau, 1990).

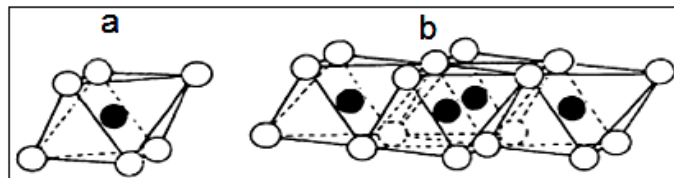
Chaque feuillet se présente comme une superposition de plans ioniques organisés suivant deux types précis de couches :

Type tétraédrique (Te) : un ion silicium  $\text{Si}^{4+}$  s'insère dans l'espace compris entre quatre ions  $\text{O}^{2-}$  disposés autour de lui ; géométriquement,  $\text{Si}^{4+}$  occupe le centre d'un tétraèdre dont les quatre sommets seraient les centres des ions  $\text{O}^{2-}$ , le silicium est dit en position tétraédrique (Figure I.2) (Caillère *et al.* 1982 ; Duchaufour, 1988).



**Figure I.2 :** Eléments structuraux d'argiles : (a), unité structurale tétraédrique et (b), couche d'unités structurales tétraédriques (Duchaufour, 1988).

Type octaédrique (Oc) : formée d'octaèdres, occupés par des ions d'aluminium (Decarreau, 1990). Géométriquement,  $\text{Al}^{3+}$  occupe le centre d'un octaèdre dont les six sommets seraient les centres des six ions  $\text{O}^{2-}$  ou  $\text{OH}^-$  périphériques ; l'aluminium est dit en position octaédrique (Figure I.3) (Caillère *et al.* 1982 ; Duchaufour, 1988).



**Figure I.3:** Eléments structuraux d'argiles : (a), unité structurale octaédrique et (b), couche d'unités structurales octaédriques (Duchaufour, 1988).

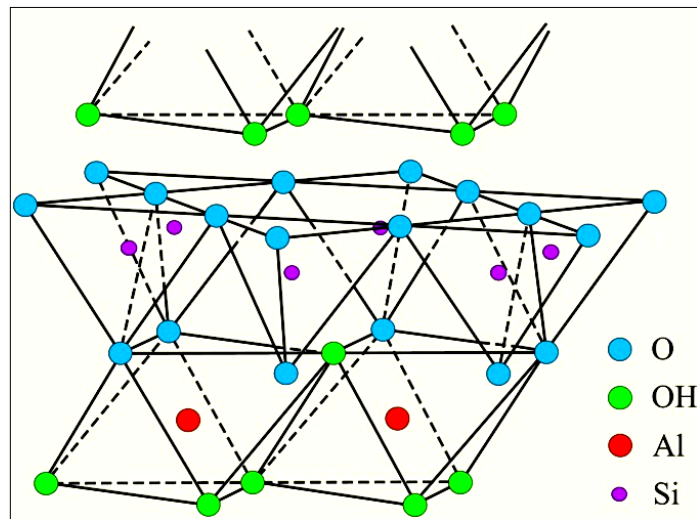
L'association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire représente l'unité structurale du minérale phylliteux (Pham and Pedro, 1981 ; Morel, 1989)

### **I.3. Classification des minéraux argileux**

On distingue parmi les minéraux argileux trois grands groupes (1/1, 2/1, et 2/1/1). Leur distinction à été établie en fonction de la composition chimique, de l'épaisseur des feuillets, la grandeur de l'espace interfoliaire et de la valeur de la capacité d'échange de cations (c.e.c) (Caillère *et al.* 1982-a ; Decarreau, 1990).

I.3.1. Groupe des minéraux argileux du type 1/1(Te-Oc) où minéraux à 7 Å

Le feuillet élémentaire est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Dans la couche octaédrique, deux cavités octaédriques sur trois sont occupés par des cations  $Al^{3+}$ , tandis que la couche tétraédrique est dépourvue de substitution isomorphe. Donc le feuillet est neutre et sa capacité d'échange cationique est très faible (0,03 à 0,15 meq/g) (cas des kaolinites) (Decarreau, 1990 ; Konan *et al.* 2008) (Figure I.4).

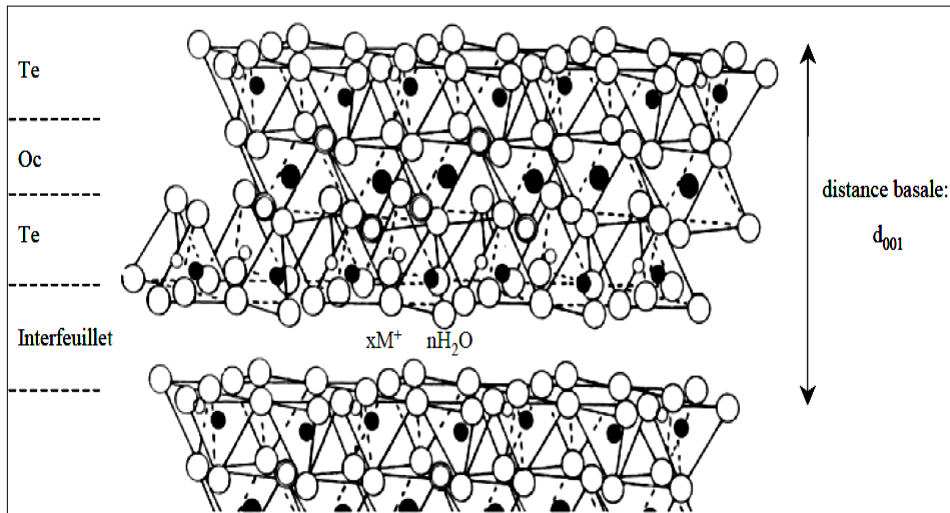


**Figure I.4 :** Feuillet de type Te - Oc (1/1) (Decarreau, 1990).

I.3.2. Groupe des minéraux argileux du type 2/1(Te-Oc-Te) où minéraux à 10 Å

Ce type correspond aux illites, smectites et vermiculites, il comporte trois couches : deux couches tétraédriques, encadrant une couche octaédrique. Dans la couche tétraédrique, le cation dominant est  $Si^{4+}$  mais de fréquentes substitutions ont lieu avec  $Al^{3+}$  et, plus rarement, avec  $Fe^{3+}$ . Les sites octaédriques, quant à eux, sont généralement occupés par les cations  $Al^{3+}$ , ou éventuellement  $Fe^{3+}$ , pour les couches de type dioctaédrique et  $Mg^{2+}$  pour les couches trioctaédriques (Figure I.5) (Morel, 1989 ; Ferrage, 2004).

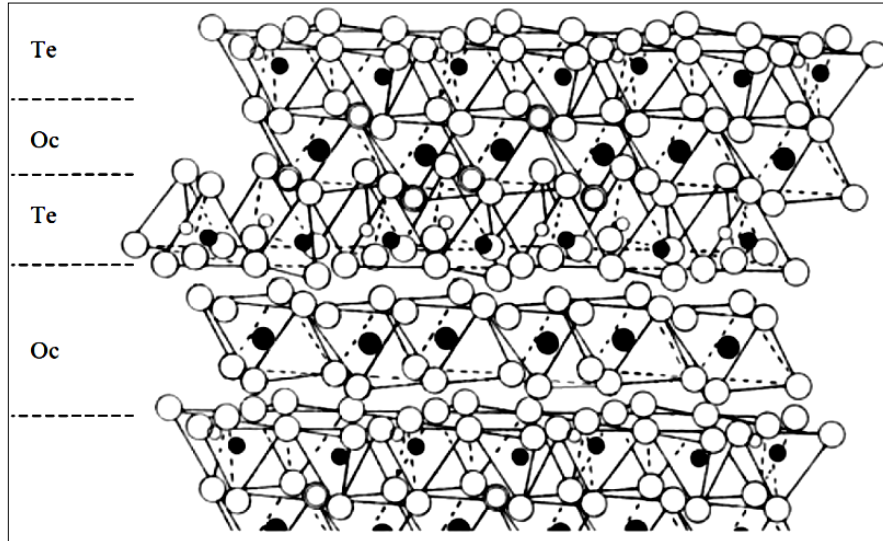
La plupart des espèces de ce groupe sont des minéraux présentant des substitutions tétraédriques ou octaédriques, ou les deux simultanément et conduisent de ce fait à des feuillets chargés avec compensation des charges par l'intermédiaire de cations interfoliaire. Ces substitutions isomorphiques génèrent un déficit de charge au niveau du feuillet. Donc les feuillets sont séparés par des intervalles plus au moins larges et accusent une c.e.c élevée (0,2 à 1,5 meq/g) (Farmer, 1974 ; Caillère *et al.* 1982-a ; Tichit, 1990).



**Figure I.5 :** Feuillet de type Te – Oc - Te (2/1) (Caillère *et al*, 1982-a).

*I.3.3. Groupe des minéraux argileux du type 2/1/1 (Te-Oc-Te-Oc) ou minéraux à 14 Å*

Les minéraux argileux de ce groupe sont caractérisés par un feuillet constitué, en plus des trois couches de la série 2/1, séparées par une quatrième couche octaédrique qui s'insère dans l'espace interfoliaire (cas des chlorites) (Figure I.6).



**Figure I.6 :** Feuillet de type Te – Oc – Te - Oc (2/1/1) (Caillère *et al*, 1982-a).

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 (Morel, 1989 ; Auboiroux *et al*. 1996).

#### **I.4. Substitutions isomorphiques**

A partir de la structure de base des feuillets argileux, des substitutions entre cations sont possibles. On parle alors de substitutions isomorphes car les dimensions des feuillets ne varient quasiment pas. Ainsi, on observe fréquemment le remplacement de  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$ , dans le feuillet tétraédrique, et d' $\text{Al}^{3+}$ , par  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  par  $\text{Fe}^{2+}$  dans le feuillet octaédrique. D'autres ions tels que  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  peuvent également être retrouvés, mais en plus faible quantité. Dans le cas où le feuillet est chargé négativement, afin d'assurer l'électroneutralité, un processus de compensation de charges peut s'opérer à deux niveaux : soit au sein du feuillet qui, de fait reste neutre ; soit, et c'est la majorité des cas, à l'extérieur du feuillet, par adsorption de divers cation métalliques appelés alors cations compensateurs. Ces cations compensateurs peuvent être plus ou moins mobiles, en fonction des propriétés des surfaces des feuillets argileux et de la nature de ces cations. Les cations mobiles peuvent donc être échangés avec d'autres ions présents dans la solution interfoliaire. Par exemple, dans le cas des montmorillonites, l'électroneutralité est assurée grâce à la présence de cations interfoliaire hydratés. On peut citer les cations suivants :  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ . La présence de molécules d'eau associées aux cations compensateurs concourt alors à l'écartement des feuillets argileux et donc au gonflement macroscopique observé (Decarreau, 1990).

#### **I.5. Groupes des smectites**

Il s'agit du groupe le plus diversifié des minéraux argileux 2/1, le seul à être uniquement présent dans la fraction fine des roches (Halitim, 1988 ; Clauer and Chaudhuri, 1995). Les minéraux les plus importants de cette famille sont la beidellite, la montmorillonite, la nontronite et la saponite (Sayeh, 2009). La charge élevée de ces argiles est due pour l'essentiel à des substitutions isomorphiques (Azzouz, 1994). Cette charge est donc permanente, négative et dépendante du pH (Tombácz, et Szekeres, 2004). Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de charge. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée (Zaidi, 2009). 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». D'un point de vue textural, les smectites sont généralement constituées de feuillets de grande extension latérale, associés, les uns aux autres en nombre très variable selon l'humidité et la nature du cation échangeable.

**PREMIERE PARTIE : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

La nature et la localisation du déficit de charge du feuillet, ainsi que la nature du cation octaédrique dominant, sont utilisées pour classifier les smectites (Tableau I. 1).

**Tableau I. 1 :** Classification des smectites en fonction de la localisation de la charge et la nature des cations octaédriques (Ferrage, 2004).

<b>Localisation de la charge</b>	<b>Smectites dioctaédriques</b>	<b>Smectites trioctaédriques</b>
<b>Octaédrique</b>	<p align="center"><b>Montmorillonite :</b></p> $M^{+}_x \cdot {}^{IV}[Si_4] \cdot {}^{VI}[(Al, Fe^{3+})_{2-x} Mg_x] O_{10}(OH)_2$	<p align="center"><b>Hectorite :</b></p> $M^{+}_x \cdot {}^{IV}[Si_4] \cdot {}^{VI}[Mg_{3-x} Li_x] O_{10}(OH)_2$ <p align="center"><b>Stévensite :</b></p> $M^{+}_{2x} \cdot {}^{IV}Si_4 \cdot {}^{VI}[Mg_{3-x} \square_x] O_{10}(OH)_2$
<b>Tétraédrique</b>	<p align="center"><b>Beidellite :</b></p> $M^{+}_x \cdot {}^{IV}[Si_{4-x}, Al_x] \cdot {}^{VI}[Al_2] O_{10}(OH)_2$ <p align="center"><b>Nontronite :</b></p> $M^{+}_x \cdot {}^{IV}[Si_{4-x} (Al, Fe^{3+})_x] \cdot {}^{VI}[(Fe^{3+})_2] O_{10}(OH)_2$	<p align="center"><b>Saponite :</b></p> $M^{+}_x \cdot {}^{IV}[Si_{4-x} Al_x] \cdot {}^{VI}[Mg_3] O_{10}(OH)_2$
<p><b>Note :</b> <math>\square</math> = site vacant, <math>{}^{IV}</math>(coordinnence tétraédrique), <math>{}^{VI}</math>(coordinnence octaédrique) et <math>M^{+}</math> : le cation interfoliaire</p>		

**I.6. Principales propriétés physico-chimiques des smectites**

*I.6.1. Hydratation interfoliaire, gonflement et dispersion des feuillets*

Une des propriétés les plus remarquables des smectites est leur capacité de gonflement résultant de la présence d'eau dans l'espace entre les feuillets. Une montmorillonite dispersée dans l'eau donne très facilement une suspension colloïdale stable. C'est d'ailleurs, la valorisation de cette propriété particulière qui a permis d'obtenir des argiles pontées (Decarreau, 1990). Leurs propriétés de plasticité et d'imperméabilité sont également très recherchées dans l'industrie.

*I.6.2. Propriété d'échange d'ions*

La substitution partielle de cations dans les couches octaédriques conduit à un excès de charges négatives du feuillet. Celui-ci est compensé par des cations situés dans l'espace interfoliaire qui, dans certains cas, peuvent être échangés par d'autres cations. Il s'agit de l'une des propriétés majeures des smectites qui est à l'origine de nombreuse applications (Duchaufour, 1988; Decarreau, 1990). Cette propriété est généralement quantifiée par la capacité d'échange cationique (c.e.c), exprimée en milliéquivalents de cations échangés pour 100g d'argile. (Duchaufour, 1988).

### **I.7. Utilisations des smectites**

Les montmorillonites ont de nombreux débouchés dans l'industrie grâce à leurs caractéristiques chimiques (sorption et adsorption des ions ou des molécules) et physiques (taille des particules) (Konan *et al.* 2008). Enumérons quelques utilisations.

La faible perméabilité à l'eau et la forte sorption des radionucléides à la surface des montmorillonites en font un matériel de choix pour le confinement des déchets radioactifs. Il est également prévu d'utiliser ces argiles pour les bouchons de scellement des galeries et des puits en contact avec les aquifères encaissant (Ferrage, 2004 ; Konan *et al.* 2008).

Dans l'industrie chimique, elles amorcent certaines réactions (craquage des huiles minérales ou polymérisation de certaines molécules organiques). Les montmorillonites sodiques servent à épaissir un grand nombre de liquides : eau douce, eau salée, solvants aliphatiques, huiles végétales, glycols. Exploitée comme charge minérale, l'argile joue un rôle important dans la papeterie et l'industrie du caoutchouc (Konan, 2006).

Utilisées comme source de silice et d'alumine les argiles forment les minéraux de base de l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires, des isolants.

Dans les industries pharmaceutiques et médicales, la montmorillonite trouve aussi un usage. Elle constitue la base des pansements stomacaux et intestinaux. Leurs propriétés sorbantes permettent la fabrication de médicaments à effets retardés (Konan, 2006).

En agriculture, les caractéristiques d'hydratation interfoliaire et de gonflement des montmorillonites sont appréciées par l'augmentation en réserves utiles qu'elles apportent au sol cultivé. En effet, elles ont la propriété de créer de larges fentes de dessiccation en période de sécheresse. Ces fentes peuvent être profondes d'un mètre et assurent un travail du sol en profondeur. Ainsi des saisons marquées permettent d'effectuer une préparation du sol seulement avant le semis (Morel, 1989). Aussi, employées pour filtrer les vins, bières, clarifier les eaux souillées, dégraisser les laines par piégeage des impuretés ( Järnström et Sternius, 1990).

