



DEPARTEMENT D'AGRONOMIE

MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES

Présenté par

M<sup>lle</sup> KABOURI Hanane

Pour l'obtention du diplôme de

**MASTER EN AGRONOMIE**

**Spécialité : GESTION DURABLE DE L'ENVIRONNEMENT**

THÈME

*Etude de l'élimination d'un colorant cationique sur une argile provenant du gisement de M'Zila (Mostaganem)*

Soutenu publiquement le 00 Octobre 2016

DEVANT LE JURY

Président	BENKHELIFA Mohamed	Pr.	Université de Mostaganem
Encadreur	BAKHTI Abdellah	Pr.	Université de Mostaganem
Co-encadreur	BELHANAFI Hamida	MAA	Université de Mostaganem
Examineur	HADDAD Ahmed	MC (A)	Université de Mostaganem

Thème réalisé au Laboratoire de Biodiversité et Conservation des Eaux et des Sols  
Université de Mostaganem

Année universitaire 2015 / 2016

# DEDICASES

*Je dédie ce travail à ma très chère mère qui a su m'éduquer  
m'instruire et qui représente un modèle pour moi ;*

*A ma tante qui a su m'encourager et me soutenir dans les  
moments difficiles ;*

*A mes sœurs qui ont toujours été présentes pour moi Nesrine,  
Aya, Rahima et Racha ;*

*A tous les étudiants de notre promotion  
Master « Gestion Durable de l'Environnement » ;*

*Enfin, à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin  
dans la réalisation de ce travail.*

# REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de l'équipe de recherche « Chimie des eaux et des sols » de l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.*

*Avant tout, je remercie Dieu pour tout le courage et la force qu'il m'a donné pour réaliser cette étude.*

*J'exprime ma profonde gratitude à mon encadreur, Monsieur le Professeur BAKHTI Abdellah à l'Université de Mostaganem, pour tous les efforts qu'il a consenti tout au long de l'élaboration de ce modeste travail.*

*Je tiens à remercier Mme BELHANAFI Hamida, ma co-promotrice, pour ses encouragements, ses précieux conseils et la confiance qu'il m'a toujours témoignée m'ont été d'une grande aide.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur BENKHELIFA Mohamed pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury et Je remercie également Monsieur ..... pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et d'avoir accepté de l'examiner.*

*Ma reconnaissance va également envers tous les enseignants du département d'Agronomie, qui ont contribué à ma formation.*

*Enfin, je remercie, tous mes amis et toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.*

# Sommaire

	<i>Page</i>	
<b>Introduction</b>		
<b><i>PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE</i></b>		
<b><i>Chapitre I : Les constituants argileux</i></b>		
I- 1.	Définitions	04
I- 1. 1.	Définition minéralogique	04
I- 1. 2.	Définition granulométrique	04
I- 2.	Structure générale des argiles	04
I- 2. 1.	La couche tétraédrique	04
I- 2. 2.	La couche octaédrique	05
I- 3.	Classification des minéraux argileux	05
I- 4.	Espaces interfoliaires	07
I- 5.	Les smectites	07
I- 6.	Quelques caractéristiques des smectites	09
I- 6. 1.	Le gonflement	09
I- 6. 2.	L'échangeabilité des cations	10
I- 7.	Phénomènes d'échanges	10
I- 7. 1.	Causes d'échange	10
I- 7. 2.	Mesure de la CEC	11
I- 7. 3.	Facteur influençant sur l'échange	12
I- 7. 3a.	<i>Influence de la nature minéralogique des argiles</i>	12
I- 7. 3b.	<i>Influence des cycles d'humectations et dessiccations</i>	12
I- 7. 3c.	<i>Influence du pH</i>	12
I- 8.	Méthode de détermination des constituants du sol	12
I- 8. 1.	Analyse par spectroscopie Infrarouge	13
I- 8. 2.	Analyse par diffraction aux rayons X	15
<b><i>Chapitre II : Les colorants synthétiques</i></b>		
II- 1.	Introduction	21
II- 2.	Classification des colorants textiles	22
II- 2. 1.	Classification chimique	22
II- 2. 1. a.	<i>Les colorants azoïques</i>	22

II- 2. 1. b.	<i>Les colorants triphénylméthanés</i>	23
II- 2. 1. c	<i>Les colorants indigoïdes</i>	23
II- 2. 1. d.	<i>Les colorants xanthènes</i>	23
II- 2. 1. e.	<i>Les colorants anthraquinoniques</i>	24
II- 2. 1. f.	<i>Les phtalocyanines</i>	24
II- 2. 1. g.	<i>Les colorants nitrés et nitrosés</i>	24
II- 2. 2.	Classification tinctoriale	25
II- 2. 2. a.	<i>Les colorants anioniques</i>	25
II- 2. 2. b.	<i>Les colorants cationiques</i>	25
II- 2. 2. c	<i>Les colorants développés ou azoïques insolubles</i>	25
II- 2. 2. d.	<i>Les colorants de cuve</i>	26
II- 2. 2. e.	<i>Les colorants réactifs</i>	26
II- 2. 2. f.	<i>Les colorants à mordants</i>	26
II- 2. 2. g.	<i>Les colorants directs</i>	26
II- 2. 2. h.	<i>Les colorants dispersés</i>	27
II- 3.	Toxicité des colorants de synthèse	27
II- 3. 1.	Les effets des colorants sur l'environnement	28
II- 3. 2.	Les dangers évidents	28
II- 3. 2. a.	<i>Eutrophisation</i>	28
II- 3. 2. b	<i>Sous-oxygénation</i>	28
II- 3. 2. c.	<i>Couleur, turbidité, odeur</i>	28
II- 3. 2.	Les dangers à long terme	29
II- 3. 2. a.	<i>La persistance</i>	29
II- 3. 2. b.	<i>Bioaccumulation</i>	29
II- 3. 2. c.	<i>Cancer</i>	29
II- 3. 2. d.	<i>Sous produit de chloration</i>	29

## ***PARTIE EXPERIMENTALE***

### ***Chapitre III : Caractérisation de l'argile étudiée*** 30

III- 1.	Nature et l'origine de l'échantillon argileux	31
III- 2.	Purification de l'argile naturelle	32
III- 2. 1.	Lavage a l'acide chlorhydrique	32
III- 2. 2.	Saturation par NaCl	32
III- 3.	Caractérisation de l'argile purifiée	32
III- 3. 1.	Caractérisation par diffraction des rayons X	32
III- 3. 2.	Caractérisation par spectroscopie IR	36
III- 4.	Détermination de la CEC de l'argile purifiée	37
III- 5	Mesure de la surface spécifique de l'argile purifiée	40

	<b><i>Chapitre IV : Elimination du Bleu de méthylène par l'argile étudiée</i></b>	<b>41</b>
IV- 1	Cinétique d'adsorption	42
IV- 1. 1.	Modèle cinétique de premier ordre	42
IV- 1. 2.	Modèle cinétique de second ordre	43
IV- 2.	Influence du pH	43
IV- 3.	Effet du rapport solide /solution	43
IV- 4.	Isothermes d'adsorption	43
IV- 4. 1.	Modèle de Freundlich	43
IV- 4. 2	Modèle de Langmuir	44
IV- 5.	Influence des ions compétiteurs sur l'élimination du colorant	44
IV-6.	Matériaux utilisés	45
IV- 6. 1.	L'adsorbant	45
IV- 6. 2.	Le colorant	45
IV- 7.	Etude de l'élimination du Bleu de méthylène	45
IV- 7. 1.	Cinétique	45
IV- 7. 2.	Influence du pH	46
IV- 7. 3.	Influence du rapport solide /solution	47
IV- 3.	Isotherme de sorption du colorant	47
	<b>Conclusion</b>	<b>51</b>
	<b>Références bibliographiques</b>	<b>52</b>

## **Liste des figures**

	<b><u>Page</u></b>
Figure 1: La couche tétraédrique	05
Figure 2: La couche octaédrique	05
Figure 3: Schéma structural d'une argile 1/1	06
Figure 4: Schéma structural d'une argile 2/1	06
Figure 5: Modèle structural d'une argile du type 2/1	07
Figure 6 : Structure d'une smectite	09
Figure 7: Spectre électromagnétique correspondant à l'infrarouge	13
Figure 8: Schéma d'un spectromètre infrarouge	15
Figure 9: Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plan réticulaire, « $d$ »	16
Figure 10: Schéma d'un spectromètre de diffraction des rayons X	18
Figure 11: DRX normale, glycol et chauffé à 500 °C d'une kaolinite	18
Figure 12: DRX normale, glycol et chauffé à 500 °C d'une smectite	19
Figure 13: Localisation des gisements de Hammam Boughrara et M'Zila	
Figure 14: L'échantillon argileux brut	30
Figure 15: DRX de l'argile purifiée	
Figure 16: DRX de l'argile purifiée saturée par $K^+$ et chauffée à 110°C	31
Figure 17: DRX de l'argile purifiée saturée par $Li^+$	32
Figure 18: DRX de l'argile purifiée saturée par $Li^+$ et chauffée à 300°C	32
Figure 19: DRX de l'argile saturée par $Li^+$ et chauffée à 300°C et immersion dans le glycérol	33
Figure 20: Spectre infrarouge de l'argile purifiée	34
Figure 21: Détermination de $\lambda_{max}$ du Bleu de méthylène	35
Figure 22: Influence du pH sur $\lambda_{max}$	41
Figure 23: Courbe d'étalonnage de Bleu de méthylène	41
Figure 24: Sorption de Bleu de méthylène sur l'argile purifiée	43
Figure 25: Cinétique de rétention du Bleu de méthylène	43
Figure 26: Courbes pour les constantes de vitesse de sorption du colorant	44
Figure 27: Effet du pH sur la sorption du colorant	44
Figure 28: Effet du rapport solide / solution	45
Figure 29: Isotherme de sorption du BM sur l'argile purifiée	47
Figure 30: Transformées linéaire de l'isotherme de Langmuir pour la sorption du colorant	47
Figure 31: DRX de l'argile purifiée après traitement par le colorant	47
Figure 32: Spectres IR de l'argile purifiée traitement avec le BM	49

## **Liste des tableaux**

	<b><u>Page</u></b>
Tableau 1 : Les différents types de smectites	08
Tableau 2 : Etude par DRX des minéraux argileux les plus fréquents	19

## Résumé

L'argile naturelle utilisée, qui provient du gisement de M'Zila de Mostaganem, a été purifiée par sédimentation. La fraction inférieure de 2µm a été échangée au sodium, puis lavée plusieurs fois jusqu'à disparition des ions chlorure.