## Chapitre II : Généralités sur les colorants

### II.1. Introduction

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne (Barka, 2008). Ils sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que le domaine automobile, chimique, papeterie et textile.

Les colorants doivent être résistants aux lessives, aux intempéries, agressions diverses de l'environnement. Cette résistance a une conséquence grave pour l'environnement : ils sont difficiles à dégrader (Pagga *et al.* 1986 ; Robinson *et al.* 2002 ; Golka *et al.* 2004).

Le secteur du textile consomme la plus grande partie de la production mondiale de colorants, environ 700 000 tonnes (Ncibi *et al.* 2008), Les colorants sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture des substrats (Hemsas, 2008). Les affinités entre le textile et les colorants varient selon la structure chimique des colorants et le type de fibres sur les quelles ils sont appliqués. Il n'est pas rare de constater qu'au cours des processus de teinture 15 à 20% des colorants sont rejetés dans les cours d'eau (Bauver *et al.*, 2001). Outre la pollution « visuelle », ce sont des polluants toxiques (Golka *et al.* 2004). En effet, les colorants se caractérisent par des structures stables et résistantes, fondées sur des molécules insaturées ou des cycles aromatiques. Les colorants résistent aux bactéries des stations d'épuration classiques. Jusqu'à présent, les industriels traitent les effluents par des méthodes physico-chimiques de coagulation, de flottation et de précipitation, qui ne détruisent pas les molécules, mais les concentrent en boues, stockées ensuite dans des décharges. Ou alors, ils utilisent la technique dite d'ozonolyse qui consiste à injecter de l'ozone sur les colorants. L'ozone, corrosif, dégrade les molécules. Cette technique est très onéreuse car elle consomme beaucoup d'électricité pour produire l'ozone à partir de l'oxygène. Les rejets, certes décolorés, restent toujours toxiques.

### 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).

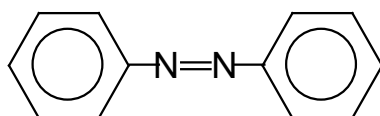
#### II.2.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

##### II.2.1. a. *Les colorants azoïques*

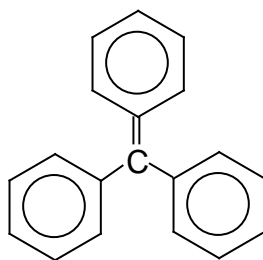
Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de leur molécule d'un groupement azoïque ( $-N=N-$ ) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes (Bauver *et al.* 2001).

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, cancérigènes (Golka *et al.* 2004), sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation (Pagga *et al.* 1986).



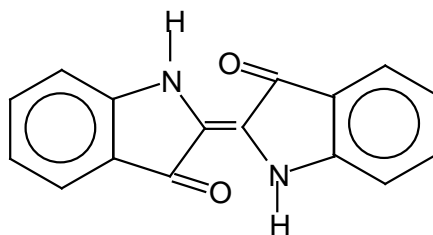
#### II.2.1. b. *Les colorants triphénylméthanes*

Les colorants triphénylméthanes 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 triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques ont une valeur commerciale certaine, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances (Hemsas, 2008). Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries du textile pour teindre la laine, la soie et le coton (Bauver *et al.* 2001). On les retrouve également dans le domaine médical comme agent antifongique chez les poissons et la volaille (Tahir *et al.* 2008).



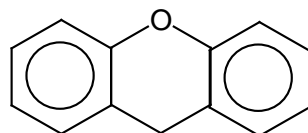
#### II.2.1. c. *Les colorants indigoïdes*

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 (Nestmann *et al.* 1979). Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales (Stolte *et al.* 2001 ; Moncada *et al.* 1991).



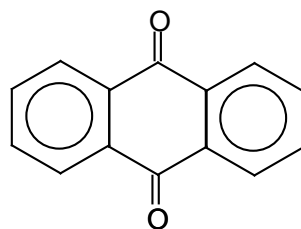
#### II.2.1. d. *Les colorants xanthènes*

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 (Nestmann *et al.* 1979 ; Kornbrust, 1985).



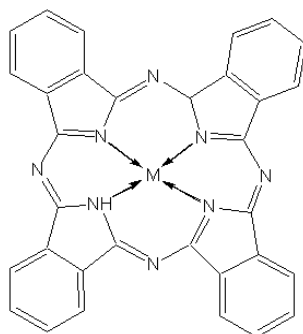
#### II.2.1. e. *Les colorants anthraquinoniques*

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 (Bauver *et al.*, 2001).



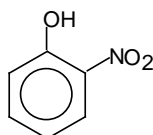
#### II.2.1. f. *Les phtalocyanines*

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 (Nestmann *et al.* 1979).



### 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) (Nestmann *et al.* 1979).



### 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 (Moncada *et al.* 1991). On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

#### 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 (Moncada *et al.* 1991).

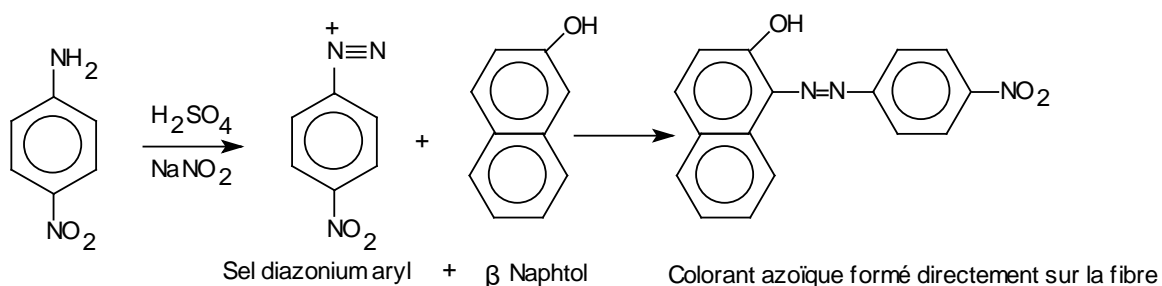
#### II.2.2. b. *Les colorants basiques ou cationiques*

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 (Nestmann *et al.* 1979).

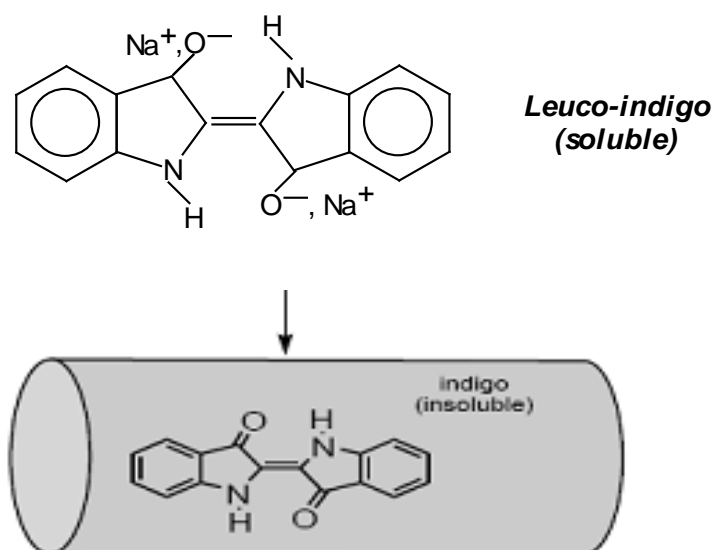
II.2.2. c. *Les colorants développés ou azoïques insoluble*

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 naphтол (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 (Nestmann *et al.* 1979).



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 (Moncada *et al.* 1991).

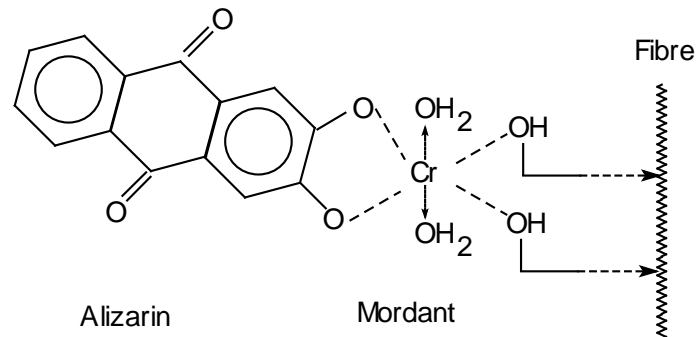


II.2.2. e. *Les colorants réactifs*

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 (Anliker *et al.* 1998).

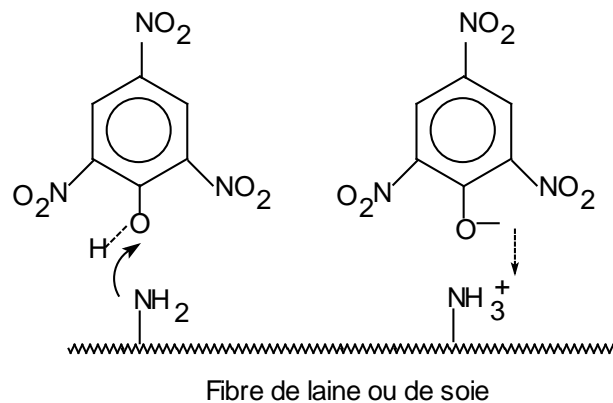
II.2.2. f. *Les colorants à mordants*

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 (Ncibi *et al.* 2008).



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 (Ncibi *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 (Barka, 2008).

### **II.3. 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 and 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 (Zollinguer *et al.* 1991 ; 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.* 1998).

#### *II.3.1. Les dangers évidents*

##### *II.3.1.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 (Robinson *et al.*, 2002).

##### *II.3.1.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.3.1.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  $5 \times 10^{-6}$  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.3.2. Les dangers à long terme*

#### *II.3.2.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.3.2.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 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.3.2.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 et De Vito, (1993) et leuco-dérivé pour les triphénylméthanes selon Culp *et al.* (2002).

#### *II.3.2.d. Sous produits de chloration (SPD)*

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

## Chapitre III : Caractérisation de l'argile étudiée

### III. 1. Nature et origine

L'argile brute utilisée a été prélevée sur le site dénommé Roussel du gisement de *Hammam Boughrara*. Ce gisement est situé à 25 km au Nord-Est de Maghnia (Figure III.1) et ses réserves actuelles d'argile sont estimées à 8,2 millions de tonnes (Zaidi, 2009).

Le gisement est exploité actuellement par l'entreprise nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles (ENOF).

L'échantillon argileux que nous avons utilisé, est extrait de ce gisement sous forme de blocs de diamètre supérieur à 1 cm et inférieur à 15 cm, il se présente en masse onctueuse, blanche à blanc grisâtre, et friable. Après traitement mécanique, l'échantillon brut, noté (B-B) est réduit en grains de diamètre inférieur ou égal à 0,2 mm.



Figure III. 1 : Localisation du gisement de Hammam Boughrara.

### III. 2. Purification de l'argile naturelle

L'argile naturelle utilisée, qui provient du milieu naturel, renferme de ce fait des associations avec des minéraux tels que les carbonates et les hydroxydes (Khan *et al.* 1995),

qui forment des revêtements couvrant les surfaces des particules argileuses auxquelles s'ajoutent d'autres impuretés telles que le quartz, feldspath, calcite,... (Decarreau, 1990 ; Caillère *et al.* 1982). Une partie de ces impuretés est éliminée par lavage à l'acide relativement dilué (Duchaufour, 1988). Le solide obtenu est traité par une solution contenant un cation monovalent, généralement le sodium, pour entraîner la dispersion et la défloculation des particules argileuses dans la solution, qui ensuite par simple décantation, la phase argileuse est extraite.

La purification de l'argile naturelle consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases non argileuses, mais aussi de remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium. Elle permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 $\mu$ m.

### *III.2.1. Lavage à l'acide*

L'argile brute (**A-B**), de masse égale à 500 g, broyée et tamisée à 0,1 mm, est d'abord délayée dans un récipient haut de six litres avec l'eau distillée sous agitation pendant 24 heures pour permettre aux feuillets de l'argile de se disperser. Après agitation, la suspension est passée sur le tamis de 50 $\mu$ m, puis on l'acidifie, par HCl N/20, jusqu'à un pH compris entre 1,4 et 2. Les suspensions acidifiées sont agitées pendant 24 heures, ensuite décantées. En suite on lave le mélange à l'eau distillée jusqu'à ce que le liquide surmontant le culot reste opalescent, ce qui indique le début de la défloculation. Les suspensions sont mises en agitation suivie d'une décantation, avec remplacement de la solution surnageant par l'eau distillée. Enfin, l'argile en suspension dans l'eau, est ensuite récupérée sur une hauteur de 15cm.

### *III.2.2. Sodification de l'argile*

Après lavage à l'acide chlorhydrique, on homoionise l'argile par une solution de NaCl 1N. Ensuite grâce à une série de lavage à l'eau distillée, on provoque la dispersion de l'argile par agitation durant 4 heures puis on laisse le mélange au repos pendant 24 heures.

On effectue des prélèvements dans les éprouvettes hautes de deux litres, à des profondeurs de 10 cm. Cette opération est répétée deux fois de suite afin de permettre d'accéder à un taux maximal d'échange cationique. L'argile sodique ainsi préparée est lavée à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à disparition des ions chlorures (test négatif au nitrate d'argent), homogénéisée par agitation mécanique puis séchée à 40°C. Le solide obtenu est désigné par la suite par l'argile sodique et noté (**A-Na**).

### **III. 3. Caractérisation des argiles étudiées**

#### *III.3.1. Mesure de la capacité d'échange cationique*

La capacité d'échange cationique de l'argile brute et sodique, à été déterminée par la méthode conductimétrique (Chiu *et al.* 1990).

On met en suspension 1g d'argile (A-B ou A-Na), dans 50ml d'eau distillée et on agite pendant 2 heures. On ajoute à la suspension 100 ml de la solution molaire de BaCl<sub>2</sub> et on ajuste le pH à la valeur 7,8 par la triéthanolamine, le mélange est maintenu sous agitation pendant 4 heures. On répète cette opération afin d'assurer une saturation complète de l'échantillon ensuite on filtre la solution et le solide récupéré est lavé plusieurs fois jusqu'à test négatif au nitrate d'argent (absence de chlorures) puis séché à la température de 105C°.

On met 0,075g d'argile en suspension avec 25 ml de l'eau distillée. On agite au moyen d'un agitateur magnétique et avec titrage classique à l'aide d'une solution de ZnSO<sub>4</sub> (0,0125 M) on note après chaque addition de 0,5 ml de la solution titrante, la valeur de la conductance après stabilisation. Le tableau III. 1 et 2 regroupe les valeurs obtenues.

Pour avoir une meilleure précision dans les résultats et pour tenir compte, autant que possible, de la participation de chaque ion à la mesure de la conductivité. On a apporté une correction sur les valeurs de la conductance pour compenser les effets de dilution (équation 1).

$$C_{(réelle)} = [(V + V) / V] \times C_{(notée)} \quad (1)$$

Avec : C, la conductance, V, le volume initial et V, le volume ajouté.

#### **Résultats obtenus**

##### III.3.1.a. Test à blanc

Dans ce cas, on a établi la courbe de titrage en l'absence de l'argile (Tableau III.1) pour déterminer la variation de la conductivité en fonction du volume de la solution de Zn<sub>n</sub>SO<sub>4</sub> versée.