Les différentes analyses physico-chimiques ont montré que la phase argileuse est un interstratifié smectite-illite à dominance smectite renfermant la kaolinite et sa capacité d'échange cationique est de l'ordre 72 meq/100g.

L'étude de l'élimination d'un colorant de synthèse : le Bleu de méthylène par sorption sur l'argile purifiée a montré que l'argile testée pourrait constituer d'intéressant support pour le piégeage de ce colorant. En effet, le traitement de solutions contenant de 50 à 300 µmole/l a donné des résultats prometteurs. La capacité de sorption de l'argile testée est d'environ 75 meq/100 g.

**Mots clé :** Argile de gisement, Bleu de méthylène, sorption, traitement des eaux.

## Summary

The used natural clay, which comes from M'Zila deposit Mostaganem, was purified by sedimentation. The lower fraction was 2 µm is sodium-exchanged, and then washed several times until chloride ions disappeared.

The different physical and chemical analyzes showed that the clay phase is illite-smectite is dominant smectite interlayer containing kaolinite and its cation exchange capacity is about 72 meq / 100g.

The study of the removal of a synthesis of dye: Methylene blue by sorption on the purified clay suggests that the tested clay could constitute interesting supports for the trapping of Methylene blue. Solutions containing from 0.05 to 0.3 mmole/l of Rhodamine B were successfully treated. The adsorption capacity of the clay is close to 75 meq/100 g.

**Key words:** Deposit of clay, Methylene blue, sorption, water treatment.

## الخلاصة

معدن الطين الطبيعي المستخدم مستخلص من منجم مزبلا الموجود بولاية مستغانم، عولج بمحلول ملح كلوريد الصوديوم. بعد ذلك تم تنقيته بالتريسيب، الجزء الذي مقاساته اصغر من 2 ميكرومتر تم غسله عدة مرات حتى اختفاء أيونات الكلوريد.

أظهرت التحاليل الفيزيائية والكيميائية المختلفة أن معدن الطين متكون من مزيج اليت-سمكتيت، بحيث الطين السمكتيت هو الموجود بكثرة و يحتوي ايضا على الكولنيت. و أن معدن الطين المحصل عليه لديه قدرة تبادل الأيونات الموجبة تقارب 72 مكغ/ل.

دراسة ازالة الملون الأزرق الميثيلين باستعمال معدن الطين الصودي أظهرت أن هذا الاخير له قدرة كبيرة نسبيا في ازالة هذا الملوث من مياه الصرف للصناعات النسيجية و أن معدن الطين لديه قدرة تثيت للملون الذي أختير في هذه الدراسة تقارب 75 مكغ/ل

**مفتاح الكلمات :** معدن الطين منجمي، ملون أزرق الميثيلين، امتصاص، معالجة المي

## **Introduction**

La pollution des eaux et des sols, accidentellement et/ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (métaux lourds, hydrocarbures,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale (Bouras, 2003 ; Mimanne *et al.*, 2014). Elle est le résultat de l'utilisation massive de substances polluantes. Ainsi, les colorants synthétiques employés dans l'industrie textile, représentent ce type de contaminants. Leur toxicité est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique, notamment des groupes hydroxyles et halogènes, particulièrement le chlore (Ben Mansour *et al.*, 2011). Plusieurs auteurs ont rapporté que ces substances persistent dans l'environnement et sont toxiques pour les humains et pour la vie aquatique (Golka *et al.*, 2004 ; Hammami, 2008 ; Thitame and Shukla, 2016).

Afin de préserver et d'améliorer la qualité des eaux et des sols, des techniques de traitements classiques ont été déjà mises en œuvre. La décoloration des effluents de l'industrie textile peut être assurée par les procédés d'ultrafiltration, osmose inverse, traitement biologique, oxydation, adsorption sur le charbon actif, ou procédés membranaires qui se sont révélés efficaces mais, dans la plupart des cas, ils se sont avérées très onéreuses (Pagga and Taegar, 1994 ; Ben Mansour *et al.*, 2011 ; Ncibi *et al.*, 2008). Ce constat a permis aux chercheurs de s'orienter vers des procédés de traitement de faible coût utilisant comme matériaux les argiles, les zéolites, la tourbe et le bois (Tahir *et al.*, 2008 ; Errais , 2011 ; Guiza and Bagane, 2013).

Les argiles cationiques sont très répandues dans la nature. En Algérie, les gisements d'argiles les plus importants se rencontrent principalement dans la partie Nord-Ouest du pays. On relève en particulier le gisement de M'Zila (Mostaganem) avec des réserves de 2 millions de tonnes (Sayah and Bakhti, 2010 ; Chabane, 2016). La bentonite, composée essentiellement de smectite, est de loin le minerai le plus exploité (Khatem, 2008). Les smectites présentent des capacités d'échange cationique élevées, une surface spécifique active, et une aptitude au gonflement par l'insertion des molécules d'eau ou de nature variées. Elles ont suscité un grand intérêt pour être de bons candidats pour diminuer la mobilité des polluants toxiques.

Afin de valoriser d'avantage les propriétés adsorptives de l'argile extraite du gisement de M'Zila (Mostaganem), dans le domaine de la décoloration des effluents de l'industrie textile. Nous nous sommes proposés d'étudier l'élimination de la couleur des solutions aqueuses de Bleu de méthylène par adsorption sur des argiles étudiées. A cet effet, nous avons examiné l'effet de certains paramètres importants sur le pouvoir décolorant des matériaux testés, en particulier, le temps de contact, le pH de la solution, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale en colorant et d'autre

part, étudié la réversibilité de l'adsorption en vue d'une éventuelle utilisation de ces matériaux comme adsorbants recyclables pour le traitement des eaux polluées par ces colorant.

Cette étude est subdivisée en deux grandes parties :

- ✓ La première partie, qui présente une synthèse bibliographique, comporte deux chapitres :
    - le premier chapitre est consacré à un aperçu bibliographique sur la structure et les propriétés générales des argiles ;
    - le deuxième chapitre rassemble une synthèse des données concernant les colorants synthétiques.
  - ✓ La deuxième partie présente les résultats obtenus de l'étude de l'élimination d'un colorant de synthèse, le Bleu de méthylène, par une argile de gisement de M'Zila. Elle comprend deux chapitres :
    - le premier chapitre porte sur la caractérisation de l'argile purifiée testée ;
    - le deuxième chapitre a été consacré à l'étude de l'élimination du colorant par l'argile purifiée.
- Enfin, une synthèse de tous les résultats est donnée dans la conclusion générale.

# *Partie bibliographique*

## *Chapitre I :*

# *LES CONSTITUANTS ARGILEUX*

## Les constituants argileux

### **I- 1. Définitions**

Plusieurs définitions des argiles ont été proposées (Tessier, 1984 ; Duchaufour, 1988 ; Morel, 1989), variables selon les critères choisis, mais souvent difficiles à élaborer, par exemple, une définition concise se référant au comportement argileux. Nous en retiendrons ici, que les définitions minéralogiques et granulométriques.

#### **I- 1. 1. Définition minéralogique**

Les minéraux argileux appartiennent à la famille des phyllosilicates et sont constitués par une couche tétraédrique bidimensionnelle de composition  $T_2O_5$ , T pouvant être  $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$  ou  $Fe^{3+}$ . Ces tétraèdres sont liés dans un même plan par trois de leurs sommets, le quatrième étant orienté dans une autre direction (Decarreau, 1990). Les couches tétraédriques sont liées dans la structure à des couches octaédriques ou à des groupes de cations ordonnés ou indépendants. Les structures phyllosilicatées constituent une classe privilégiée tenant de leur aptitude à donner naissance, par des techniques relativement simples, à des matériaux microporeux, voir même mésoporeux (Morel 1989).

#### I- 1. 2. Définition granulométrique

Une argile, au sens agronomique du terme, est la fraction minérale d'un sol dont les particules ont des dimensions inférieures à  $2\mu$  (Duchaufour, 1988 ; Decarreau, 1990).

#### I- 2. Structure générale des argiles

Les minéraux argileux sont caractérisés par leur unité structurale ou cellule de base (cristallite) qui est constituée d'un feuillet et d'un inter feuillet appelé interfoliaire.

Quatre ions principaux formant la structure des feuillets : les ions  $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $O_2^-$ ,  $OH^-$ . De plus, selon le type d'argile, d'autres ions sont également rencontrés tels que :  $Fe^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$ . L'interfeuillet est constitué par des cations hydratés ou pas assurant une liaison électrochimique entre les feuillets.

#### I- 2. 1. La couche tétraédrique

Chaque tétraèdre étant occupé par un atome de silicium  $Si^{4+}$ , géométriquement, encadré par quatre atomes d'oxygène ; les tétraèdres, assemblés par leurs sommets, forment un réseau hexagonal (Figure 1). Electriquement, les quatre charges positives de l'ion silicium sont neutralisées par quatre charges négatives appartenant aux quatre ions d'oxygène, il reste quatre charges négatives libres ; compensées par les charges positives des cations voisins.

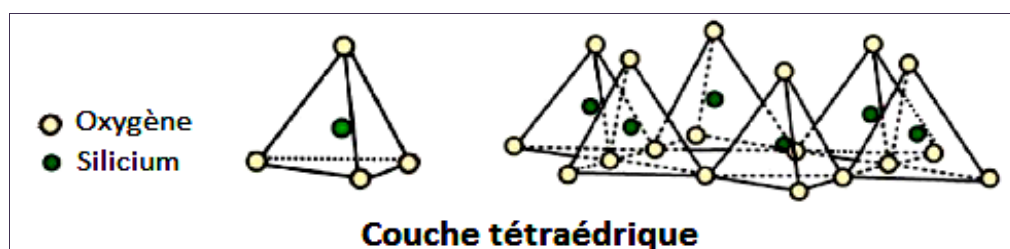


Figure 1 : La couche tétraédrique (Morel 1989).

#### I- 2. 2. La couche octaédrique

Formée d'octaèdres, occupés par des atomes d'aluminium  $Al^{3+}$ , et encadrés par des groupements ( $OH^-$ ) (la liaison avec les tétraèdres étant assurée par les oxygènes). Electriquement,

les trois charges positives de l'ion aluminium sont neutralisées par trois charges négatives des anions de l'octaèdre ; pour utiliser complètement leurs charges négatives (Figure 2).

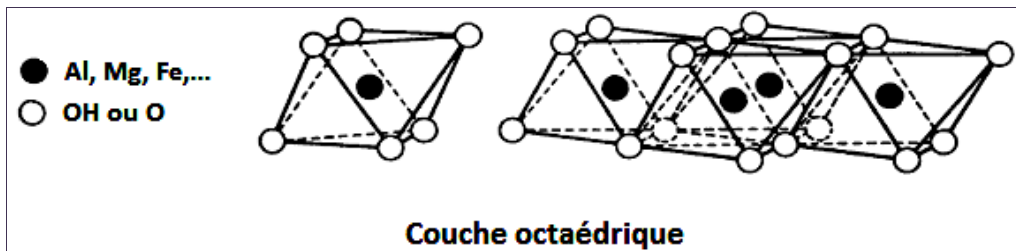


Figure 2 : La couche octaédrique (Morel 1989).

### I- 3. Classification des minéraux argileux

Les argiles sont des minéraux siliceux de structure microcristalline. A l'exception du groupe relativement peu important des argiles dites fibreuses, les minéraux argileux sont constitués d'un empilement de feuillets de structure bien définie, séparés par des intervalles désignés sous le nom d'espace interfoliaires (Ben Hadj-Amara *et al.*, 1987). Chaque feuillet se présente comme une superposition de plans ioniques organisés suivant deux types précis de couches : le type tétraédrique (Te) et le type octaédrique (Oc). L'association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire représente l'unité structurale du minéral phylliteux (Tessier, 1984 ; Morel, 1989). Les différentes argiles se distinguent (Abdelouahab *et al.*, 1988 ; Azouz, 1994) :

Par la structure et la composition chimique des feuillets : feuillets de type 1/1, à deux couches (Te, Oc) ; feuillets de type 2/1, à trois couches (Te, Oc, Te) ; substitution d'éléments chimiques par des éléments différents (Figures 3 et 4).

Par les espaces interfoliaires qui varient :

- Dans leur grandeur (espacement plus ou moins important des feuillets) ;
- Dans la nature des éléments ou composés chimiques qui les emplissent : eau, cations divers, couche d'hydroxyde (Jouenne, 1975).

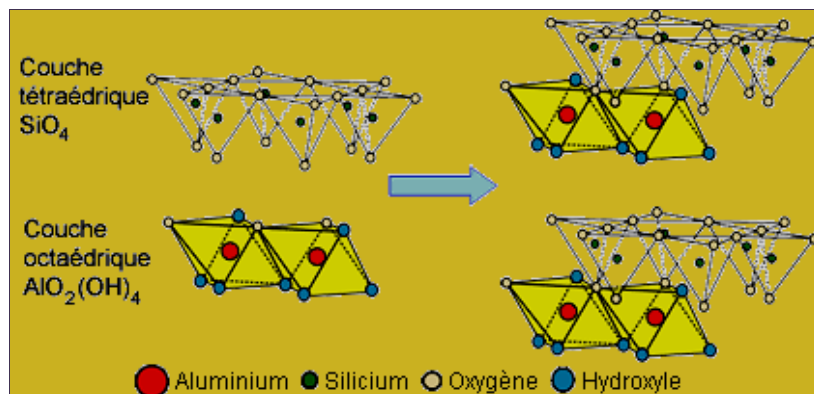


Figure 3 : Schéma structural d'une argile 1/1 (Pedro, 1994)

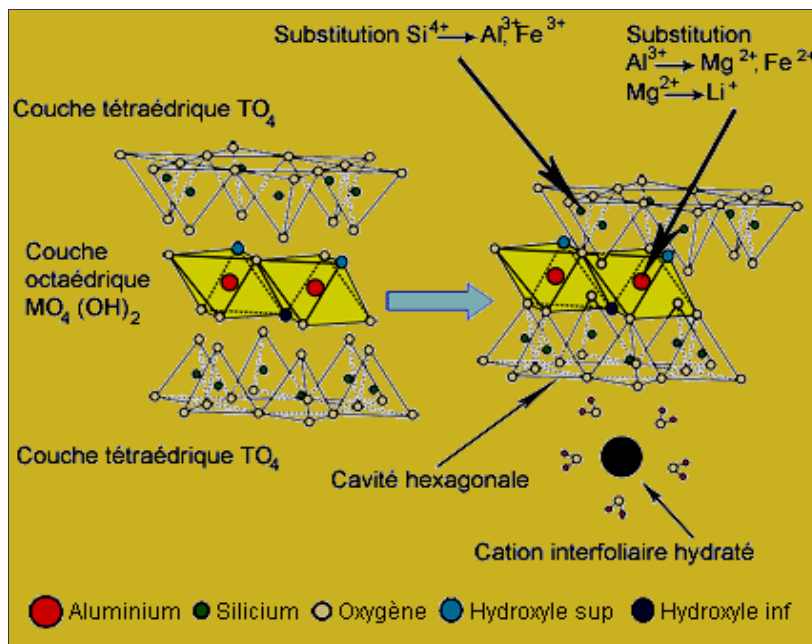


Figure 4 : Schéma structural d'une argile 2/1 (Pedro, 1994)

Ces différences structurales se traduisent par des dimensions variées des feuillets et intervalles

- Feuillet à deux couches (Te + Oc) : 7 Å ;
- Feuillet à trois couches (Te + Oc + Te) : 10 Å ;
- Espaces interfoliaires : les dimensions varient de 0 à plusieurs Å (figure 5) ; dans certaines argiles, ces espaces peuvent être de grandeur variable, notamment selon le degré d'hydratation (Morel, 1989).

#### I- 4. Espaces interfoliaires

Les espaces qui se trouvent entre les feuillets peuvent être vides ou remplis (Figure 5).

- Ils sont vides lorsque les différents feuillets sont neutres et liés entre eux par des liaisons hydrogène dans le cas des feuillets de type 1/1, ou par des liaisons de Van der Wals dans le cas du groupe des minéraux 2/1 type talc ou pyrophyllite (Caillère et al., 1982,b).

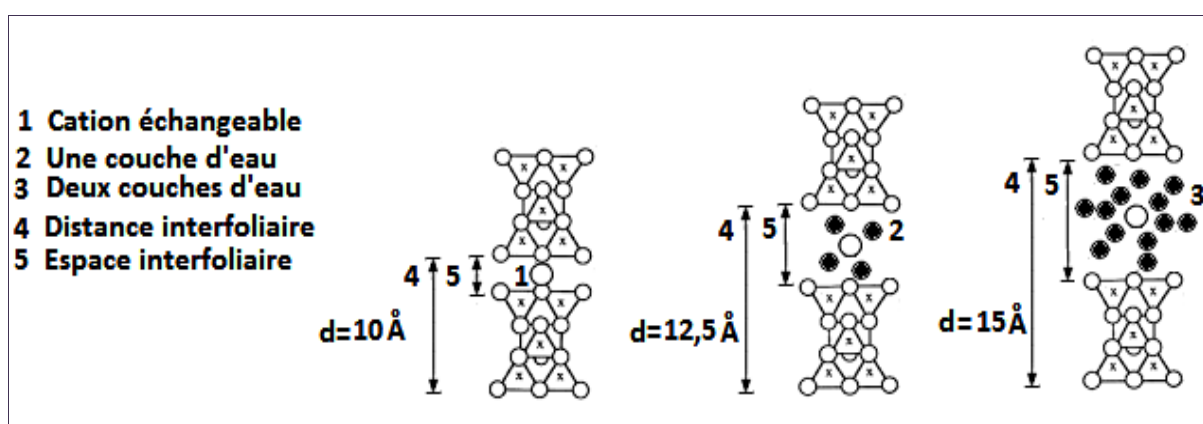


Figure 5 : Modèle structural d'une argile du type 2/1 (Hammami, 2008)

- Ils sont occupés par des cations dès que les feuillets de l'édifice présentent un déficit de charge. Ces cations rétablissent l'électroneutralité du système et en même temps assurent la liaison entre les feuillets adjacents, qui est ici de nature ionique. Ces cations peuvent être soit «secs» soit hydratés. Les cations les plus fréquents sont  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ .

### I- 5. Les smectites

Les smectites sont des phyllosilicates de type 2/1 (ou Te-Oc-Te), constituées de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. Ces minéraux argileux diffèrent selon que les substitutions isomorphiques sont prédominantes dans les couches tétraédriques et/ou octaédriques ainsi que selon la composition chimique de leurs couches octaédriques, autrement dit suivant que si le minéral est dioctaédrique ou trioctaédrique (Caillère et al., 1982-a ; El Hachmi, 2013) (Tableau 1).

*Les smectites trioctaédriques* correspondent aux saponites, hectorites ou aux stévensites dont la couche octaédrique contient essentiellement  $\text{Mg}^{2+}$ . Les substitutions sont alors majoritairement tétraédriques :  $\text{Si}^{4+}$  remplacé par  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  dans la saponite et négligeables dans la stévensite.

*Les smectites dioctaédriques* sont les beidellites, les nontronites et les montmorillonites. Dans l'idéal, les beidellites et les nontronites ont un déficit de charge tétraédrique comme les saponites ( $\text{Si}^{4+}$  substitué par  $\text{Al}^{3+}$ ), alors que les montmorillonites ont un déficit de charge octaédrique ( $\text{Al}^{3+}$  substitué par  $\text{Mg}^{2+}$  essentiellement). En fait, les smectites dioctaédriques possèdent le plus souvent à la fois des déficits de charges tétraédriques et octaédriques et c'est cette tendance qui les classe parmi les montmorillonites ou les beidellites. Les nontronites sont des beidellites contenant du fer dans la couche octaédrique et éventuellement dans la couche tétraédrique (Chevalier *et al.*, 1994) (Figure 6).

Tableau 1 : Les différents types de smectites (Rousset, 2002).