**Tableau III. 1 :** Variation de la conductivité électrique en fonction du volume de Zn<sub>n</sub>SO<sub>4</sub>.

Volume de Zn <sub>n</sub> SO <sub>4</sub> ajouté (ml)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4
Conductance (μS/cm)	3,3	55,3	112,7	165,8	216,0	263,0	304,0	338,0	373,0
Conductance	3,3	56,4	117,2	175,8	233,3	289,3	340,42	385,3	432,7

## DEUXIEME PARTIE : PARTIE EXPERIMENTALE

corrigée (µS/cm)									
------------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--

III.3.1.b. Variation de la conductivité électrique en fonction du volume de  $ZnSO_4$  en présence des échantillons argileux

**Tableau III. 2 :** Variation de la conductivité électrique en présence de l'argile.

	Argile brute (A-B)									
Volume de $ZnSO_4$ ajouté (ml)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5
Conductance corrigée (µS/cm)	22,7	36,6	31,1	38,0	61,9	101,0	151,1	203,0	245,2	279,3
	Argile purifiée (A-Na)									
Volume de $ZnSO_4$ ajouté (ml)	0	1	2	3	3,5	4	4,5	5	5,5	6
Conductance corrigée (µS/cm)	22,9	34,5	31,6	36,1	42,1	59,5	117,6	145,2	210,0	258,0

Le point équivalent (l'intersection des deux demis droites) est obtenu graphiquement, par calcul de régression et égalisation des équations des deux branches linéaires du graphe (Figures III.2 2 et 4). Soit (v) le nombre de millilitres de la solution de sulfate de zinc de formule ( $ZnSO_4, 7H_2O$ ) (équation 2).

$$\text{c.e.c (échantillon)} = (0,0125 \times 2) \times V \times 1000 \text{ meq} / 100 \text{ g d'échantillon} \quad (2)$$

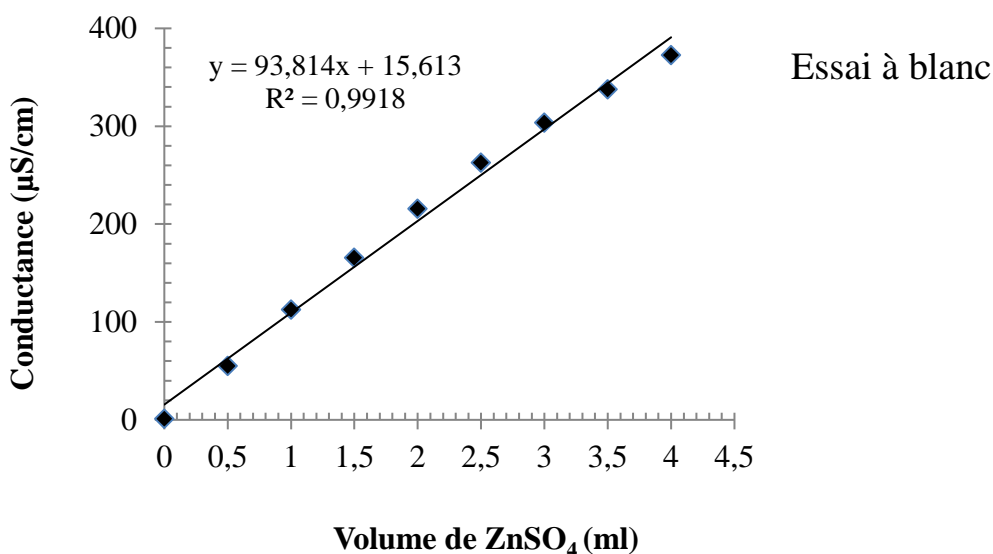


Figure III. 2 : Variation de la conductance en fonction du volume de ZnSO<sub>4</sub>.

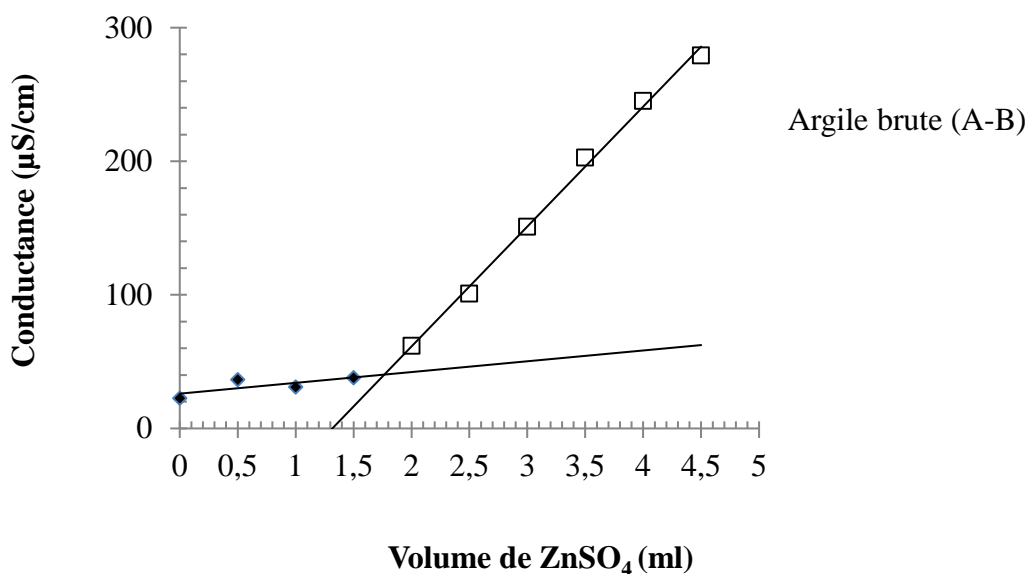


Figure III. 3 : Variation de la conductance en fonction du volume de ZnSO<sub>4</sub>.

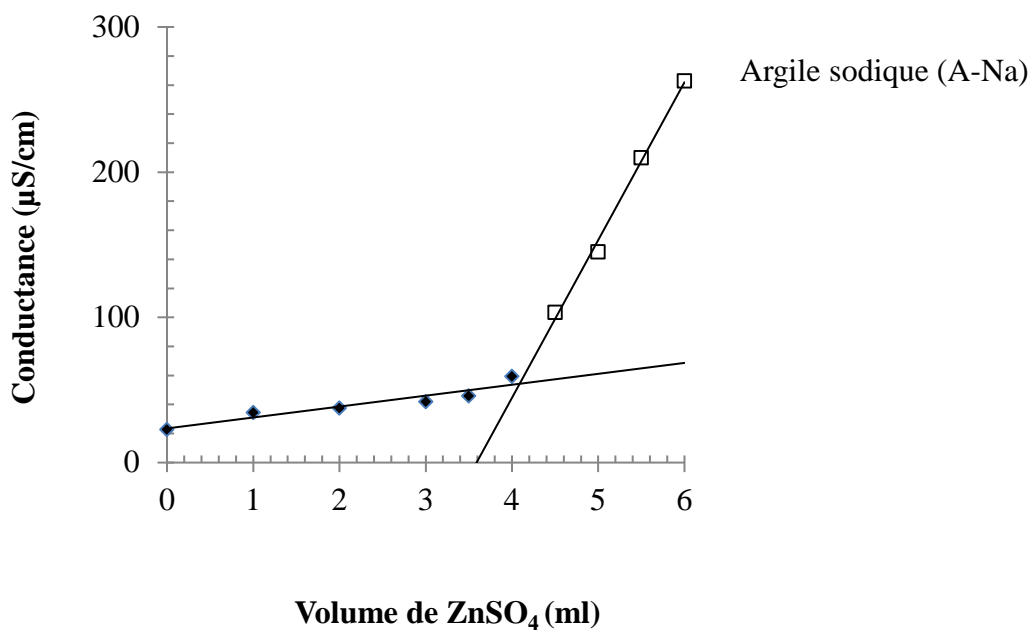


Figure III. 4: Variation de la conductance en fonction du volume de ZnSO<sub>4</sub>.

Il ressort de l'examen des résultats, regroupés au tableau III. 2 et représentés sur les figures III.3 et 4, que les valeurs de c.e.c des argiles sont :

$$\text{c.e.c (A-B)} = 43 \text{ meq /100 g}$$

$$\text{c.e.c (A-Na)} = 102 \text{ meq /100 g}$$

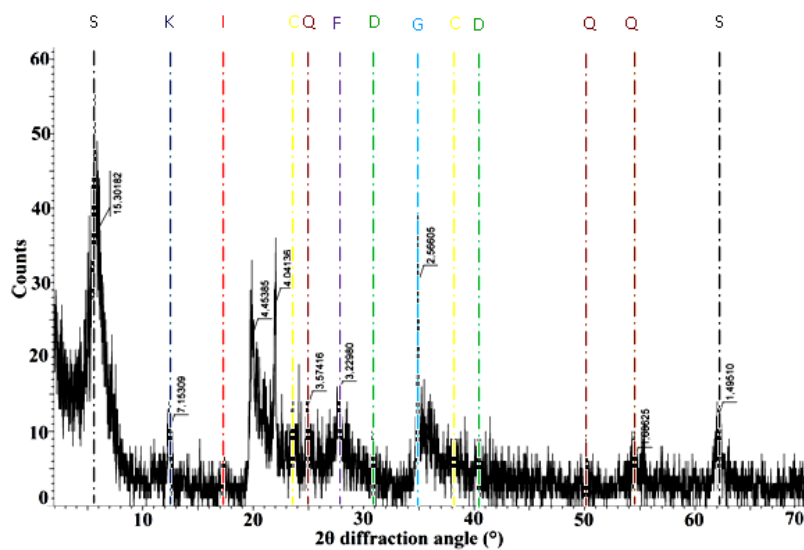
III.3.2. Analyse par diffraction aux rayons X

La diffraction aux rayons (D.R.X) est l'une des méthodes les plus utilisées pour l'identification des minéraux argileux et l'étude de leurs caractéristiques cristallines. On fait appel à cette analyse, le plus souvent, pour déterminer la nature des argiles, les impuretés et la distance interfoliaire. Cette dernière dépend du cation en position échangeable et du nombre de couche de molécules d'eau de solvation. Elle est mesurée sur la réflexion  $d_{001}$  (Caillère *et al.* 1982-a ; Brindley *et al.* 1980).

Le diffractogramme de rayons X de l'échantillon brute (Figure III. 5), montre que le minéral est constitué principalement d'une fraction argileuse de type smectité, étant donné l'abondance de cet élément (Ca) dans ces sols (Zaidi, 2009), caractérisé par les raies aux environs de 15,5 - 4,48 - 3,25 et 1,68 Å, et d'une faible quantité de kaolinite, caractérisée par les raies 7,19 - 3,55 et 2,34 Å (Figure III. 5). Le diffractogramme de l'argile brute (Figure III. 5) montre aussi la présence d'impuretés qui se composent essentiellement de quartz, de calcite et de dolomite (Tableau III. 3).

Tableau III. 3 : les raies caractéristiques des impuretés.

Quartz		Dolomite		Calcite	
2θ(°)	d (Å°)	2θ(°)	d (Å°)	2θ(°)	d (Å°)
20,78	4,27	30,78	2,90	29,07	3,7
26,59	3,34	41,67	2,16	39,42	2,28
50,08	1,81				



S : Smectite  
I : Illite

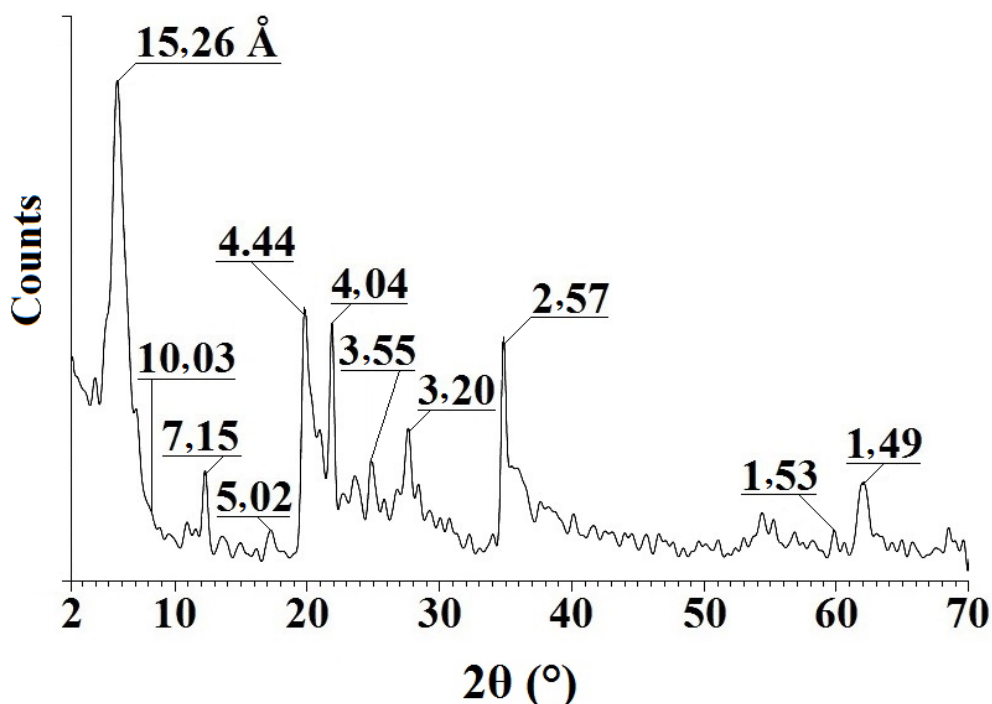
K : Kaolinite  
C : Calcite

D : Dolomite  
G : Gypsite

Q : Quartz  
F : Feldspath

**Figure III. 5 : Diffractogramme de l'argile naturelle (A-B).**

Sur le diffractogramme de RX de notre argile purifiée (A-Na), saturée en calcium et séchée à 105C° (Figure III.6), on note que la purification a permis d'éliminer presque la totalité des impuretés se trouvant dans notre matériaux argileux de départ. Nous constatons aussi le diagramme caractéristique d'une smectite avec notamment l'ensemble des raies citées précédemment (raies aux environs de 15,7- 4,46 - 3,25 - 2,55 et 1,69Å. Le diffractogramme des RX révèle aussi, la présence de la kaolinite en faible quantité (raies aux environs 7,2 - 3,58 et 2,35 Å).



**Figure III. 6 : Diffractogramme de l'argile purifiée (A-Na), saturée en calcium.**

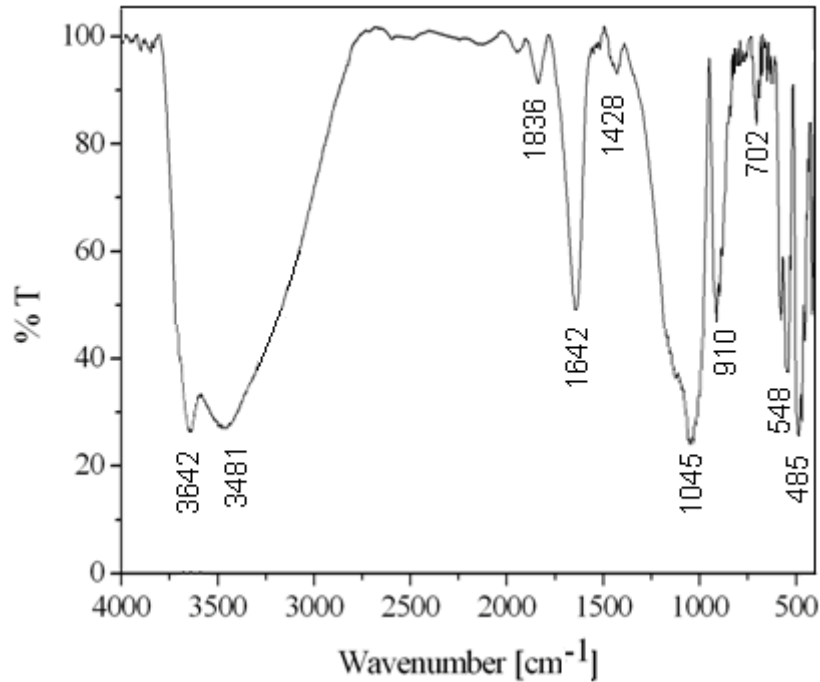
### III.3.3. Analyse par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge peut fournir des renseignements précieux sur les substitutions susceptibles d'exister dans notre matériau argileux, les molécules d'eau absorbées et les groupements hydroxyles structuraux des minéraux argileux (Farmer, 1974). Elle complète et supplée souvent l'analyse par diffraction des rayons X.

Les spectres I.R ont été obtenus dans le domaine 400-4000cm<sup>-1</sup> sur un appareil JASCO FT/IR-4200 type A. les échantillons ont été préparé sous forme de pastille par dispersion dans de la poudre de KBr.

L'examen des spectres IR de l'argile sodique (A-Na) (Figures III. 7) conduits aux constatations suivantes :

- Une bande à  $1642\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de déformation des molécules d'eau présentes dans l'espace interfoliaire (Farmer, 1974) ;
- Un épaulement au environ de  $3642\text{ cm}^{-1}$  attribuables aux vibrations d'élongation des hydroxyles de structure de la couche octaédrique de la smectite et de la kaolinite ;



**Figure III. 7 :** Spectre infrarouge de l'argile purifiée (A-Na).

- Une bande large à  $3481\text{ cm}^{-1}$  due aux vibrations des hydroxyles de structure, mais aussi aux molécules d'eau présentes;
- Une bande d'absorption intense située à  $1045\text{ cm}^{-1}$ , qui caractérise les phyllosilicates (Besson *et al.*, 1987), correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O;
- Et les bandes situées à  $548$ ,  $485$  et  $405\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-M, M peut être Mg, Al ou Fe (Farmer, 1974).