Substitutions Tétraédriques  Substitutions Octaédriques	Substitutions croissantes				
	Pas de substitutions	Substitutions			
		<table border="1"> <tr> <td><math>\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+}</math></td> <td><math>\text{Si}^{4+} \leftrightarrow</math></td> <td><math>\text{Al}^{3+}</math> <math>\text{Fe}^{3+}</math></td> </tr> </table>	$\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+}$	$\text{Si}^{4+} \leftrightarrow$	$\text{Al}^{3+}$ $\text{Fe}^{3+}$
$\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+}$	$\text{Si}^{4+} \leftrightarrow$	$\text{Al}^{3+}$ $\text{Fe}^{3+}$			
Pas de substitutions	<b>SMECTITES DIOCTAEDRIQUES</b>				
		<table border="1"> <tr> <td></td> <td>Pôle Beidellites</td> <td>Pôle Nontronites</td> </tr> </table>		Pôle Beidellites	Pôle Nontronites
	Pôle Beidellites	Pôle Nontronites			

<b>Substitutions croissantes</b>	$Al^{3+} \leftrightarrow Mg^{2+}$  $Fe^{3+} \leftrightarrow Mg^{2+}$	<b>MONTMORILLONITES</b>	<b>BEIDELLITES</b>	<b>NONTRONITES</b>
	<b>Pas de substitutions</b>	<b>SMECTITES TRIOCTAEDRIQUES</b>		
	$Mg^{2+} \leftrightarrow \square$	<b>STEVENSITES</b>	<b>SAPONITES</b>	
	$Si^{4+} \leftrightarrow$ <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr><td><math>Al^{3+}</math></td></tr> <tr><td><math>Fe^{3+}</math></td></tr> </table>	$Al^{3+}$		
	$Al^{3+}$			
$Fe^{3+}$				
$Mg^{2+} \leftrightarrow Li^{+}$	<b>HECTORITES</b>			

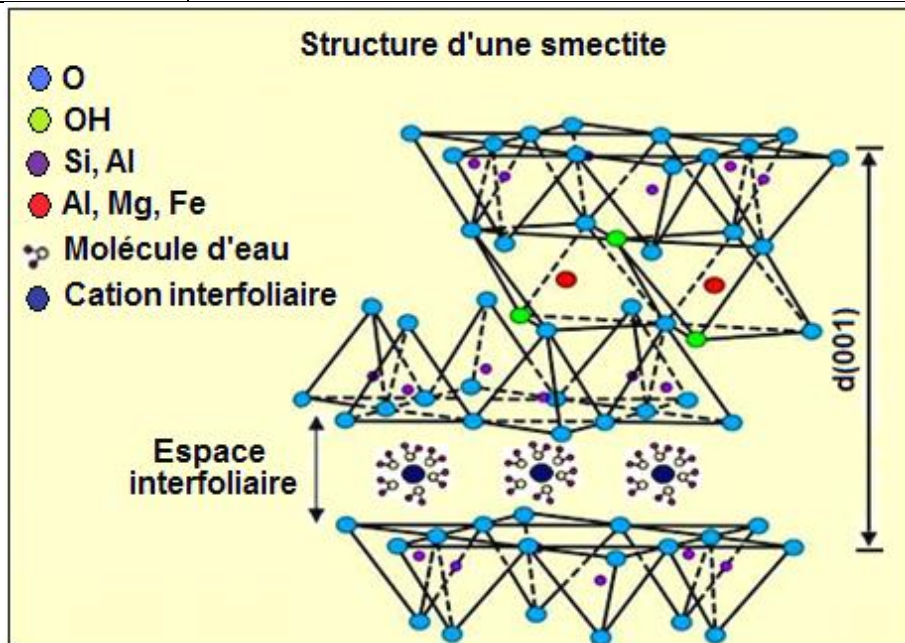


Figure 6 : Structure d'une smectite (Pedro, 1994)

Les smectites sont des minéraux qui comme la montmorillonite subissent par hydratation ou dessiccation des variations importantes de volume : ce sont des silicates d'alumine, qui peuvent être substitués, soit en position tétraédrique (Beidélite, nontronite, soit en position octaédrique (montmorillonite). Ces substitutions sont compensées par des cations, essentiellement Ca, ou Na en position interfoliaire associés à des molécules d'eau en quantité variable.

**I- 6. Quelques caractéristiques des smectites**

## I- 6. 1. Le gonflement

Les smectites ont la propriété de former facilement des complexes lamellaires par l'insertion de molécules d'eau ou de nature variée dans l'espace interfoliaire. Ce phénomène, appelé gonflement, s'accompagne d'une augmentation de l'espace interfoliaire et dépend de la charge du feuillet, de la localisation de celle-ci et de la nature des cations de compensation (Farmer, 1974 ; Caillère *et al.*, 1982,b ; Duchaufour, 1988 ; Morel, 1989 ).

Les cations divalents comme  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , ..., facilitent l'adsorption d'eau dans l'espace interfoliaire en formant des macro-cations. L'adsorption de molécules organiques peut apporter un caractère hydrophobe à la smectite et entraîne une importante augmentation de l'espace interfoliaire, jusqu'à 19 Å.

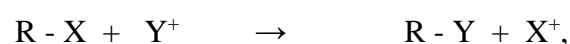
## I- 6. 2. L'échangeabilité des cations

L'aptitude au gonflement des smectites est une propriété extrêmement importante car elle conditionne l'échangeabilité des cations. Un cation hydraté peut migrer dans l'espace interfoliaire et être remplacé par un autre cation de nature différente se trouvant dans la solution saline en contact avec le minéral. La migration est d'autant plus facile que la quantité d'eau interfoliaire est importante et que l'interaction cations-feuillets sont faibles. Plusieurs facteurs sont favorables à l'échange des cations compensateurs de la smectite : (Hang and Brindley, 1970 ; Ben Hadj-Amara *et al.*, 1987). La charge du feuillet est relativement faible ;

- Les substitutions sont pratiquement toutes localisées en couche octaédrique, ce qui, par rapport à un minéral dont la charge est localisée en couche tétraédrique, accroît la distance cation compensateur substitution, donc diminue l'énergie d'interaction cation- feuillet,
- L'aptitude au gonflement et à l'échange ionique des smectites est de plus modulée par l'existence de facteurs liés à la nature du cation compensateur : encombrement stérique, énergie de solvation différente selon la taille et la charge des ions et aux conditions physico-chimiques (concentration, température....).

## I- 7. Phénomènes d'échanges

Le plasma du sol est constitué par la liaison entre matière organique et argile. Appelé complexe absorbant, il est formé de particules très fines, à grande surface spécifique et chimiquement très active. L'une des propriétés les plus importantes du complexe absorbant est de retenir à sa surface, par des forces électrostatiques, des ions qu'il peut facilement échanger avec ceux de la solution du sol suivant la réaction équilibrée (Tucker, 2001).



R, étant le complexe absorbant et  $X^+$  et  $Y^+$  des cations.

#### I- 7. 1. Causes d'échange

L'eau du sol forme en réalité deux solutions, L'une, entourant les molécules colloïdales est les ions fixés, constitue la solution <interne> et l'autre, contenant les ions libres, non fixés, constitue la solution <externe> ou solution du sol proprement dite. C'est entre ces deux solutions que se font l'échange d'ions, est que s'établira un équilibre. Quant aux ions fixés, ils le sont généralement sur deux couches, dont l'intérieure est dense et l'extérieure plus lâche. Or les ions fixés, surtout sur la couche extérieure, toute comme les ions libres, restent animés de l'agitation thermique, c'est-à-dire qu'ils se déplacent continuellement. C'est au cours de ces déplacements que les cations fixés peuvent s'échanger contre des cations libres de la solution (Morel, 1989 ; Kahr and Madsen, 1995).

#### I- 7. 2. Mesure de la CEC

La capacité d'échange cationique (notée CEC) du sol représente la taille du réservoir permettant de stocker de manière réversible certains éléments fertilisants cationiques (potassium, magnésium, calcium...). La CEC est liée au complexe argilo humique. La valeur de la CEC d'un sol est donc fonction des quantités d'argile et de matière organique qu'il contient, mais aussi de la nature des ces éléments et du pH du sol (Tessier, 1984 ; Duchaufour, 1988 ; Morel, 1989). Ainsi, un sol présentant une teneur en argile de 20% peut très bien montrer une CEC inférieure à un sol présentant une teneur en argile de 15%, en fonction de supports géologiques, de passés pédoclimatiques et de mode de mise en valeur différents (Morel, 1989).

Il existe plusieurs méthodes normalisées de mesure de la CEC, En général, la méthode consiste à saturer les sites d'échange par un cation unique, puis dosé la quantité fixée sur les sites d'échange par spectrophotométrie (Hang and Brindley, 1970 ; Chiu et al., 1990 ; Dyer and Gallardo, 1990 ; Aboiroux et al., 1996 ; Bakhti, 2002). Le nombre de site d'échange de la CEC correspond exactement au nombre d'ions quantifié. Le résultat est exprimé en nombre de charges pour 100g de sol (milliéquivalents pour 100g ou méq/100g).

La CEC correspond donc au nombre de sites négatifs proposés à l'adsorption par l'argile et l'humus du sol. Chaque sol a sa CEC qui correspond à la quantité de cations qu'il peut fixer, à un pH donné. Ces cations peuvent être des acides faibles ou des acides forts ( $H_3O^+$  notamment). Il est préférable que ce soit des acides faibles qui occupent les sites de fixation :  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$  car ceux-ci sont les plus intéressants d'un point de vue nutritif pour la plante. Plus le sol est riche en argile et matière organique, plus sa CEC est importante.

##### I- 7. 2. a. L'unité de la CEC

Selon les normes officielles, le milliéquivalent est l'unité la plus utilisée pour exprimer la capacité d'échange cationique et des ions échangeables. Il vaut un millième d'équivalent-gramme.

Un équivalent gramme égal un atome-gramme ou une molécule-gramme ou un ion-gramme divisé par la valence.

#### *I- 7. 2. b. Utilité*

Connaître la valeur de la CEC est indispensable à une bonne interprétation des teneurs en éléments cationiques échangeables ( $K^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $NH_4^+$ , ...) (Fies, 1971 ; Morel, 1989 ; Jones, 1988). La répartition des différents cations sur la CEC et le taux de saturation (somme des cations échangeables/CEC) donne de précieuses indications sur le fonctionnement du sol.

Elle est indispensable aux calculs des doses d'amendements basiques pour les chaulages de correction des sols acides. Le niveau de la CEC oriente également les choix stratégiques en termes de fertilisation potassique et magnésienne (calcul des doses et fréquences d'apports).

#### *I- 7. 3. Facteur influençant sur l'échange*

##### *I- 7. 3. a. Influence de la nature minéralogique des argiles*

Les minéraux argileux ont tous la propriété d'être chargés électronégativement, mais ce qui diffère entre eux, ce sont les caractéristiques et les propriétés de leur réseau, de ce fait leur comportement vis-à-vis de la sélectivité d'échange diffère. Des travaux antérieurs (Dananaj et al., 2005 ; Zaidi, 2008), ont montré que si on met en compétition les ions  $Ca^{++}$  et  $K^+$ , le premier sera relativement plus adsorbé par la montmorillonite et le second par l'illite. Ces adsorptions préférentielles s'expliquent par la fixation sous forme non échangeable du potassium dans les cavités hexagonales de la surface des argiles.