## Chapitre IV : Etude de l'élimination du Bleu de méthylène et Cristal violet par adsorption sur l'argile purifiée :

Dans cette partie, nous nous sommes proposé d'étudier l'élimination de la couleur des solutions aqueuses contenant un mélange de deux colorants le Cristal violet et le Bleu de méthylène par adsorption sur une argile naturelle purifiée. 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 de l'adsorbant, ainsi que la concentration initiale en colorant.

### IV.1. Cinétique d'adsorption

La détermination de la cinétique d'élimination des colorants a été réalisée, à la température ambiante (20°C), sur des suspensions de 30 mg d'argile dans 50ml de solution aqueuse de mélange de deux colorants à concentration initiale  $C_i$  de (0,1 mmole/l) pour chaque colorant. Après un temps d'agitation ( $t$ ) donné, les suspensions sont centrifugées et la concentration résiduelle en colorant dans le surnageant est mesurée. La quantité du colorant retenue par unité de poids de solide ( $Q_a$ , en mmole/g) s'obtient à partir de la différence entre les concentrations initiales et les concentrations aux temps  $t$ . (1) :

$$Q_a = \frac{X}{m} V \quad (1)$$

Où  $X$ , la différence entre la concentration initiale et les concentrations aux temps  $t$ ;  $m$ , la masse de l'argile et  $V$ , le volume de la solution.

Pour examiner le mécanisme du processus d'adsorption des solutés tel que la vitesse d'adsorption, des modèles cinétiques sont souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux.

#### IV.1.1. Modèle cinétique de premier ordre (équation de Lagergren)

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

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

Après intégration de l'équation 1 entre les instantes  $t = 0$  et  $t = t$  on obtient (équation 3) :

$$\log (Q_e - Q_a) = \log Q_e - \frac{k_1}{2,303} t,$$

(3)

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

Dans le cas d'une cinétique apparente du premier ordre, le tracé de  $\log (Q_e - Q_a)$  en fonction du temps  $t$  donne une droite de pente  $\frac{k_1}{2,303}$  et d'ordonnée à l'origine  $\log (Q_e)$ .

#### IV.1.2. Modèle cinétique du deuxième ordre

Ce modèle peut exprime par une équation de la forme (équation 4) :

$$\frac{dQ}{dt} = K_2 (Q_{e2} - Q_a)^2,$$

(4)

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

$$t/Q_a = 1/(K_2 Q_{e2})^2 + 1/Q_{e2} t$$

(5)

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

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

#### IV.2. Influence du pH

L'influence du pH a été étudiée dans la gamme des valeurs de 4 à 9 sur des suspensions de 30 mg de solide dans 50ml de solution de mélange de colorants à 0,1 mmole/l pour chaque colorant; dont le pH est ajusté à la valeur désirée par l'acide chlorhydrique ou la soude ( $10^{-3}\text{N}$ ). Les suspensions sont agitées 2 heures, puis elles sont centrifugées .Dans le surnagent on mesure la concentration résiduelle en colorant.

#### IV.3. Effet du rapport solide /solution

Afin d'étudier l'effet du rapport solide/solution sur l'adsorption du colorant, des volumes de 50 ml de la solution de colorant à (0,1 mmole/l) pour chaque colorant ; ont été mis

en contact avec des masse de l'adsorbant comprises entre 10 et 50 mg sous agitation durant 2 heures.

### **IV.4. Isothermes d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption ont été établies, à la température ambiante, en utilisant des suspensions de 10 mg de l'adsorbant (A-Na), dans 50 ml de solution à teneur croissante en mixture de deux colorants, (0 à 0,5 mmole/l) pour chaque colorant, les suspensions sont agitées pendant 2 heures, puis centrifugées. Dans les surnageant, on mesure la concentration totale d'équilibre en colorant.

Les modèles les plus couramment cités dans des travaux de la littérature, concernant des études se rapportant aux phénomènes qui régissent les interactions entre ce type d'argile et des espèces chimiques organiques ou minérales (Bergaoui *et al.* 1995), sont ceux de Freundlich et de Langmuir.

#### *IV.4.1. Modèle de Freundlich*

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption, pour des faibles concentrations en soluté, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant (Kaguny *et al.* 1994). Elle se présente sous la forme (équation 6)

$$Q_a = K \cdot C_e^{1/n}$$

(6)

Avec :

$C_e$  : concentration du soluté à l'équilibre (mmole/l) ;

$Q_a$  : quantité adsorbée du soluté par g d'adsorbant (mmole/g) ;

$1/n$  ;  $K$  : constante de Freundlich qui caractérisent l'isotherme d'adsorption.

La linéarisation de l'équation 6 conduit à la relation suivante :

$$\log Q_a = \log K + (1/n) \cdot \log C_e \quad (7)$$

En traçant  $\log Q_a = f(\log C_e)$  on pourra déterminer les valeurs des constantes  $K$  et  $n$  de Freundlich.

#### *IV.4.2. Modèle de Langmuir*

C'est un modèle simple largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- 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 indiquée et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins.

Ce modèle est traduit par l'équation (équation 8) (Chitour, 1981) :

$$Q_a = Q_o (b \cdot C_e) / (1 + (b \cdot C_e))$$

(8)

$Q_o$  : capacité maximum d'adsorption du solide (mmole /g)

$b$  : constante d'équilibre ;

$C_e$  : concentration du soluté à l'équilibre (mmole/l) ;

$Q_e$  : quantité adsorbée du soluté par g d'adsorbant (mmole/g) à l'équilibre.

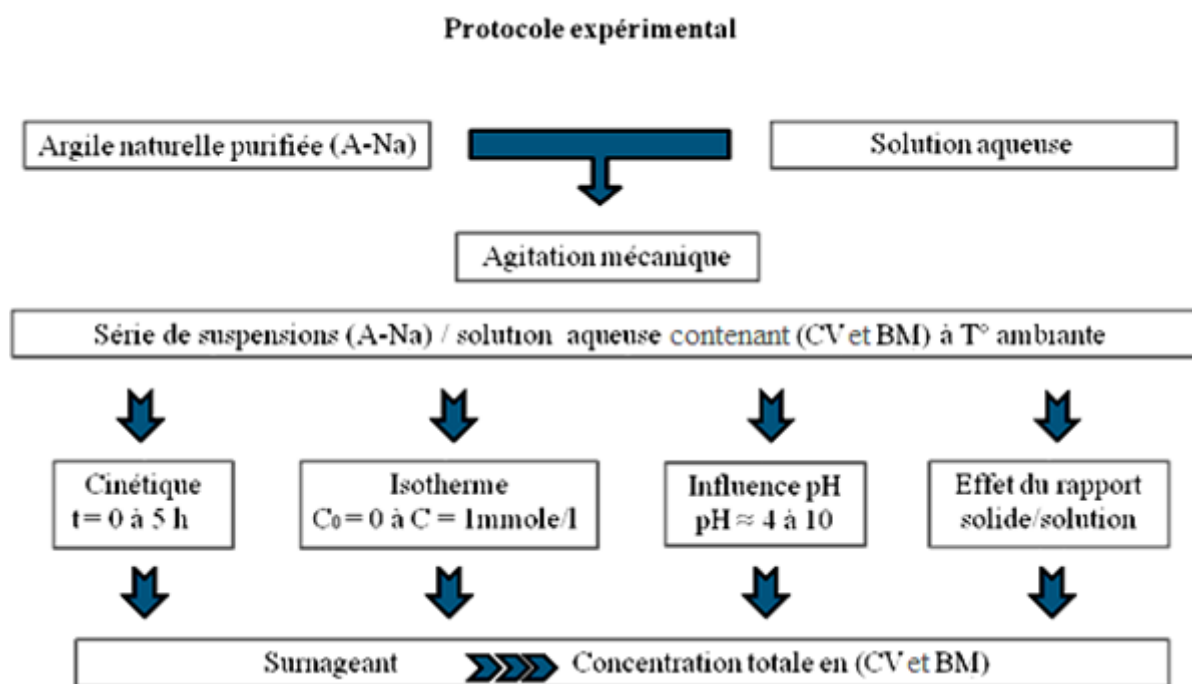
Cette équation est linéarisée sous la forme (équation 9) :

$$C_e/Q_a = (1/Q_o b) + (C_e/Q_o) \tag{9}$$

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

#### **IV.5. Protocole expérimental de l'adsorption**

Les essais d'adsorption sont représentés sur la Figure IV. 1.



**Figure IV. 1** : Protocole expérimental suivi pour les essais d'adsorption.

#### **IV.6. Matériaux et colorants étudiés**

## DEUXIEME PARTIE : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

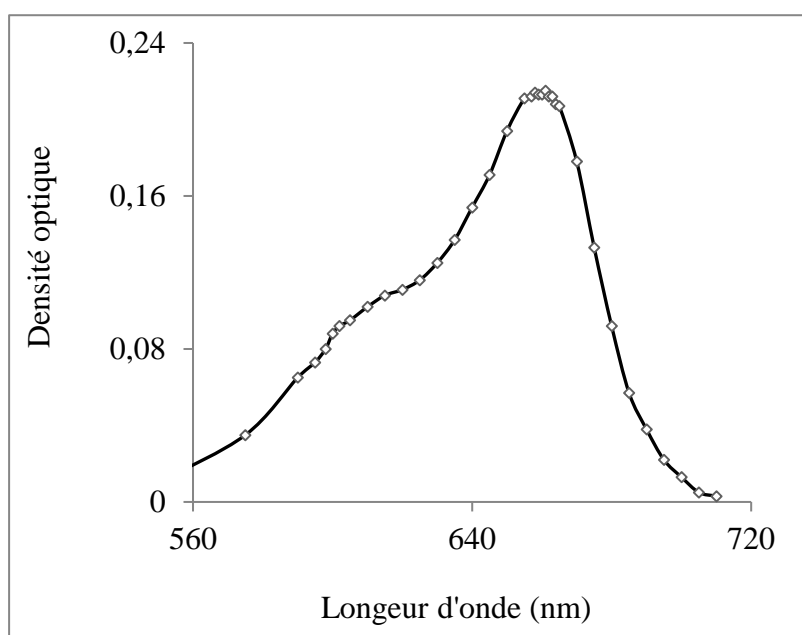
Le matériau argileux utilisé dans cette partie est un échantillon argileux naturel purifié (A-Na). Les colorants étudiés sont le Bleu de méthylène et le Cristal violet.

### IV.6.1. Les colorants

IV.6.1.a Le Bleu de méthylène (noté aussi B.M) : C'est une matière organique solide colorée, à l'état de poudre fine, en Bleu foncé. De masse moléculaire de 355,87 g/mole et sa solubilité dans l'eau est de l'ordre 50 g/l à 20°C. Il se présente sous forme de cristaux et commercialisé par Merck, groupe international. Il est utilisé dans les secteurs des médicaments et des produits chimiques. L'étude de son spectre visible à des longueurs d'onde compris entre 550 et 710 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 ( $\lambda_{max}$ ). Elle est de l'ordre de 661nm (Tableau IV.1 et Figure IV. 2). Sur la base de ce résultat, nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage, donnant la densité optique (D.O) en fonction de la concentration en Bleu de méthylène pour vérifier le domaine de concentrations pour lequel la loi de Beer – Lambert est respectée.

**Tableau IV. 1** : Détermination de  $\lambda_{max}$  du Bleu de méthylène.

$\lambda$ (nm)	550	575	590	598	600	602	605	610	615	620	625
D.O	0,010	0,035	0,065	0,080	0,088	0,092	0,095	0,102	0,108	0,111	0,116
$\lambda$ (nm)	630	635	640	650	655	657	658	659	660	661	662
D.O	0,125	0,137	0,154	0,194	0,211	0,212	0,214	0,213	0,213	0,215	0,212
$\lambda$ (nm)	663	664	665	675	680	685	690	695	700	705	710
D.O	0,212	0,208	0,207	0,133	0,092	0,057	0,038	0,022	0,013	0,005	0,003



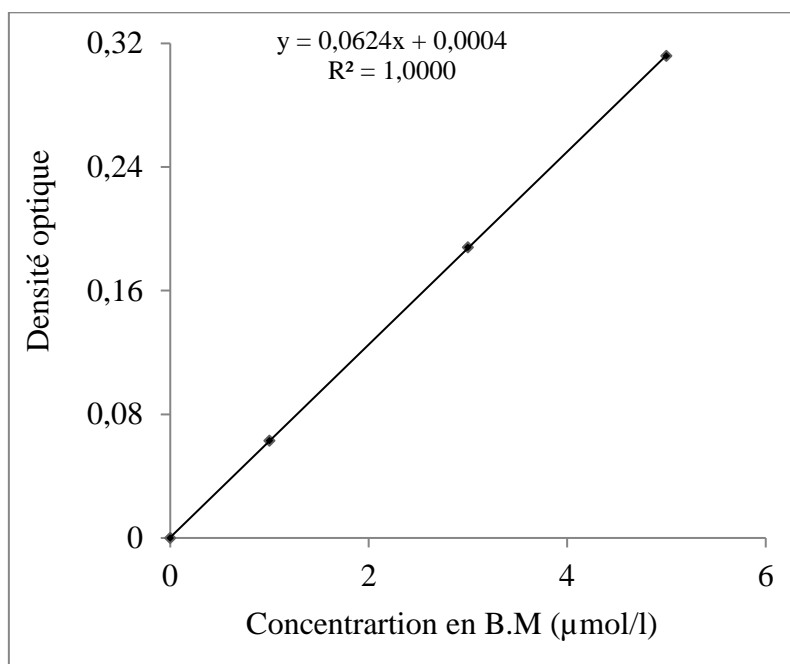
**Figure IV. 2 :** Détermination de  $\lambda_{\max}$  du Bleu de méthylène.

Dans un domaine compris entre 1 et 5  $\mu\text{mole/l}$ , en accord avec la loi de Beer- Lambert, la densité optique mesurée est linéairement proportionnelle à la concentration du colorant (Figure IV. 3) .l'équation de la courbe d'étalonnage est :

$$D.O=0,0624*x + 0,0004, \text{ avec un coefficient de détermination } R^2 = 1.$$

**Tableau IV. 2 :** Densités optiques en fonction des concentrations en B.M.

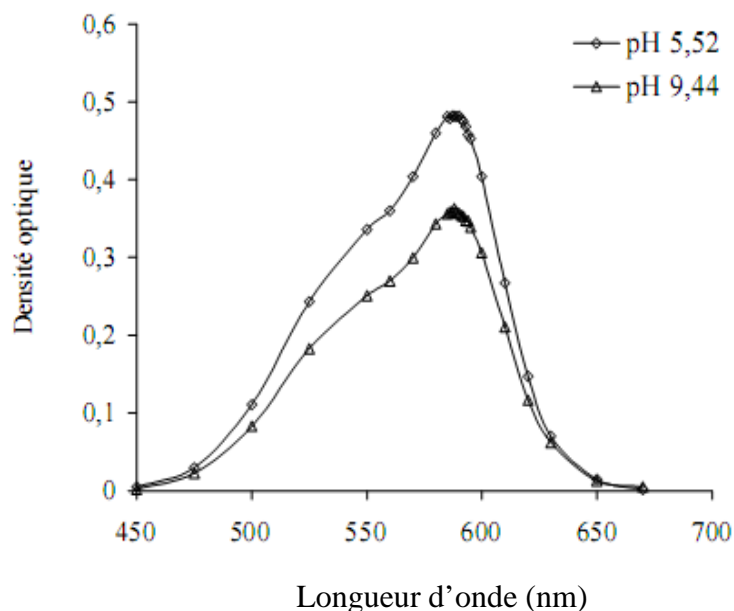
Concentration en B.M ( $\mu\text{mole/l}$ )	0	1	3	5
Densité optique	0,000	0,063	0,188	0,312



**Figure IV. 3 :** Courbe d'étalonnage du Bleu de méthylène.

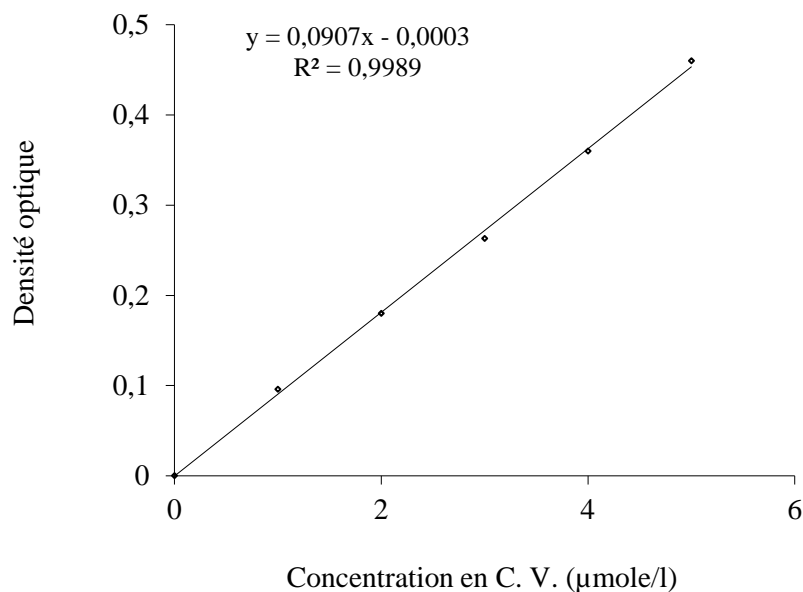
*IV.6.1.b. Le Cristal violet :* Le Cristal violet est un colorant basique il s'apparente à la famille de triphénylméthanes. Il est largement utilisé dans les industries textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton (Hemsas, 2008). Les composés de la famille des triphénylméthanes sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères (Kornbrust, 1985). Le produit utilisé dans cette étude est commercialisé par Merck, c'est une matière organique colorée en violet, de masse moléculaire de 407,99 g/mole et sa solubilité dans l'eau est de (16 g/l à 25°C). Une étude de son spectre visible (Figure IV.

4), réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de 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 ( $\lambda_{\max}$ ). Elle est de l'ordre de 588 nm. Entre des valeurs de pH comprises entre 5 et 10, ce paramètre n'a pratiquement pas d'effet sur les valeurs de  $\lambda_{\max}$  (Figure IV. 4).



**Figure IV. 4 :** Détermination de  $\lambda_{\max}$  du colorant C.V, et influence du pH sur ce paramètre.

A cette valeur de  $\lambda_{\max}$ , nous avons établi la courbe d'étalonnage en colorant, qui donne la densité optique (D.O) en fonction de sa concentration (C) (Figure IV. 5), dans un domaine compris entre 0 et 5  $\mu\text{mole/l}$ . En accord avec la loi de Beer-Lambert, la densité optique mesurée est linéairement proportionnelle à la concentration du colorant.

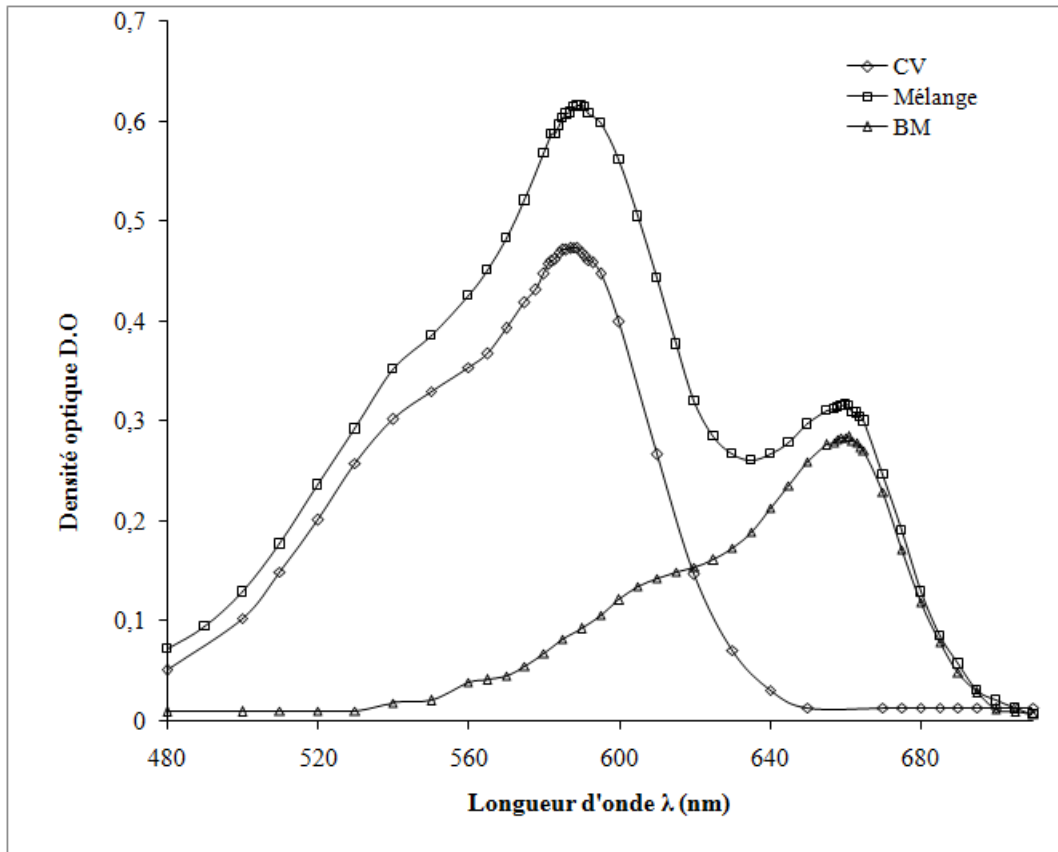


**Figure IV. 5 :** Courbe d'étalonnage du Cristal violet.

### IV.6.2. Les courbes d'étalonnages du mélange des deux colorants

A partir d'une solution "mère" de concentration initiale  $C_o = 0,1$  mmole/l, d'autres solutions ont été préparées dans des fioles de 100 ml avec des concentrations comprises entre 1 µmole/l et 5 µmole/l de chaque colorant.

Une étude du spectre visible de la mixture de colorant à été réalisée par un balayage à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (Figure IV. 6), le spectre visible du mélange montre la présence de deux pics avec  $\lambda_{max}$  de l'ordre de 588 nm et 661 nm. Ces deux valeurs sont identiques à celles du spectre visible de C.V et de celui de B.M seul.



**Figure IV. 6 :** Détermination de  $\lambda_{\max}$  du mélange

Les courbes d'étalonnage des colorants étudiés C.V et B.M et le mélange de deux colorants sont déterminées à partir du dosage par spectrophotométrie UV-visible des deux colorants seuls B.M et C.V et le mélange de ces deux réactifs pour les longueurs d'ondes caractéristiques  $\lambda_1 = \lambda_{\max B.M}$  et  $\lambda_2 = \lambda_{\max C.V}$  (Figures IV.7, 8 et 9).

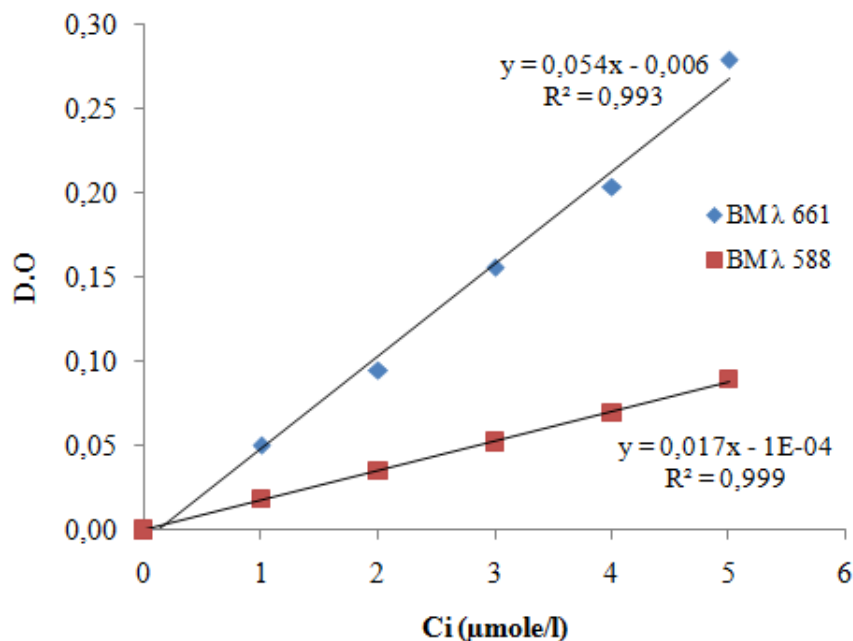


Figure IV. 7 : Courbes d'étalonnage du Bleu de méthylène pour les longueurs d'ondes caractéristiques de B.M et C.V.

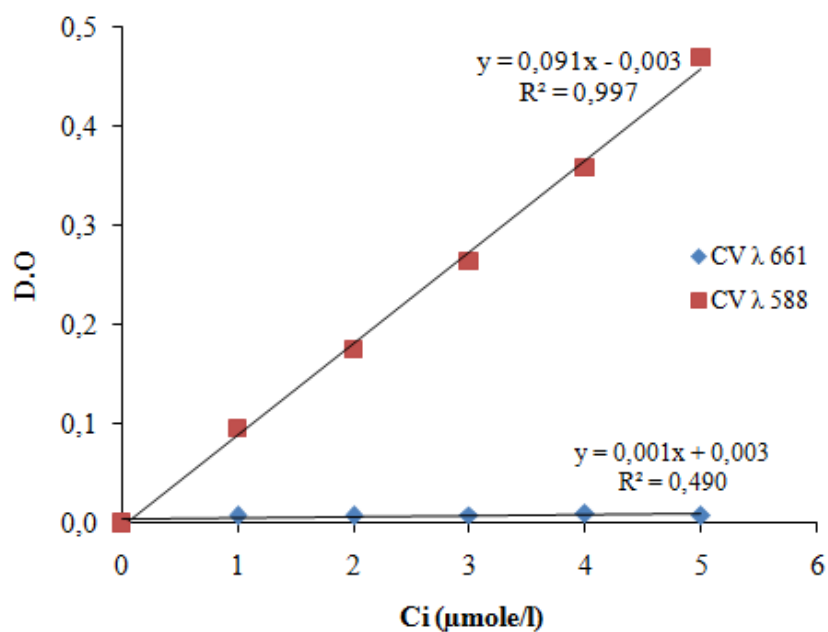
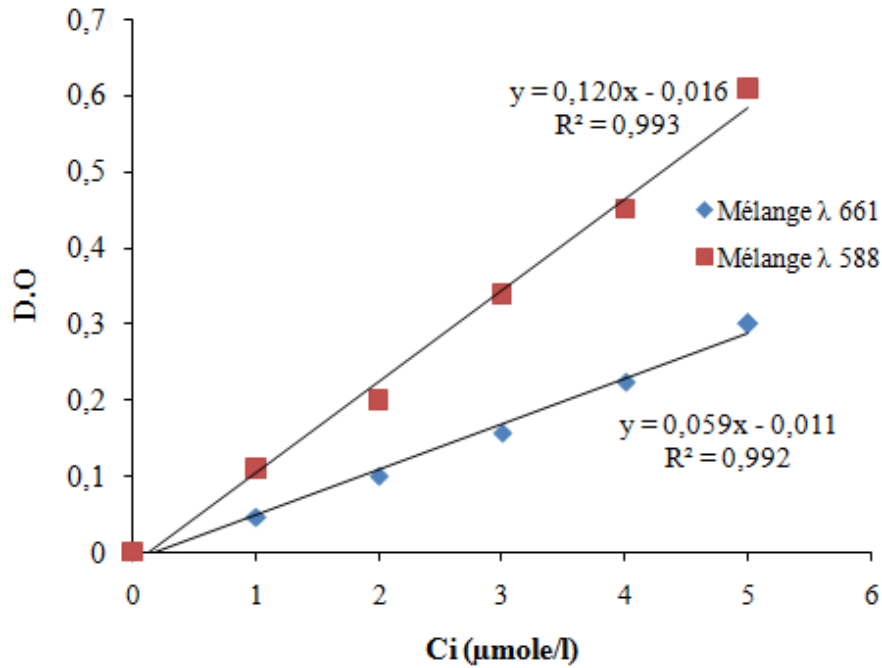


Figure IV. 8 : Courbes d'étalonnage du Cristal violet pour les longueurs d'ondes caractéristiques de C.V et B.M.



**Figure IV. 9 :** Courbes d'étalonnage du mélange pour les longueurs d'ondes caractéristiques de C.V et B.M.

Les densités optique D.O ( $\lambda_{max \text{ B.M}}$ ) et D.O ( $\lambda_{max \text{ C.V}}$ ) sont données en fonction de la concentration initiale  $C_o$  aux longueurs d'ondes maximales des deux colorants selon les équations :

Pour le B.M :

$$D.O_{(\lambda_1)} = a_{1(\lambda_1)} \times C_{(BM)} + K_1$$

$$D.O_{(\lambda_2)} = b_{1(\lambda_2)} \times C_{(BM)} + K_2$$

Pour le C.V :

$$D.O_{(\lambda_1)} = a_{2(\lambda_1)} \times C_{(CV)} + K_3$$

$$D.O_{(\lambda_2)} = b_{2(\lambda_2)} \times C_{(CV)} + K_4$$

Avec ;

$$\lambda_1 = 661 \text{ nm et } \lambda_2 = 588 \text{ nm}$$

Les paramètres  $a_{(\lambda_1 \text{ BM})}$ ,  $b_{(\lambda_2 \text{ BM})}$ ,  $a_{(\lambda_1 \text{ CV})}$  et  $b_{(\lambda_2 \text{ CV})}$  pour les deux colorants sont déterminés à partir de la pente des courbes d'étalonnages (Figures IV.7, 8 et 9).

Le système d'équations suivant permet de déterminer les concentrations  $C_{(B.M)}$  et  $C_{(C.V)}$  respectivement dans le mélange des deux colorants en utilisant les équations suivantes :

$$C_{CV} = \frac{a_{1(\lambda_1)} \times D.O_{(\lambda_2)} - b_{1(\lambda_2)} \times D.O_{(\lambda_1)}}{b_{2(\lambda_2)} \times a_{1(\lambda_1)} - a_{2(\lambda_1)} \times b_{1(\lambda_2)}}$$

$$C_{BM} = \frac{b_{2(\lambda_2)} \times D.O_{(\lambda_1)} - a_{2(\lambda_1)} \times D.O_{(\lambda_2)}}{b_{2(\lambda_2)} \times a_{1(\lambda_1)} - a_{2(\lambda_1)} \times b_{1(\lambda_2)}}$$

#### **IV.7. Elimination du mélange de deux colorants C.V et B.M**

##### *IV.7.1. Cinétique*

L'examen des résultats des expériences relatives à l'effet du temps de contact (Tableau IV. 3) sur la sorption du Cristal violet sur l'argile A-Na mettent tout d'abord en évidence la rapidité du phénomène (Figure IV. 10). En effet, l'équilibre est atteint au bout de 20 minutes de contact, 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 des solides. L'augmentation de la vitesse de transfert de matière est due à l'accroissement de la force d'échange : différence entre la concentration du cœur de la solution et celle à la surface du solide. Enfin, le temps d'équilibre varie avec la concentration initiale en colorant.

**Tableau IV. 3 :** Cinétique d'adsorption de deux colorants sur l'argile purifiée.

Argile purifiée (B-Na), concentration initiale en Crystal violet $C_i = 0,1$ mmole/l								
Temps de contact (minutes)	0	10	20	30	40	60	90	120
$\lambda_{max} = 588 \text{ nm}$								
Dilution	10	10	10	10	10	10	10	10
Densité optique ( <i>D.O</i> )	0	0,325	0,323	0,302	0,345	0,342	0,336	0,34
Concentration à l'équilibre <i>Ce</i> ( $\mu\text{mol/l}$ )	0	35,54	35,30	32,99	37,70	37,37	36,73	37,16
Quantité du colorant fixée <i>Qa</i> ( $\mu\text{mole/g}$ )	0	127,26	127,67	131,52	123,66	124,21	125,29	124,58
$\lambda_{max} = 661 \text{ nm}$								
Dilution	10	10	10	10	10	10	10	10
Densité optique ( <i>D.O</i> )	0	0,086	0,092	0,09	0,098	0,098	0,093	0,097
Concentration à l'équilibre <i>Ce</i> ( $\mu\text{mol/l}$ )	0	15,39	16,44	16,11	17,51	17,51	16,60	17,33
Quantité du colorant fixée <i>Qa</i> ( $\mu\text{mole/g}$ )	0	119,90	118,04	118,59	116,26	116,25	117,77	116,55

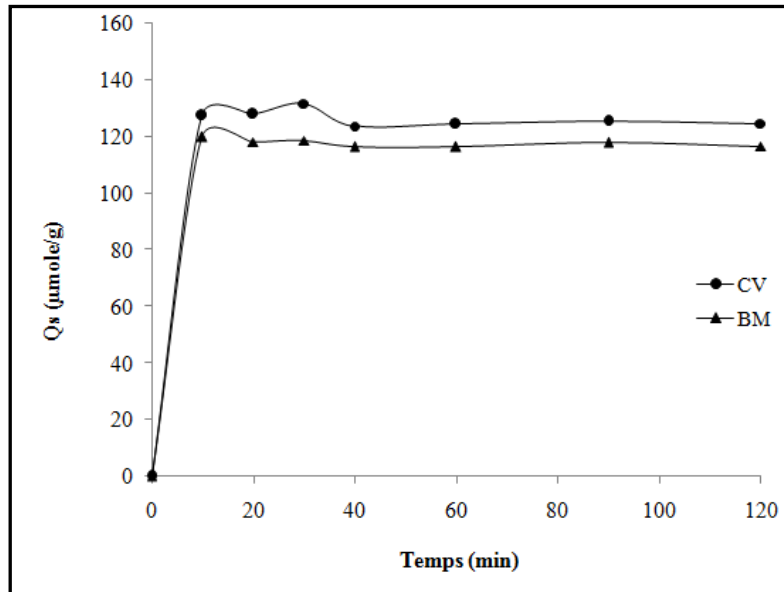


Figure IV. 9 : Cinétique de rétention du mélange de deux colorant C.V et B.M sur A-Na.