##### *I- 7. 3. b. Influence des cycles d'humectations et de dessiccations*

Une alternance de dessiccation et d'humectation a pour effet de modifier la répartition du  $K^+$  entre les espaces interfeuillet et la surface externe à l'équilibre, mais aussi elle pourrait accélérer l'établissement de cet équilibre. Certaines argiles rétrogradent les cations ( $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Mg^{++}$ ...), en conditions humides (illite, vermiculite) et d'autre rétrogradent les cations en conditions sèches (montmorillonite) (Zaidi, 2008).

##### *I- 7. 3. c. Influence du pH*

Le pH intervient dans la sélectivité d'échange par le fait qu'il est à l'origine des charges variables des argiles et cela par la dissociation des hydroxyles et des carboxyles (Caillère *et al.*, 1982,b ; Duchaufour, 1988). Quant une argile se trouve en milieu acide, ce qui diminue le nombre de cations échangeables, elle retiendrait mieux les ions  $Ca^{++}$ .

## **I- 8. Méthodes de détermination des constituants du sol**

La caractérisation de la phase minérale du sol est nécessaire pour comprendre les propriétés de surface et, par voie de conséquence, les interactions qui existent entre les différents constituants qui le composent. On utilise pour cela la diffraction des Rayons X (noté RX), les

analyses thermiques, les analyses par spectrométrie Infra rouge (IR) et les microscopies optiques ou électroniques ; l'analyse chimique totale complétée par la détermination de certaines propriétés physico-chimiques (capacité d'échange, surface spécifique, ...) donne l'ensemble des déterminations sur les quelles repose généralement l'analyse (Caillère *et al.*, 1982b).

### I- 8. 1. Analyse par spectroscopie Infrarouge

#### I- 8. 1. a. Principe

Le rayonnement infrarouge (IR) est une radiation de nature électromagnétique, correspondant à la partie du spectre comprise entre  $12\ 800\text{ cm}^{-1}$  et  $10\text{ cm}^{-1}$  (0,78 à  $1000\ \mu\text{m}$ ). La figure 7 ci-dessous présente la partie du spectre électromagnétique correspondant à l'infrarouge (Caillère *et al.*, 1982b).

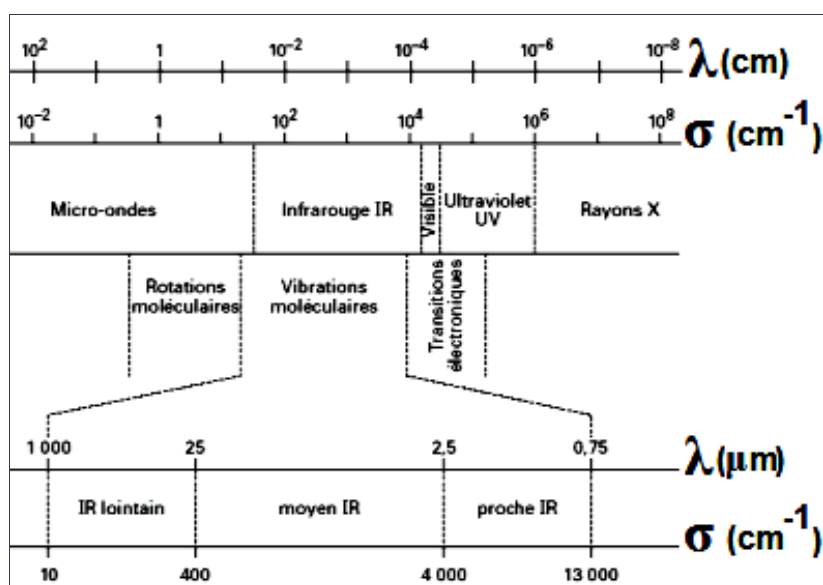


Figure 7 : Spectre électromagnétique correspondant à l'infrarouge

Lorsqu'une molécule est irradiée par un rayonnement IR, elle peut absorber partiellement et sélectivement ce rayonnement et ainsi passer d'un état d'énergie  $E_1$  vers l'état d'énergie supérieur  $E_2$ . Dans le cas de la spectroscopie infrarouge, le rayonnement incident entraîne une modification de l'énergie vibrationnelle et rotationnelle de la molécule. Comme les liaisons des molécules ne sont pas parfaitement élastiques, les liaisons chimiques qui la composent doivent être considérées comme des oscillateurs anharmoniques. En effet, l'excitation des harmoniques supérieures demande, progressivement, de moins en moins d'énergie supplémentaire et conduit à la dissociation de la molécule. On observe donc un rapprochement des niveaux vibrationnels quand l'énergie augmente. Ils ne sont donc plus équidistants comme dans le cas de l'oscillateur harmonique et la première harmonique a une fréquence qui est légèrement inférieure à deux fois la fondamentale. Ainsi, lorsqu'une liaison oscille à la même fréquence que la composante électrique de l'onde IR, celle-ci transmet son énergie à la liaison. Plus précisément, un rayonnement de fréquence donnée

étant absorbé il conduit à l'état excité, caractérisé par une amplitude de vibration plus élevée. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR se retrouve diminuée après l'interaction, ce qui conduit à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. L'énergie absorbée ( $\nu_0$ ) est donc caractéristique de chacune des liaisons chimiques du minéral analysé. Notons que s'il n'y a pas de dipôle permanent, c'est-à-dire si les charges électriques sont parfaitement symétriques, il n'y aura pas de couplage possible avec l'onde électromagnétique. Il n'y aura donc aucune absorption d'énergie (c'est le cas par exemple pour la molécule de KBr, généralement utilisée pour diluer les échantillons dans les méthodes de transmission). Les molécules non polaires sont « transparentes » dans l'IR, on parle de transition inactive. Une transition active possède donc nécessairement un dipôle dont le module fluctue avec la distance interatomique.

Par conséquent, tout minéral possède une signature qui lui est propre. C'est pourquoi cette technique est très souvent utilisée pour caractériser des échantillons formés de plusieurs composants, tels que des roches ou des sols. L'étude des spectres permet de tirer deux types d'informations (Farmer, 1974) :

Des informations qualitatives : l'identification d'un composé est recherchée à partir de sa signature spectrale (celle-ci dépendant des niveaux d'énergie sondés par le rayonnement), par attribution des absorptions aux différentes liaisons chimiques en présence.

Des informations quantitatives : l'intensité de la bande d'absorption rend compte de la concentration du groupe chimique caractéristique de cette absorption. Dans des conditions idéales, c'est-à-dire dans le cas où un seul composé est responsable de l'absorption, en utilisant une gamme de longueurs d'onde appropriée et en maîtrisant le chemin optique, elle peut être modélisée par la loi de Beer-Lambert. Cependant, cette relation se complique dès que plusieurs composés sont présents dans un mélange car les absorbances des différents composés se combinent alors.

#### *1- 8. 1. b. Interprétation des spectres*

Les spectres IR contiennent des informations pertinentes sur les caractéristiques physiques et chimiques des échantillons analysés. Ils sont composés de bandes d'absorption qui vont être utilisées pour déterminer la structure de la molécule étudiée ou du mélange à identifier. Les bandes d'absorption dans le MIR ( $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) résultent des modes de vibration, ceux-ci, pouvant être attribués à des groupements fonctionnels fondamentaux. L'interprétation des spectres est empirique et consiste le plus souvent, en la comparaison des résultats obtenus avec ceux de la bibliographie. Elle est basée principalement sur l'analyse des spectres IR de molécules isolées (Farmer, 1974).

#### *1- 8. 1. c. Instrument de mesure utilisé en spectroscopie IR*

Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. D'autre part ce type d'appareil permet d'avoir une résolution spectrale et une précision spectrale élevées, de travailler

avec des signaux faibles et d'obtenir le spectre rapidement (Figure 8). La différence entre l'intensité d'émission et de réception permet de calculer l'absorbance.

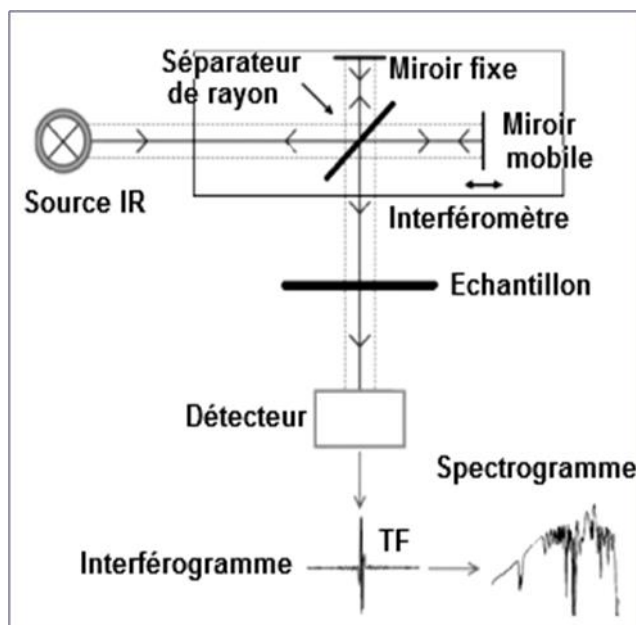


Figure 8 : Schéma d'un spectromètre infrarouge

Cette méthode nécessite d'utiliser un support transparent en infrarouge tel que le bromure de potassium (KBr). La méthode consiste à broyer quelques milligrammes (0.5 à 1 mg) de l'échantillon en présence de poudre de KBr sec, dans un mortier en agate. Le mélange est ensuite comprimé dans une presse hydraulique, puis mis à l'étuve durant 24h afin de supprimer l'humidité résiduelle. La radiation infrarouge est produite par chauffage d'une source qui est souvent un filament de Nernst (alliage d'oxyde de Zr, Th et Ce).

#### 1- 8. 2. Analyse par diffraction aux rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode adaptée à l'identification de la composition minéralogique des assemblages argileux. Elle consiste à appliquer un rayonnement d'une longueur d'onde du domaine des rayons X (entre 0,1 et 10 nm) sur un échantillon orienté ou non. L'analyse des phases cristallines est rendue possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique des cristaux. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement. Cette distance entre les plans réticulaires est nommée distance réticulaire (Caillère et al., 1982,b). Ainsi, lorsque le rayonnement pénètre le cristal, une partie de l'énergie est absorbée entraînant l'excitation des atomes et l'émission de radiations par les plans atomiques. Le faisceau diffracté mesuré résulte de l'ensemble des interactions constructives des rayons émis par les atomes d'un même plan. Selon la loi de Bragg :  $2d \times \sin \vartheta = n \times \lambda$ , où,  $n$  est un nombre entier correspondant à

l'ordre de diffraction,  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement,  $d$  est la distance réticulaire et  $\theta$  est l'angle de diffraction (Figure 9).