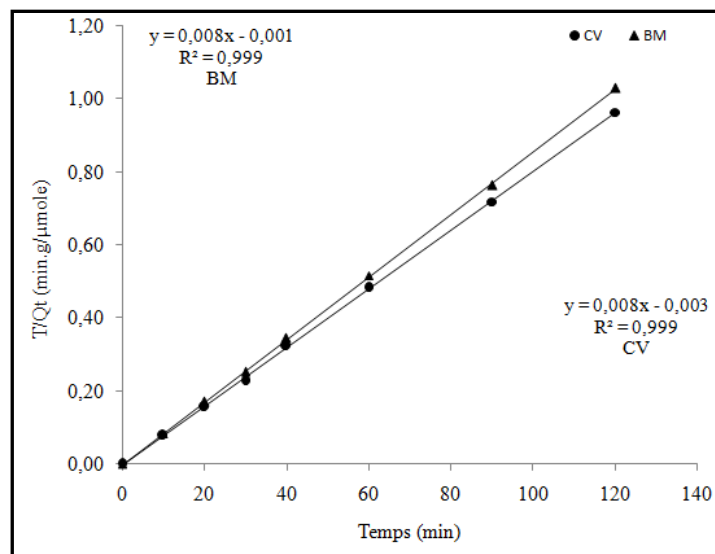


Figure IV. 10 : Courbes pour les constantes de vitesse d'adsorption de deux colorants.

L'exploitation des résultats trouvés nous permet de conclure que le modèle cinétique du deuxième ordre (équation 4) est applicable dans ce cas.

$$(4) \quad \frac{dQ}{dt} = K_2 (Q_e - Q_a)^2,$$

En effet, Les tracés de  $t/Q_a$  en fonction du temps  $t$  sont des droites (Figure IV.10), de pente  $1/Q_e$  et d'ordonnée à l'origine  $1/(K_2(Q_e)^2)$ , avec des coefficients de détermination supérieurs

à 0,99. Ces valeurs obtenues permettent de déterminer les constantes de vitesse apparente  $k_2$  de chaque colorant. Les constantes de vitesse déduites de ces courbes, sont égales à 0,064 et 0,024 g/mmole.mn pour **B.M** et **C.V** respectivement.

Dans cette game de concentration, nous constatons que la cinétique d'adsorption du **B.M** a des constantes de vitesse de sorption  $k_2$  légèrement élevées, ce qui signifierait que l'interaction entre ce colorant et le matériau A-Na est légèrement plus forte que celle entre ce le **C.V** et A-Na. Aussi, les valeurs théoriques de la quantité adsorbée à l'équilibre pour les deux colorant sur l'argile purifiée calculés à partir de l'application du modèle de cinétique de second ordre sont très proches des valeurs expérimentales ce qui confirme l'adéquation du modèle.

**Tableau IV. 4** : Constantes de vitesse d'adsorption du pseudo second ordre.

Colorants	$K_2$ (g/mmole.mn)	$Q_e$ ( $\mu$ mole/g)	$R^2$
<b>Bleu de Méthylène</b>	0,064	125	0,99
<b>Cristal violet</b>	0,021	125	0,99

#### IV.7.2. Influence du pH

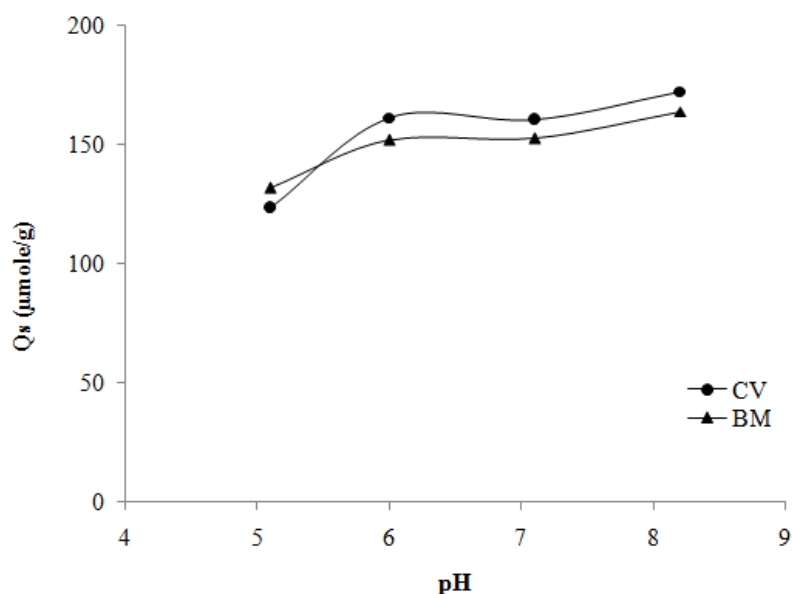
L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption du colorant, regroupé dans le Tableau IV.5 et présentée sur la Figure IV.11.

**Tableau IV. 5** : effet du pH sur l'adsorption de deux colorants sur l'argile purifiée

Concentration initiale ( $C_i$ ) = 0,1 mmole/l				
$pH$	5,03	6,07	7,1	8,5
<b>C.V</b>				
$Q_a$ ( $\mu$ mole/g)	123,62	161,41	160,47	172,39

<i>B.M</i>				
<i>Qa</i> (μmole/g)	132,07	151,81	152,76	163,99

Après l'examen des courbes de l'influence de pH dans la gamme pH 5 à pH 8, nous remarquons une amélioration d'adsorption avec l'augmentation du pH, pour des pH comprise entre 6 et 8, le pH n'a pas d'effet notable sur les quantités adsorbées du colorant. De tels effets ont été rapportés par plusieurs auteurs pour la sorption d'autres colorants basiques sur des matériaux argileux du même type que le notre (Mcmullan *et al.* 2001 ; Begane *et al.* 2000).



**Figure IV.11** : Effet du pH sur la sorption du colorant

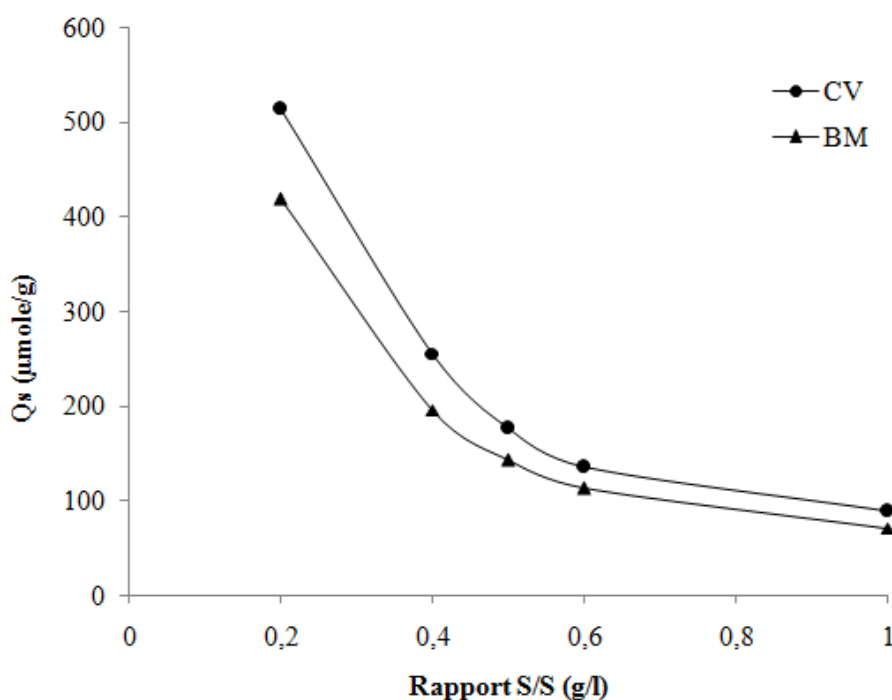
*IV.7.3. Influence du rapport solide /liquide*

**Tableau IV. 6** : Résultats de l'effet du rapport solide/liquide sur l'adsorption de deux colorants.

Ci=1 mmole/l					
Rapport solide/solution ( <i>R</i> ) (g/l)	1	0,6	0,5	0,4	0,2
<i>C.V</i>					
<i>Qa</i> (mmole/g)	88,96	135,49	175,48	255,11	513,58

<i>B.M</i>					
<i>Qa</i> (mmole/g)	70,80	113,28	142,02	195,90	418,67

La Figure IV.12 montre l'effet du rapport solide/solution sur l'élimination de la couleur d'une solution aqueuse contenant un mélange de *B.M* et *C.V* sur l'argile purifiée A-Na. Elle indique que la sorption de ces deux colorants dans la solution est affectée par une variation de la masse du sorbant. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par d'autres auteurs (Begane *et al.* 2000). Ceci provient du fait que lorsque la masse du sorbant augmente les cristallites tendent à s'agglomérer, ce qui engendre une diminution de la surface totale des particules du sorbant disponibles à la rétention des matières colorantes.

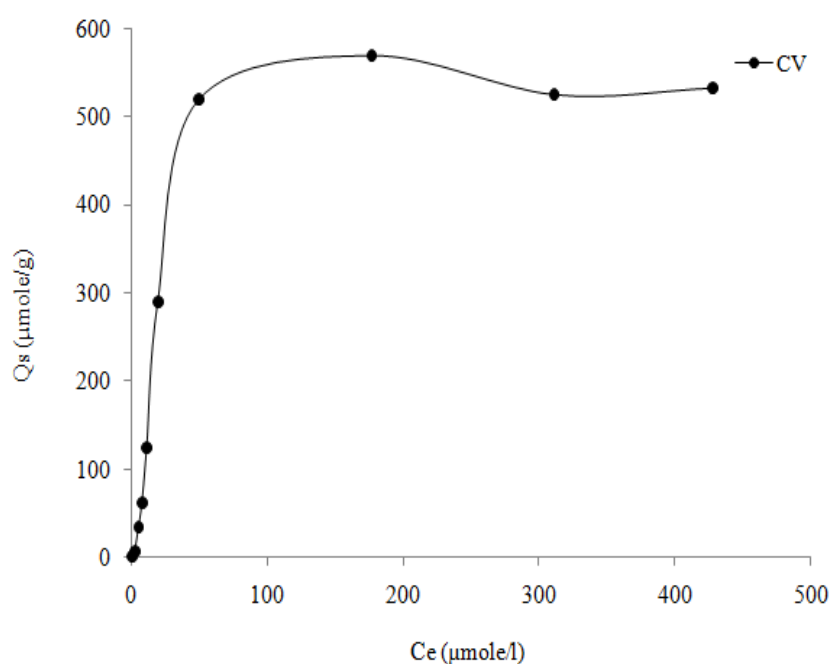


**Figure IV. 12 :** Influence du rapport solide/liquide sur l'adsorption.

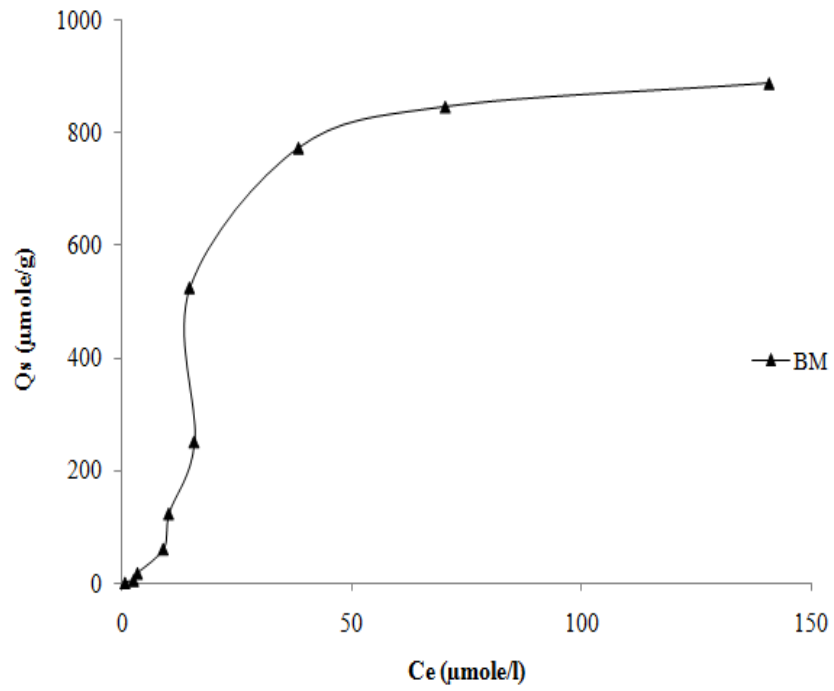
#### IV.7.4. Isotherme d'adsorption du colorant

Les Figures IV. 13 et 14 montrent les isothermes de fixation du mélange des deux colorants sur l'argile purifiée. A partir des résultats expérimentaux obtenus (Figure IV. 13 et 14), on note que l'adsorption augmente avec la concentration initiale du colorant sur l'argile testée. Cette augmentation s'achève quand les sites disponibles pour l'adsorption sont saturés,

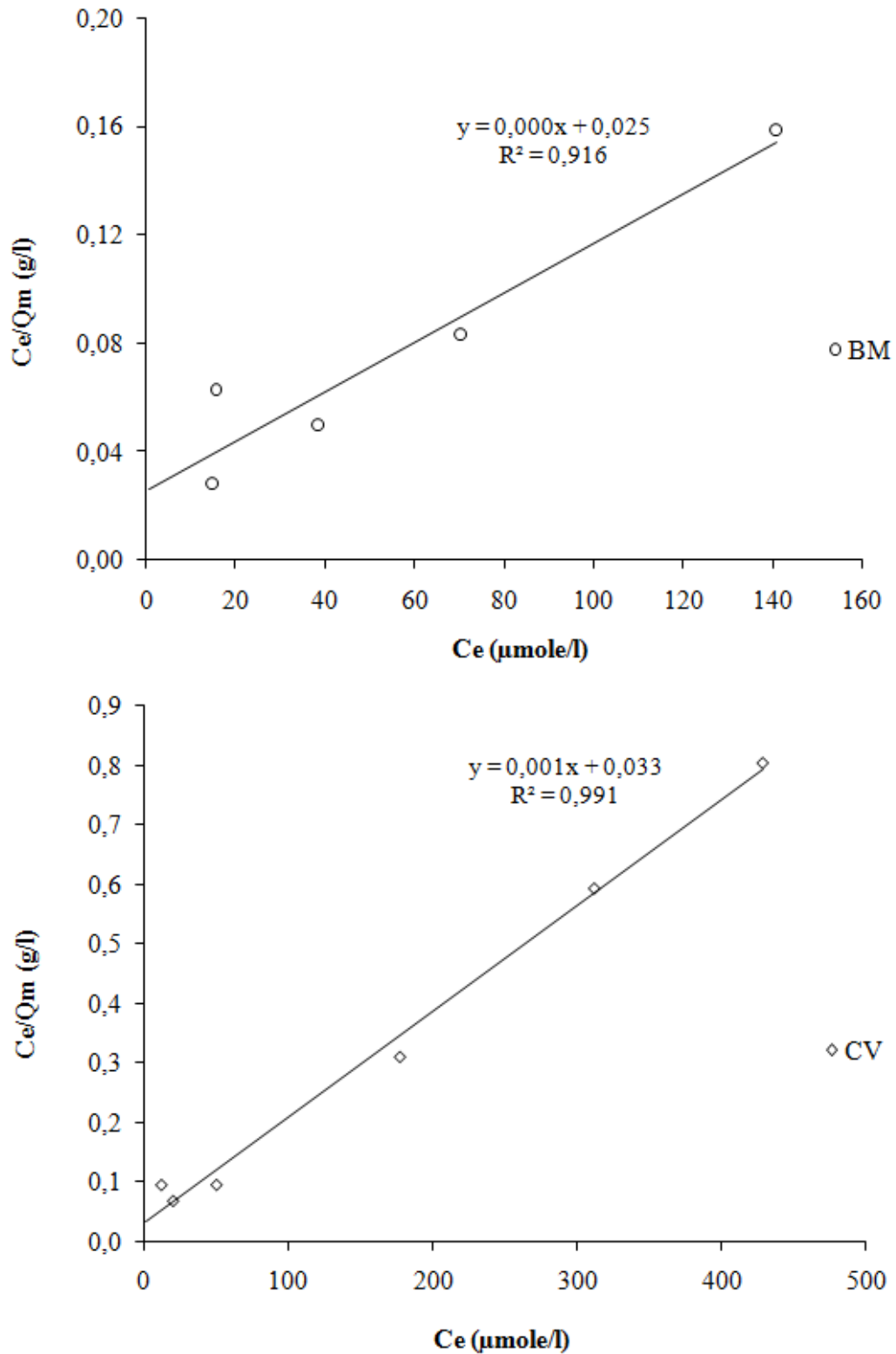
On note que la sorption du Bleu de méthylène est nettement supérieure à celle du Cristal violet sur l'argile testée. Les résultats de l'application du modèle de Langmuir et de Freundlich (Figures IV. 15 et 16 respectivement) à l'ensemble des points expérimentaux indiquent que le modèle de Freundlich, dans le domaine des concentrations initiales inférieures à  $100 \mu\text{mole L}^{-1}$ , convient pour décrire la sorption du **B.M** et **C.V** sur l'adsorbant testé. En revanche, la rétention de deux colorants sur l'argile purifiée apparaît bien corrélée avec le modèle de Langmuir aux concentrations supérieures à  $100 \mu\text{mole L}^{-1}$ .



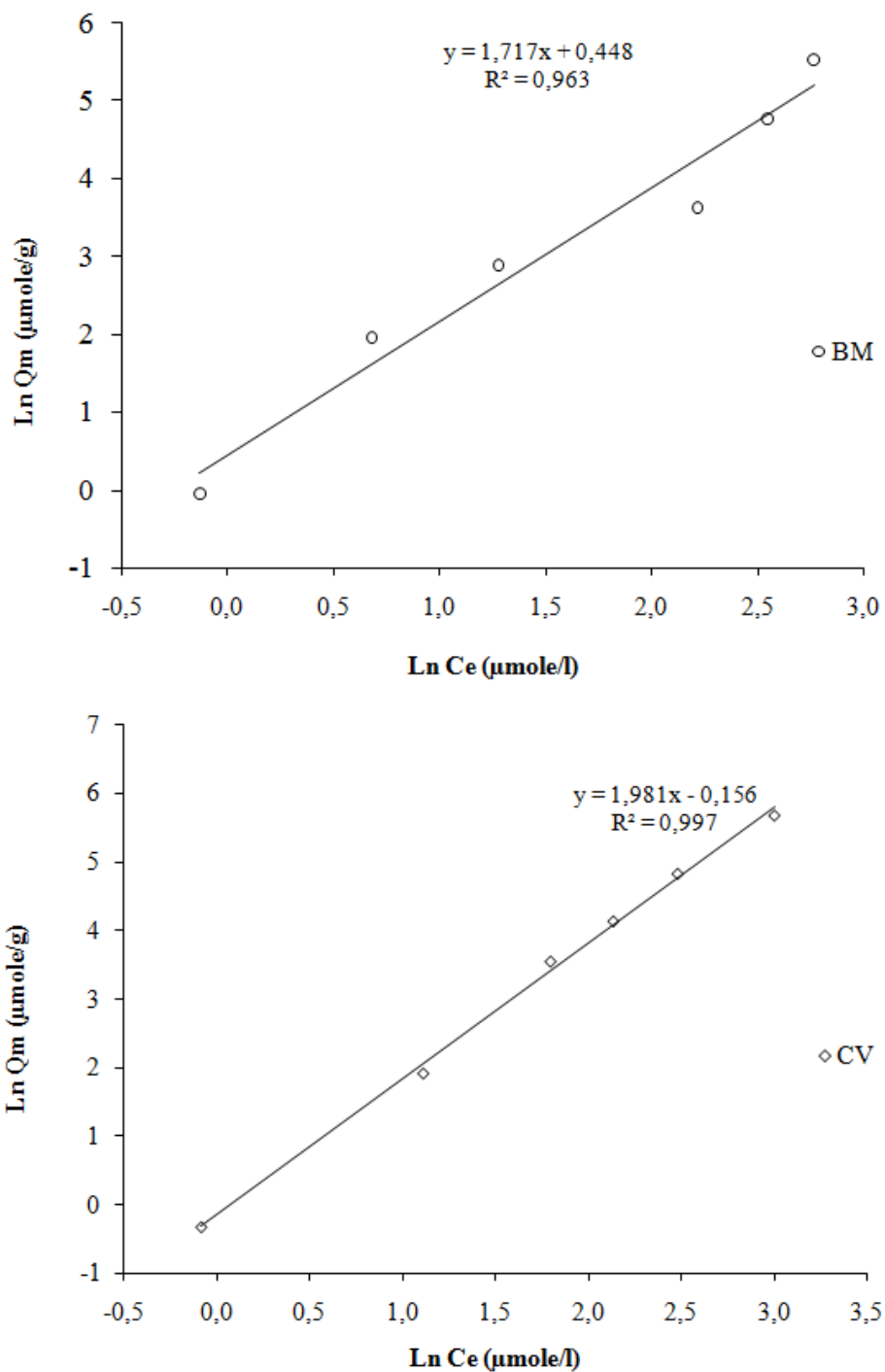
**Figure IV. 13 :** Isotherme d'adsorption du (C.V) sur l'argile naturelle et purifiée.



**Figure IV. 14 :** Isotherme d'adsorption du (*B.M*) sur l'argile naturelle et purifiée.



**Figure IV. 15 :** Transformées linéaires de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption des deux colorants sur B-Na.



**Figure IV. 16 :** Transformées linéaires de l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption des deux colorants sur A-Na.

L'exploitation des équations des droites de Langmuir et de Freundlich permet de calculer les paramètres  $k_f$ ,  $n$ ,  $Q_0$  et  $b$  qui sont regroupés dans le Tableau IV. 6. Il ressort de ce Tableau que il y a une légère affinité d'adsorption de l'argile purifiée vis-à-vis le Bleu de méthylène sur toute la gamme de concentrations.

Ce résultat est dû probablement à l'insertion rapide de **B.M** et surtout pour les grandes concentrations. En effet, aux plus fortes concentrations, la quantité de **B.M** adsorbée est multipliée environ par un facteur de 0.5 plus que **C.V**. Ce phénomène n'est pas aussi marqué aux faibles concentrations, quand il y a assez de sites pour fixer une grande partie du **B.M** et du **C.V**.

L'adsorption sélective du Bleu de méthylène s'explique principalement par le fait que le **B.M** possède un volume moléculaire inférieur à ce du Cristal violet.

**Tableau IV. 6 :** Constantes de Langmuir et de Freundlich pour les isothermes d'adsorption du mélange de deux colorants (**B.M et C.V**).

	Paramètres de Freundlich			Paramètres de Langmuir		
	$(0 < C_o < 0,3 \text{ mmole L}^{-1})$			$(0,3 \leq C_o \leq 2 \text{ mmole L}^{-1})$		
	K ( $\mu\text{mole.g}^{-1}$ )	n	R <sup>2</sup>	Q <sub>m</sub> ( $\mu\text{mole.g}^{-1}$ )	b	R <sup>2</sup>
Bleu de méthylène	1,565	0,582	0,963	1111	0,04	0,916
Cristal violet	0,855	0,504	0,997	1000	0,03	0,991

*IV.7.5. Caractérisation par IR de l'argile B-Na après traitement par les colorants :*

Les spectres IR obtenus après traitement l'argile purifiée en présence du mélange de deux colorants (Cristal violet et Bleu de méthylène) montrent l'apparition de nouvelles bandes d'absorption sur les spectres infrarouges de l'adsorbant utilisé (Figures IV. 16, 17 et 18). Ces bandes sont attribuables aux molécules de Cristal violet et Bleu de méthylène. Ceci confirme la fixation de ces derniers sur l'argile utilisée.

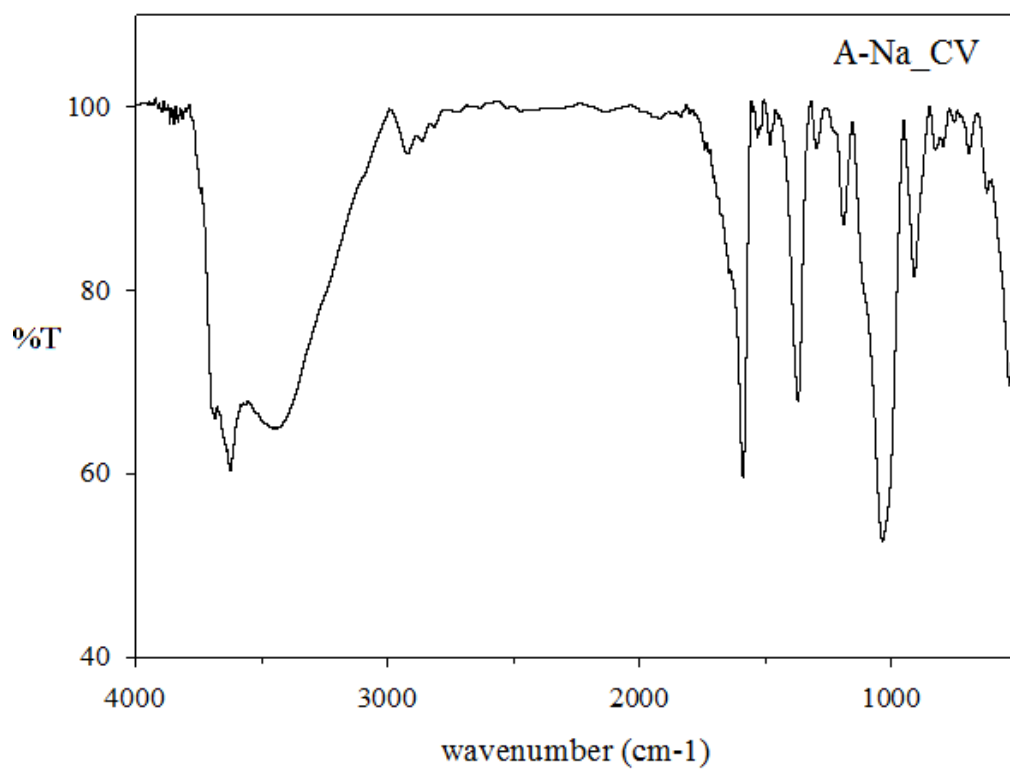


Figure IV. 16: Spectre IR de A-Na après traitement par C.V.

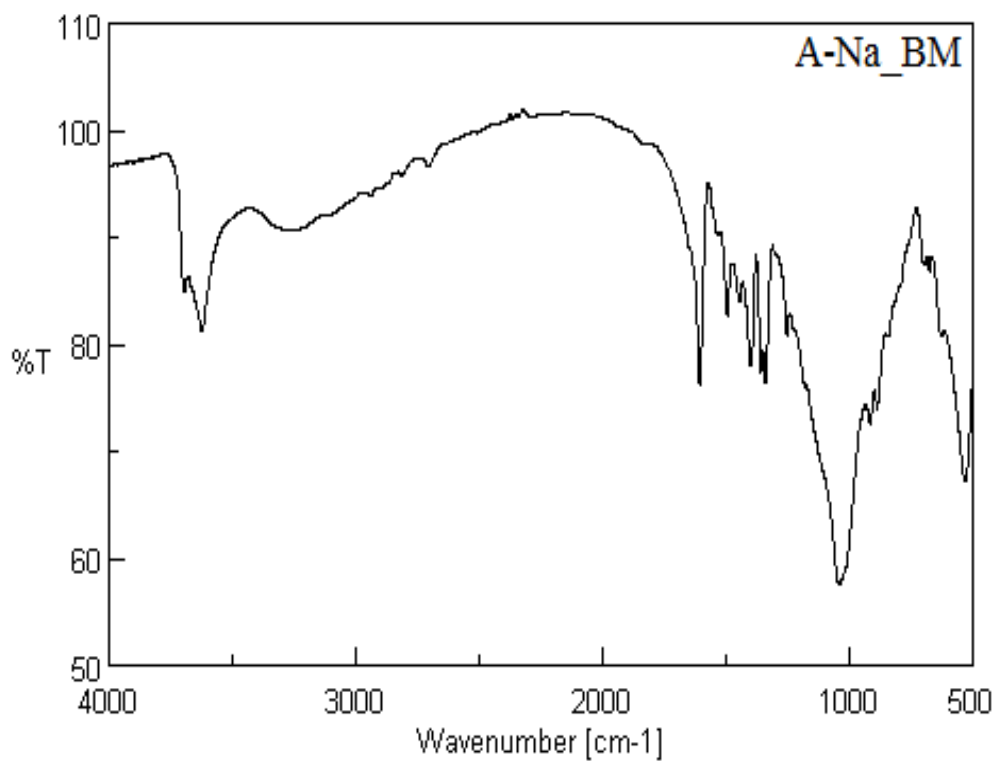
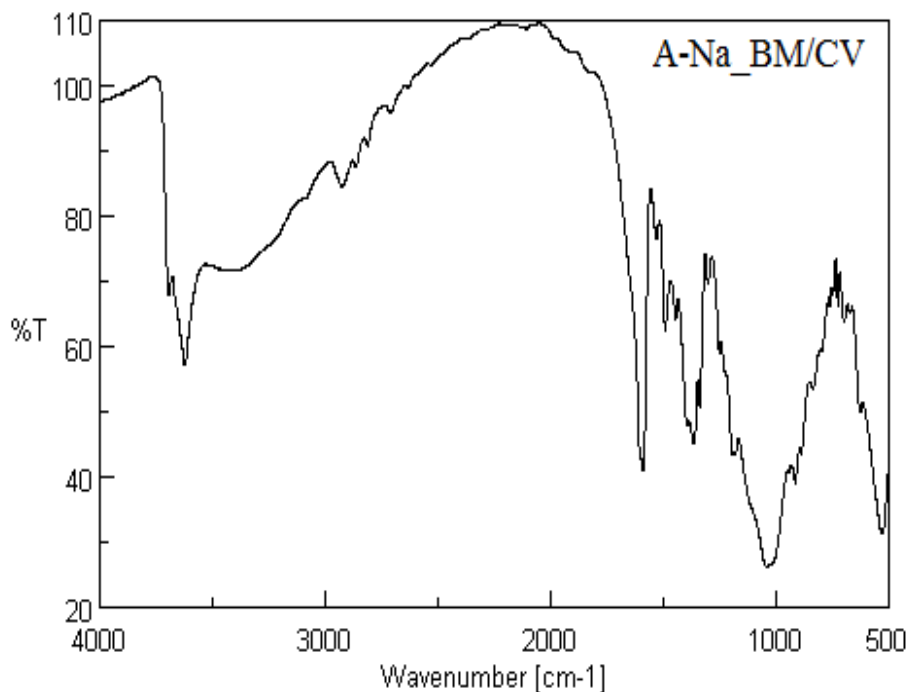


Figure IV. 17 : Spectre IR de A-Na après traitement par B.M.