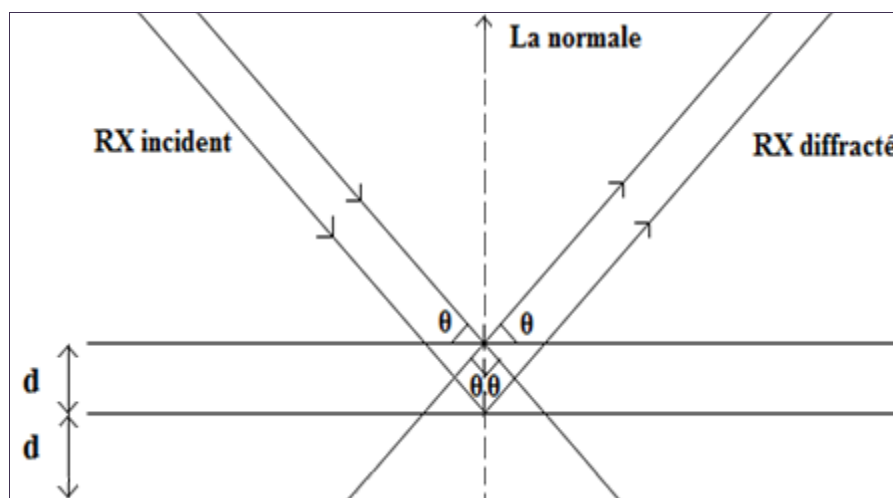


Figure 9 : Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plan réticulaire, «  $d$  » est la distance réticulaire, «  $\theta$  » est l'angle de Bragg (Bruand and Prost, 1986)

Après diffraction on obtient un diffractogramme du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$  ou de la distance réticulaire ou l'espace interfeuillelet  $d$  (en Å). L'identification des phases présentes dans un échantillon se fait par comparaison de son diffractogramme (positions et intensités des raies diffractées) avec des diffractogrammes de phases connues. Deux méthodes d'investigation par diffraction des rayons X sont classiquement appliquées par les laboratoires d'analyse. Dans un premier temps une analyse sur poudre totale fournit les éléments d'une semi-quantification de tous les minéraux présents et notamment la fraction totale regroupant minéraux phyllosilicates. D'autre part, l'analyse de la fraction argileuse (inférieure à  $2 \mu\text{m}$ ) extraite du matériau est préparée sous forme de lames orientées. Elle fournit une bonne estimation des divers composants argileux grâce à l'application de trois diagnostics : « normal », avec l'éthylène glycol et enfin après chauffage ( $550^\circ\text{C}$ ) (Tessier, 1984).

La détermination du type d'une argile est basée sur les propriétés de gonflement. On emploie alors différents tests (en particulier au KCl, l'éthylène glycol et le test de Hoffman Klemen).

- Gonflement aux polyalcools

Dans le but de savoir si l'on est en présence d'une smectite gonflante ou non, un traitement aux polyalcools est effectué. On remplace l'eau interfoliaire par une substance organique polaire. L'éthylène glycol et le glycérol sont les plus souvent utilisés pour ce traitement.

La diffraction aux RX met en évidence le gonflement par augmentation de la distance interfoliaire, en effet celle-ci passe de  $10 \text{ \AA}$  à  $17 \text{ \AA}$  après traitement (Tableau 2).

- Calcination de l'échantillon à  $550^\circ\text{C}$

- Test de Hoffman Klemen

Ce test quant à lui permet de distinguer parmi les smectites un minéral dioctaédrique d'un minéral trioctaédrique. Le procédé consiste à saturer l'argile par du lithium à l'aide de deux traitements de deux heures au chlorure de lithium (1N). Un lavage de cette argile traitée est suivi par un séchage puis une calcination à 300°C. Le matériau obtenu est ensuite traité par l'éthylène glycol. La fermeture irréversible des feuillets à 9.6Å d'une smectite gonflante indique qu'il s'agit d'un minéral dioctaédrique. Ce résultat est expliqué par la migration du lithium dans les sites octaédriques vacants compensant ainsi le déficit de charges positives du cristal.

- Test au KCl

Ce test est réalisé généralement dans le but de différencier les smectites des vermiculites. L'argile sera traitée au minimum trois fois par KCl (1N) pendant 1 heure, séchée à 25°C puis à 110°C. Par diffraction aux RX on observe une fermeture des feuillets à 10Å attribuée aux vermiculites, alors que la distance  $d_{001}$  pour les smectites est de 12Å.

#### I- 8. 2. a. Appareillage

Les radiations X possèdent la propriété de traverser un matériau et d'être diffractées par les atomes : le degré de diffraction dépend de l'énergie du rayonnement incident et de la distribution atomique (structure plus ou moins cristalline). Le spectre de diffraction constitue l'empreinte caractéristique de la structure des substances cristallines analysées. Les mesures sont effectuées avec un appareil, constitué par un tube à rayons X et un système échantillon-détecteur posé sur une unité géométrique. La technique est principalement utilisée pour des substances de structure cristalline et plus spécialement minérale (Figure 10). Elle peut parfois être utilisée pour des produits organiques, néanmoins organisés spatialement, tels que les hauts polymères naturels et synthétiques, les cires cristallines, ..., etc. (Poppe et *al.*, 2001).

Les spectres de diffraction peuvent être obtenus directement à partir d'un fragment solide, ou de petites quantités de poudre (spectre de poudre) ou sur des lames orientées. Cette dernière méthodologie est particulièrement utile pour l'identification des argiles (Poppe et *al.*, 2001).

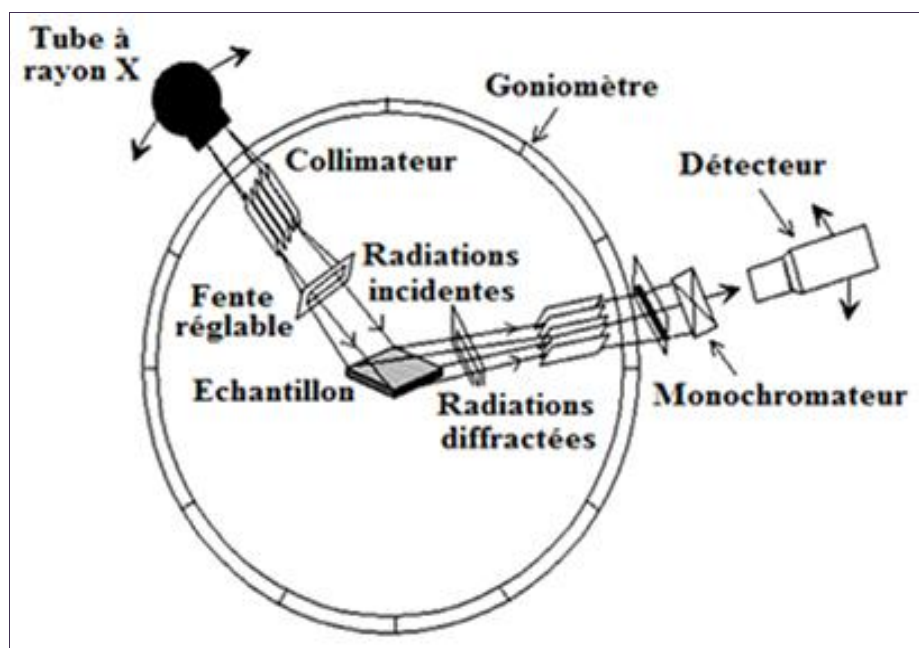


Figure 10 : Schéma d'un spectromètre de diffraction des rayons X (Poppe et *al.*, 2001)

I- 8. 2. b. Exemples (Figures 11 et 12)

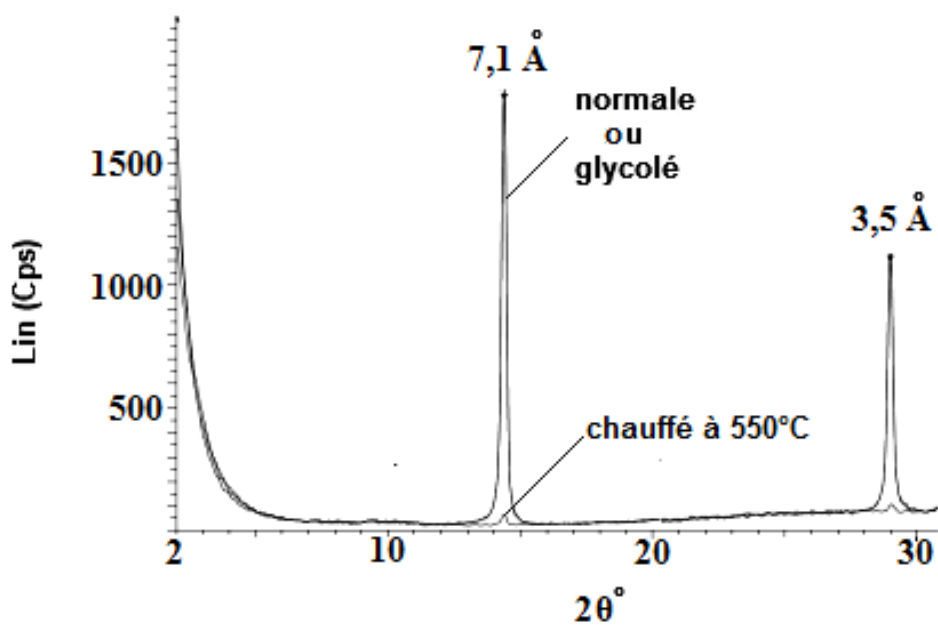


Figure 11 : DRX normale, glycol et chauffé à 500 °C d'une kaolinite (Caillère et *al.*, 1982a)