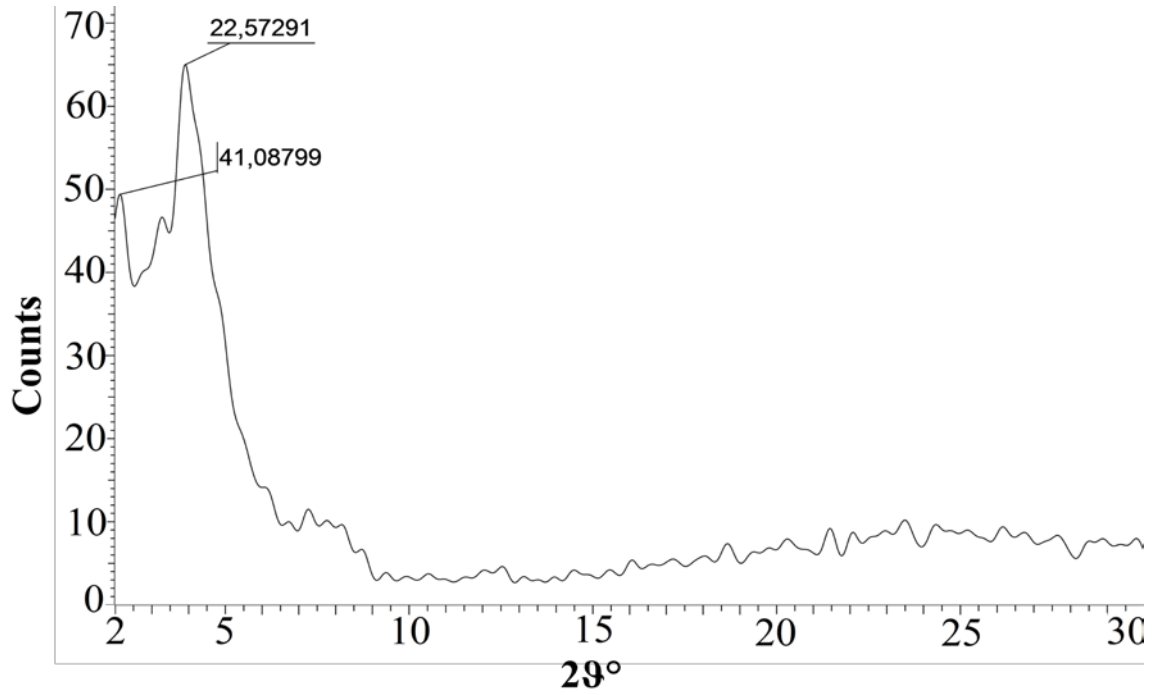
**Figure IV. 18 :** Spectre IR de A-Na après traitement par le mélange de deux colorants.

IV.7. 6. Caractérisation de l'argile testée par DR-X après traitement par le mélange de deux colorants

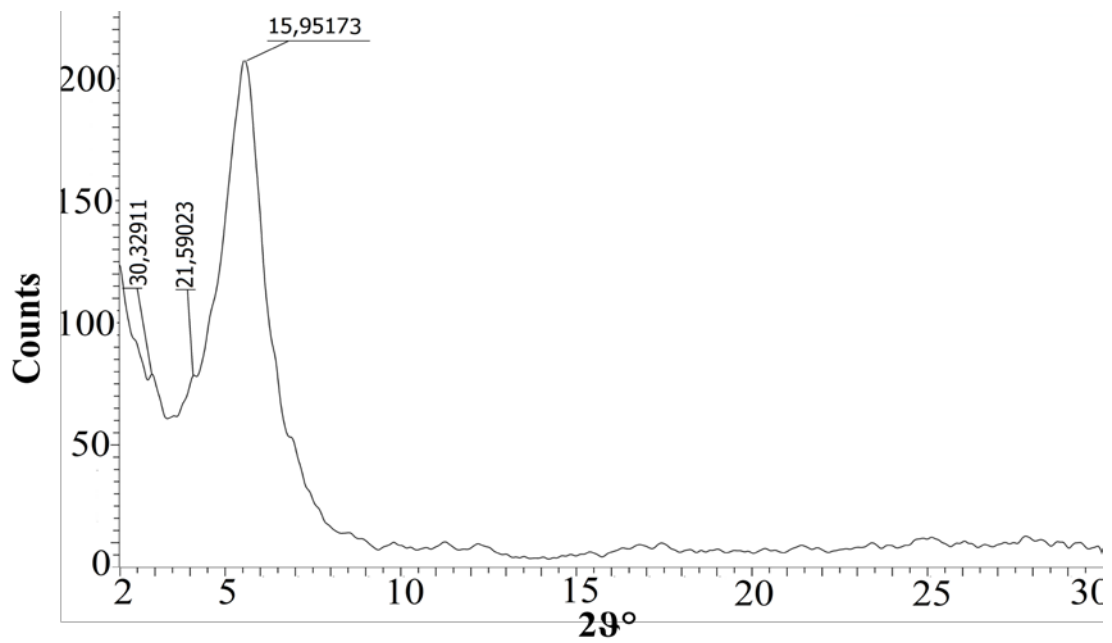
Les diffractogrammes de RX (Figures IV-19, 20 et 21) obtenus de l'argile purifiée, après traitement par des solutions de *C.V*, *B.M* et le mélange de deux colorants montrent :

a) L'expansion de la distance basale de l'argile purifiée A-Na après l'adsorption des molécules de *C.V* et *B.M*, qui passe de 12,5 à 22,57 et 15,95 Å respectivement (Figures IV. 19 et 20) suggère l'insertion des molécules de Cristal violet et Bleu de méthylène dans l'espace interfoliaire, nous remarquons que l'élargissement de l'espace interfoliaire après l'adsorption du *C.V* est important que celle après adsorption du *B.M*, ce résultat confirme l'hypothèse de sélectivité d'adsorption du *B.M*.

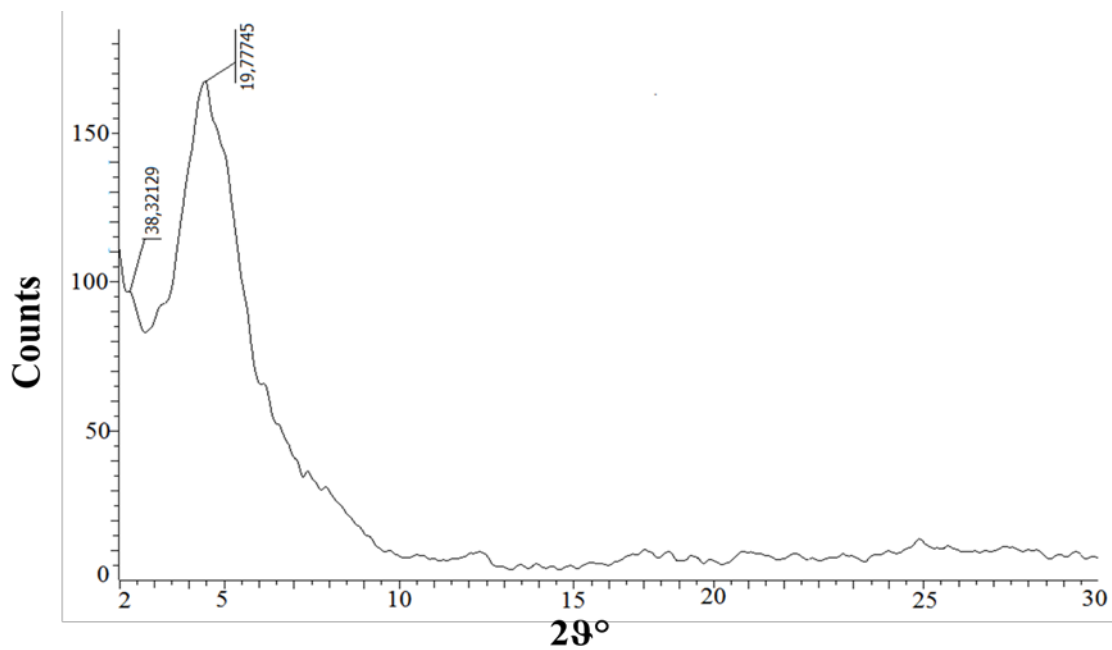
b) Le diffractogramme de rayons X obtenus après traitement du matériau *A-Na* (Figure IV-21), par un mélange contenant les deux colorants montre le gonflement de l'argile dû à l'insertion des molécules de *B.M* et *C.V*, nous remarquons aussi que le pic qui correspond à la raie de diffraction  $d_{001}$  est large. Qui suggère que l'espace interfoliaire est hétérogène. Ceci pourrait être dû à la présence de ces deux réactifs dans l'espace interfoliaire.



**Figure IV. 19:** Diffractogramme de rayons X de A-Na après traitement par C.V.



**Figure IV. 20 :** Diffractogramme de rayons X de A-Na après traitement par B.M.



**Figure IV. 21** : Diffractogramme de rayons X de A-Na après traitement par le mélange de deux colorants C.V et B.M.

# CONCLUSION GENERALE

---

## Conclusion générale

Cette présente étude a pour objectif principal de valoriser les propriétés de certains matériaux argileux naturels peu coûteux dans le domaine de piégeage de micropolluants toxiques susceptibles d'être présents dans l'environnement.

Elle nous a permis de dégager des conclusions de l'application d'une argile naturelle pour l'élimination de deux colorants organiques utilisés dans l'industrie textile (le Cristal violet et le Bleu de méthylène), reconnus comme étant génotoxique pour les cellules bactériennes et mammifères.

L'argile brute utilisée, qui provient de gisement de Maghnia, est purifiée par sédimentation. La fraction inférieure de 2 $\mu$ m est homoionisée par le sodium, puis lavée plusieurs fois jusqu'à disparition des ions chlorure.

Les études par diffraction aux rayons X, spectroscopie FTIR et analyse physico-chimique ont montré que :

- l'argile utilisée est constituée essentiellement de smectite et d'une faible quantité de kaolinite ;
- les valeurs déterminées de sa capacité d'échange cationique 102 meq/100g, valeur proche à celles trouvées dans la littérature pour des smectites d'autres horizons.

Au cours de ce travail, nous avons étudié les paramètres d'élimination de la couleur d'une solution aqueuse contenant une mixture de deux colorants de l'industrie textile sur notre argile naturelle purifiée, les résultats obtenus ont montré que :

- les cinétiques d'adsorption du mélange de deux colorants (Cristal violet et le Bleu de méthylène) sont rapides et suivent une expression de vitesse de deuxième ordre ;
- une amélioration d'adsorption des deux colorants sur l'argile purifiée est enregistré pour un pH initial des solutions neutres et/ou basiques ;
- la quantité du bleu de méthylène adsorbé sur l'argile purifiée est légèrement supérieure à celle de cristal violet. La conclusion tirée met en évidence l'affinité de notre matériau vis-à-vis du bleu de méthylène.

## CONCLUSION GENERALE

---

- la caractérisation du matériau testé par diffraction aux rayons X et par FTIR après son traitement par une solution contenant le mélange de deux colorants indique que l'adsorption des réactifs étudiés sur l'argile a été effectuée par insertion de ces polluants dans l'espace interfoliaire du matériau testé.

Enfin, cette étude va constituer une source importante d'information sur l'utilisation de cette argile, peu exploitée, dans le domaine de piégeage de micropolluants organiques.

## REFERENES BIBLIOGRAPHIQUES

---

### Références bibliographiques

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

Anliker, R., Moser, P., Poppinger, D. 1988. Bioaccumulation of dyestuffs and organic pigments in fish. Relationships to hydrophobicity and steric factors. *Chemosphere* 17(8):1631-1644.

Bakhti A, Derrich Z, Iddou A, Larid M. 2001. A study of the factors controlling the adsorption of Cr(III) on modified montmorillonites. *European journal of soil science*, 52, 683–692

Bagna M, Guiza S, Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption, *Annales de chimie*, 2000. 25: 615-626.

Barka N, 2008. Elimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté, Thèse de doctorat, université Ibn Zohr, Agadir (Maroc)

Besson G, Drits V. A, L. G. Daynaya, B.b. Smoliar. 1987. Analysis of cation distribution in dioctahedral micaceous minerals of the basis IR spectroscopy data. *Clays Minerals*. 22: 465-478.

Bergaoui L, J. F. Lambert, H. Suquet, M. Che. CuII on Al13-pillared saponite : Macroscopic adsorption measurements and EPR spectra. *Journal of Physical Chemistry*. 1995, 99 : 2155-2161.

Boukerroui A. 2002. Etude d'une nouvelle méthode d'activation chimique des bentonites mise en évidence et application. Thèse de Doctorat, Université Mohamed Boudiaf, Oran.

Bouras Omar. 2003. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organiques: synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat. Université de Limoges. France

Brindley. G. W., S. Yamanaka. 1979. A study of hydroxy-chromium montmorillonites and the form of the hydroxy-chromium polymers. *American Minerals*. 64: 830-

Caillère S, Hénin S, Rautureau M, *Minéralogie des argiles :I. Structure et propriétés physico-chimiques*, Edition INRA et Masson. Paris, (1982).

## REFERENES BIBLIOGRAPHIQUES

---

Caillère S, Hénin S, Rautureau M, Minéralogie des argiles : II. Classification et nomenclature, *Edition INRA et Masson*. Paris, (1982).

Chitour S, Chimie des surfaces-introduction à la catalyse, Edition O. P. U., Alger, (1981).

Clauer, N.; Chaudhuri, S., (1995). Clays in crustal environments, isotope dating and tracing. Springer Verlag, Heidelberg, Berlin, 359.

Decarreau A, Matériaux argileux, structure, propriétés et applications, *Edition Masson*, Paris, (1990).

Duchaufour P. Abrégés de pédologie. 2<sup>ème</sup> édition .Masson .Paris, (1988)

Golka, K. S. Kopps, Z.W. Myslak, Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavaibility. *Toxicology Letters*, 2004, 151 (1) : 203-210.

Halitim, A. (1988). Sols des régions arides d'Algérie. *O.P.U.*, Alger

Hemsas S, 2008. Contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olives valorisent. Etude dynamique, Mémoire de magister, Université M'Hamed Bougara Boumerdès (Algérie)

H. Tahir, M. Sultan, Q. Jahanzeb, Removal of basic dye methylene blue by using bioabsorbents *Ulva lactuca* and *Sargassum*. *African Journal of Biotechnology.*, 2008, 7 (15) : 2649-2655.

Järnström L. et Sternius P., "Adsorption of polyacrylate and carboxy methyl cellulose on kaolinite : salt effects and competitive adsorption", *Colloids and Surfaces*, Vol. 50, pp. 47-73, 1990.

M.C. Ncibi, B. Mahjoub, M. Seffen, Adsorption de colorant metallifere par les fibres de *Posidonia oceanica*. (Use of *posidonia oceanica* fibers in textile dye). *Journal of Environmental Engineering and Science*, 2008, 7(6) : 645-650.

McMullan G, C. Meehan, A. Conneely, N. Kirby, T. Robinson, P. Nigam, I. M. Banat, R. Marchant, W.F. Smyth, Microbial decolorisation and degradation of textile dyes, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2001. 56 :81-88.

Morel. R., les sols cultivés. Edition Technique et documontation-Lavosier. Paris, (1989).

Kaguny W, M. Chibwe, W. Jones. Synthesis and structural characterisation of LDH-organic intercalates, *Molecular Crystal and Liquid Crystal*. 1994, 244: 155-160.

## REFERENES BIBLIOGRAPHIQUES

---

Khan, S. A. Riaz-Ur-Rehman, M. A. Khan. 1995. Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite. *Waste management*. 15 : 271-282.

Khatem R, 2009. Etude des propriétés adsorbantes des argiles modifiées vis-à-vis de polluants organiques : cas des pesticides et des produits pharmaceutiques, mémoire de magister, Université de Mostaganem (Algérie).

Konan, K.L. C. Peyratout, M. Cerbelaud, A. Smith, J.-P. Bonnet, A. Jacquet, Influence of two dispersants on the rheological behavior of kaolin and illite in concentrated calcium hydroxide dispersions. *Applied clay sciences*, 2008, 42(1-2) : 252-257

Pham Q. T. 2006. Effets de la désaturation et de la résaturation sur l'argilite dans les ouvrages souterrains. Thèse de Doctorat, Ecole polytechnique.

Sayah N, 2009. Elimination de polluants organiques par des argiles de synthèse. Cas de colorants de l'industrie textile, mémoire de magister, Université de Mostaganem (Algérie).

Tombácz, E. & Szekeres, M. (2004). Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: The specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes.

T. Robinson, B. Chandran, P. Nigam, From an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncorb and barley husk. *Environment International*, 2002, 28: 29-33.

Tichit. D. préparation et caractérisation de catalyseurs de craquage obtenus à partir d'argile, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier (1990).

U. Pagga, K. Taegar, Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge. *Water Research*. 1994, 28: 1051-1057.

Zaidi H, 2009. Etude du mécanisme de fixation du potassium dans les sols des régions arides. Application a la montmorillonite bi-ionique Na-Ca. Mémoire de magister, Université de Mostaganem (Algérie).