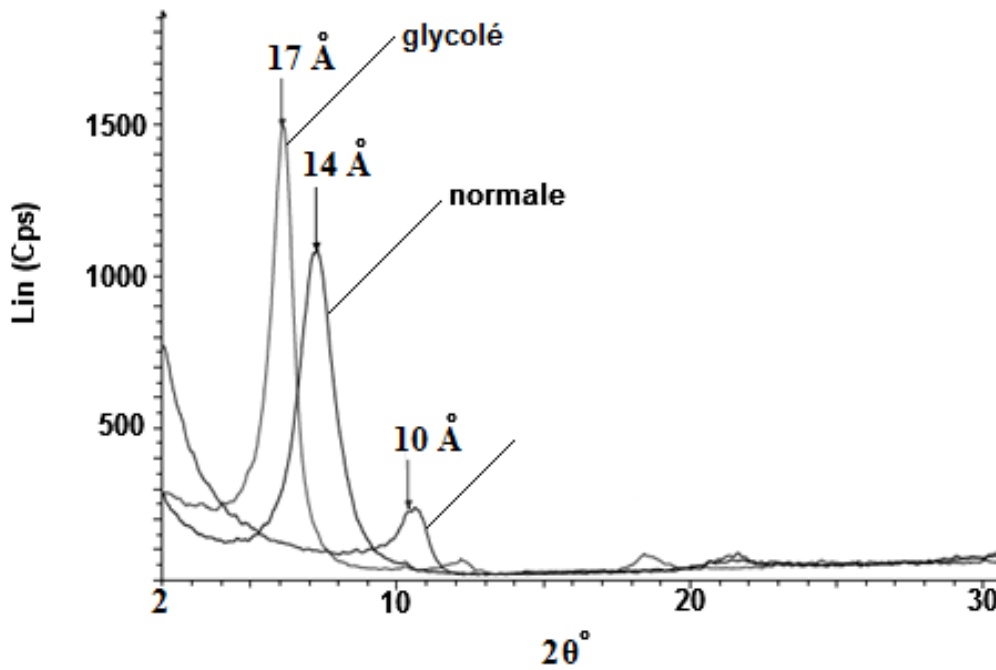


Figure 12 : DRX normale, glycol et chauffé à 500 °C d'une smectite (Caillère *et al.*, 1982b)

Tableau 2 : Etude par DRX des minéraux argileux les plus fréquents (Jouenne, 1984)

Equi-distances initiales	Après chauffage à 550°C		Traitement au glycérol		Traitement au KCl	
	Réaction	Diagnostic	Réaction	Diagnostic	Réaction	Diagnostic
7Å	Disparition des raies	Kaolinite	Inchangée	Kaolinite	Inchangée	Kaolinite
		Antigorite		Antigorite		Antigorite
10Å	Inchangée	Illite	Inchangée	Illite	Inchangée	Illite
		Mica		Mica		Mica
		Palygorskite		Palygorskite		Palygorskite
12Å	Inchangée	Sépiolite	Inchangée	Sépiolite	Inchangée	Sépiolite
	10Å	Smectites	17,5Å	Smectites	12,5Å	Smectites
14 Å	10Å	Smectites	17,5Å	Smectites	12,5Å	Smectites
	10Å	Vermiculite	17,5Å	Vermiculite	10,5Å	Vermiculite
	14Å	Chlorite gonflante	14Å	Chlorite gonflante	14Å	Chlorite gonflante

*Chapitre II :*

*Les colorants synthétiques*

**Chapitre II : Les colorants synthétiques**

## **II- 1. Introduction**

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

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

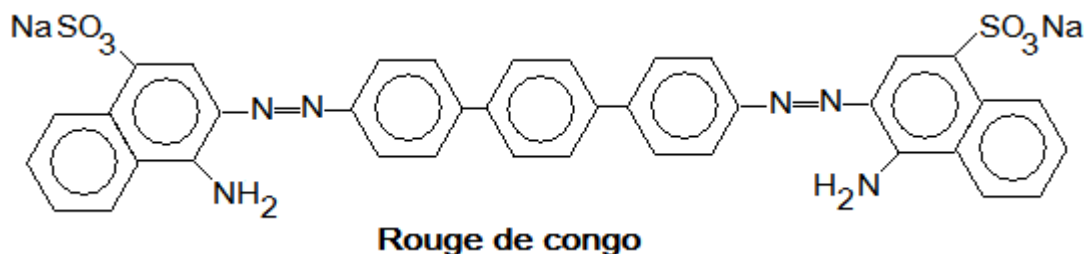
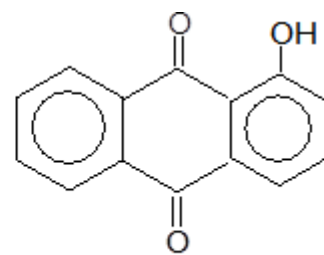
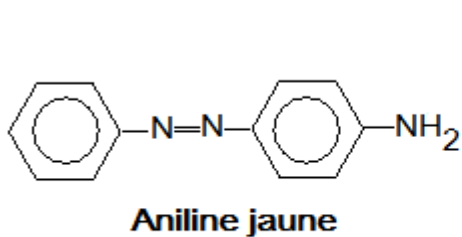
Aux fils des temps, les progrès considérables de la chimie donnent naissance à de nouveaux colorants synthétiques et l'on s'aperçut qu'ils résistaient aussi bien que les colorants naturels aux agressions du temps. Aujourd'hui, la quasi totalité des colorants et d'origine synthétique en raison de leur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

La coloration des substances résulte d'une absorption sélective de certaines radiations composant la lumière blanche. Cette absorption est due à la présence dans la molécule de colorant de groupements fonctionnels insaturés appelés chromophores, absorbant la lumière (Golka *et al.*, 2004). Comme exemple on peut citer:  $\text{—N=N—}$ ,  $\text{—NO}_2$ ,  $\text{—NO}$ . Un chromophore est insuffisant pour faire apparaître la coloration: il absorbe dans l'UV, mais il doit être conjugué avec d'autres groupements chromophores pour que la molécule soit colorée (Pagga and Taegar, 1994 ; Robinson *et al.*, 2002 ; Golka *et al.*, 2004 ; Errais, 2011).

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

Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes (Lefustec, 1979). Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques (Golka *et al.*, 2004).

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



## **II-2. Classification des colorants textiles**

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

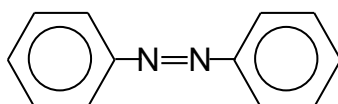
### **II- 2. 1. Classification chimique**

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

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

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

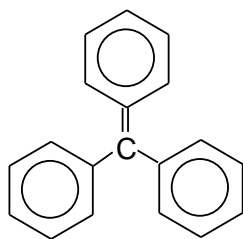
Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Ces composés organiques, cancérogènes (Golka *et al.* 2004), sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation (Robinson *et al.*, 2001 ; Errais, 2011).



#### **II- 2. 1. b. Les colorants triphénylméthanés**

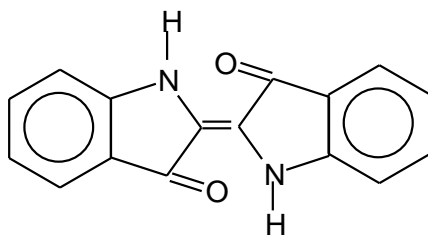
Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques ont une valeur commerciale certaine, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances (Robinson *et al.*, 2002). Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans

les industries du textile pour teindre la laine, la soie et le coton (Barka *et al.*, 2008). On les retrouve également dans le domaine médical comme agent antifongique chez les poissons et la volaille (Tahir *et al.* 2008).



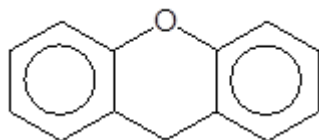
### II- 2. 1. c. Les colorants indigoïdes

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



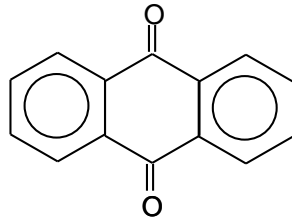
### II- 2. 1. d. Les colorants xanthènes

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



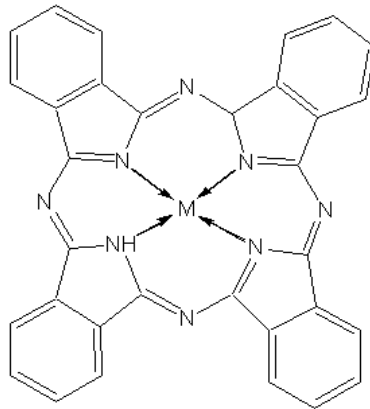
### II- 2. 1. e. Les colorants anthraquinoniques

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



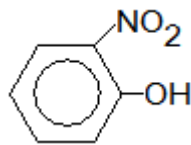
### II- 2. 1. f. Les phtalocyanines

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



### II- 2. 1. g. Les colorants nitrés et nitrosés

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



## II- 2. 2. Classification tinctoriale

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

### II- 2. 2. a. Les colorants acides ou anioniques

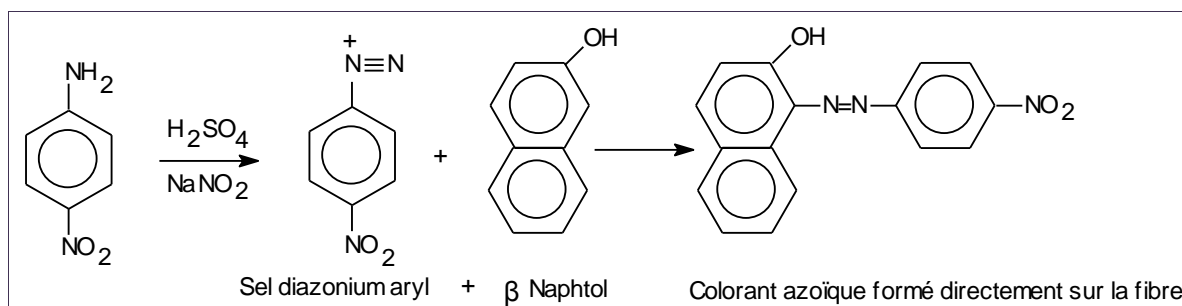
Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino ( $-NH_2$ ) des fibres textiles (Crini, 2006).

### II- 2. 2. b. Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes (Crini, 2006).

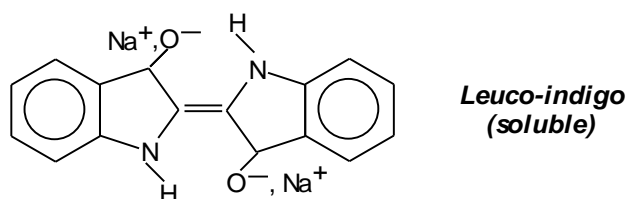
### II- 2. 2. c. Les colorants développés ou azoïques insolubles

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



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

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leuco-dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la ré-oxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou les tissus utilisés notamment pour la confection des blue-jeans (Mahalakshmi *et al.*, 2014).

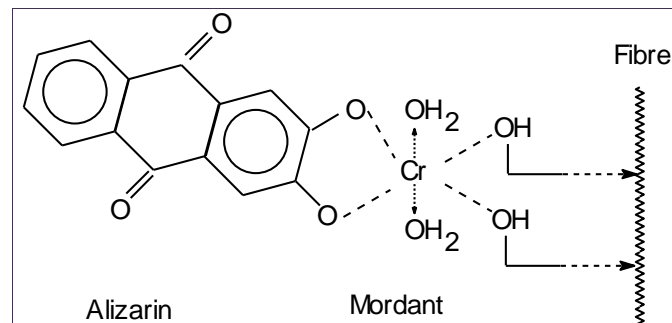


### II- 2. 2. e. Les colorants réactifs

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

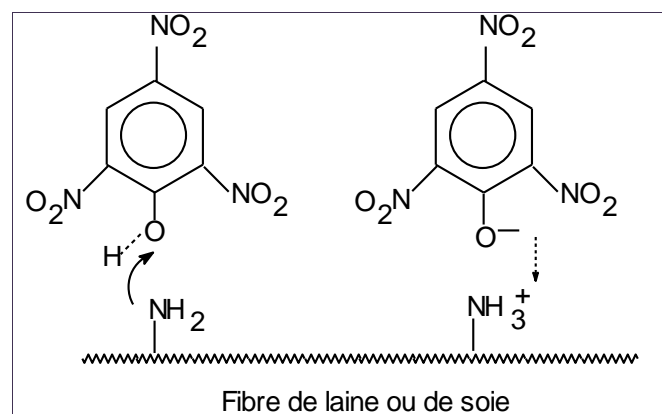
### II- 2. 2. f. Les colorants à mordants

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



### II- 2. 2. g. Les colorants directs

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



### II- 2. 2. h. Les colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer (Lefustec, 1979 ; Ben Mensour *et al.*, 2011 ).

### **II-3. Toxicité des colorants de synthèse**

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

#### **II- 3. 1. Les effets des colorants sur l'environnement**

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

#### **II- 3. 2. Les dangers évidents**

##### **II- 3. 2. a. Eutrophisation**

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes (Anliker *et al.*, 1987 ; Robinson *et al.*, 2002).

#### II- 3. 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 and Laboureur, 1983 et leuco-dérivé pour les triphénylméthanes selon Culp *et al.*, (2000).

#### 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).

## *PARTIE EXPERIMENTALE*

### *Chapitre III :*

### *Caractérisation de l'argile étudiée*

## Chapitre III : Caractérisation de l'argile étudiée

### III- 1. Nature et l'origine de l'échantillon argileux

L'argile brute utilisée au cours de notre étude a été prélevée en différents points du gisement dénommé M'Zila. Ce gisement est situé à environ 10 km à l'Est du village El Hchachta, une localité relevant de la commune d'Ain Tédélès, dans la wilaya de [Mostaganem](#) (Figure 13). Le gisement est exploité actuellement par l'entreprise "Bental" Alger, filiale de l'Entreprise nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles (ENOF).

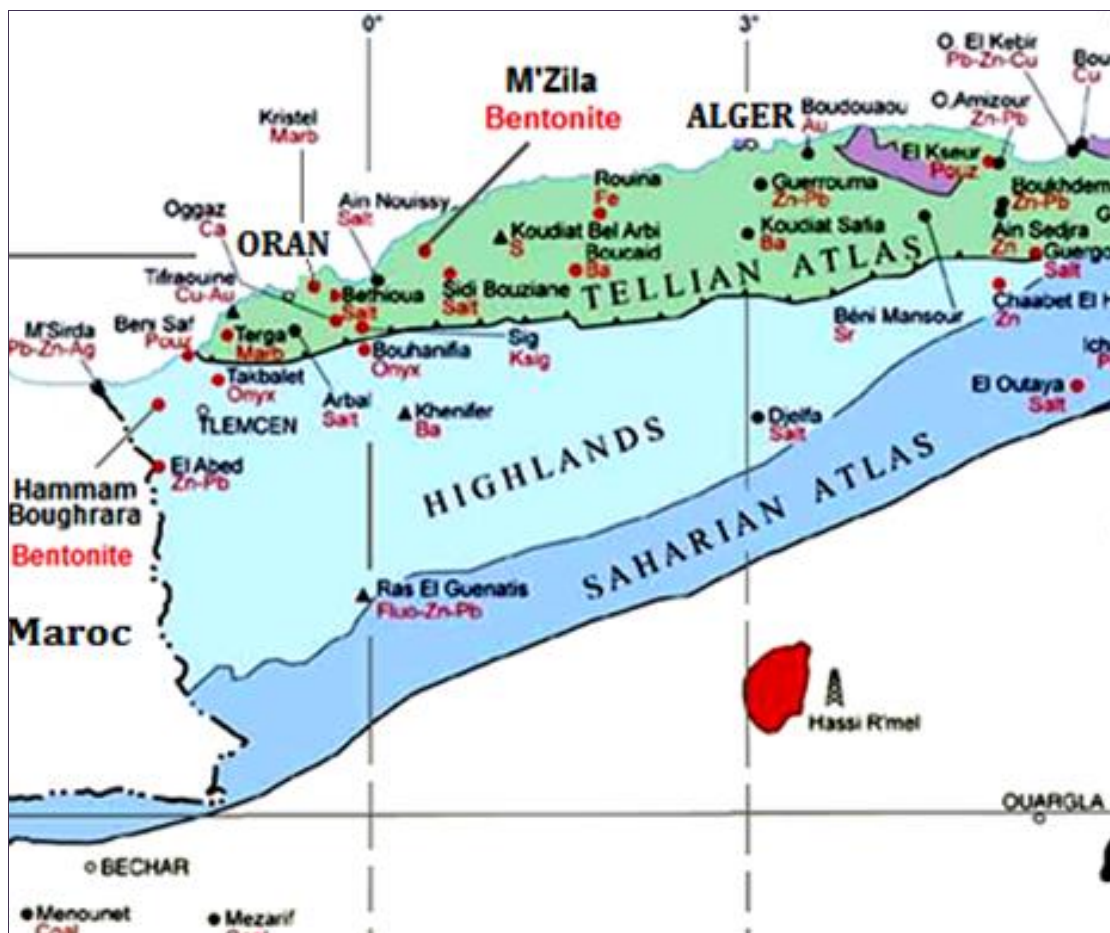


Figure 13 : Localisation des gisements de Hammam Boughrara et M'Zila

L'exploitation se fait à ciel ouvert, une unité de traitement et de valorisation permet d'obtenir un produit marchand, utilisé par l'ENAFOR pour la fabrication de boues de forages. L'échantillon argileux que nous avons utilisé, est extrait du gisement sous forme de blocs de diamètre supérieur à 1cm et inférieur à 15cm, il se présente en masse onctueuse, sa couleur est le vert de gris (Figure 14), non friable par temps sec et gonflante par temps humide. Après broyage et tamisage, L'échantillon est réduit en grains de diamètre inférieur ou égal à 0,1 mm.



Figure 14: L'échantillon argileux brut

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

Le matériau argileux utilisé, qui provient du milieu naturel, renferme de ce fait des associations avec des minéraux tels que les carbonates et les hydroxydes, qui constituent des revêtements couvrant les surfaces des particules argileuses (Decarreau ; 1990 ; Caillère *et al.*, 1982 ; Sayah, and Bakhti, 2010). Ces impuretés sont éliminées par lavage à l'acide relativement dilué. La majeure partie de l'argile se trouvant dans la fraction inférieure à 2  $\mu\text{m}$ .

#### **III- 2. 1. Lavage à l'acide chlorhydrique**

L'argile brute, de masse égale à 100 g, est d'abord délayée dans six litres d'eau distillée sous agitation pendant quatre heures puis, la suspension est passée sur le tamis de 50  $\mu\text{m}$ , puis on l'acidifie, par une solution d'HCl centinormale. La suspension obtenue est agitée pendant 4 h. Grâce à une série de lavage à l'eau distillée, on provoque la dispersion de l'argile qu'est alors mise à sédimenter. L'argile, en suspension dans l'eau, est ensuite récupérée sur une hauteur de 20 cm.

#### **III- 2. 2. Saturation par NaCl**

La suspension d'argile récupérée après lavage à l'acide chlorhydrique son pH est ajusté à la valeur 7 avec une solution décimormale de soude ensuite, est rendue sodique par agitation mécanique au sein d'une solution de NaCl 1N. Grâce à une série de lavage à l'eau distillée, on provoque la dispersion de l'argile qu'est alors mise à sédimenter. On effectue des prélèvements dans les éprouvettes hautes de deux litres, à des profondeurs et à des moments déterminés. Cette opération est répétée deux fois de suite afin de permettre d'accéder à un taux maximal d'échange cationique. L'argile sodique ainsi obtenue est lavée à l'eau distillée plusieurs fois, homogénéisée

par agitation mécanique puis séchée à 60 °C. Le solide obtenu est désigné par la suite par argile purifiée.

### III- 3. Caractérisation de l'argile purifiée

#### III- 3. 1. Caractérisation par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique d'étude de la structure des argiles. On fait appel à cette analyse, le plus souvent, pour déterminer la nature des argiles et pour avoir des renseignements sur le feuillet et sur l'espace interfeuillet (Bruand and Prost, 1986).

Dans cette étude, Les analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8- Advance (raie  $K\alpha$  du cuivre  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ , 40 kV, 20 mA).

La détermination de la famille des minéraux argileux a été obtenue grâce au déplacement de la raie principale correspondant à la diffraction sur le plan (001) et ce, sous l'action de traitements particuliers (Bruand and Prost, 1986 ; Ben Hadj-Amara et al., 1987).

Le diffractogramme RX de l'argile purifiée (Figure15) met en évidence une raie de diffraction correspondant à une distance interréticulaire de 12,53 Å, raie généralement attribuée à une chlorite gonflante, smectite ou vermiculite, Minéraux argileux ayant des distances interfoliaires proches. Il fait apparaître aussi les raies caractéristiques de l'illite (10,02, 4,47 et 3,34 Å), de la kaolinite (7,01 ; 3,79 ; 2,57 et 2,46 Å) et les raies caractéristiques de la calcite (3,02 ; 2,28 et 2,12 Å) et du quartz (3,34 Å) (Chevalier and Dejou, 1982).

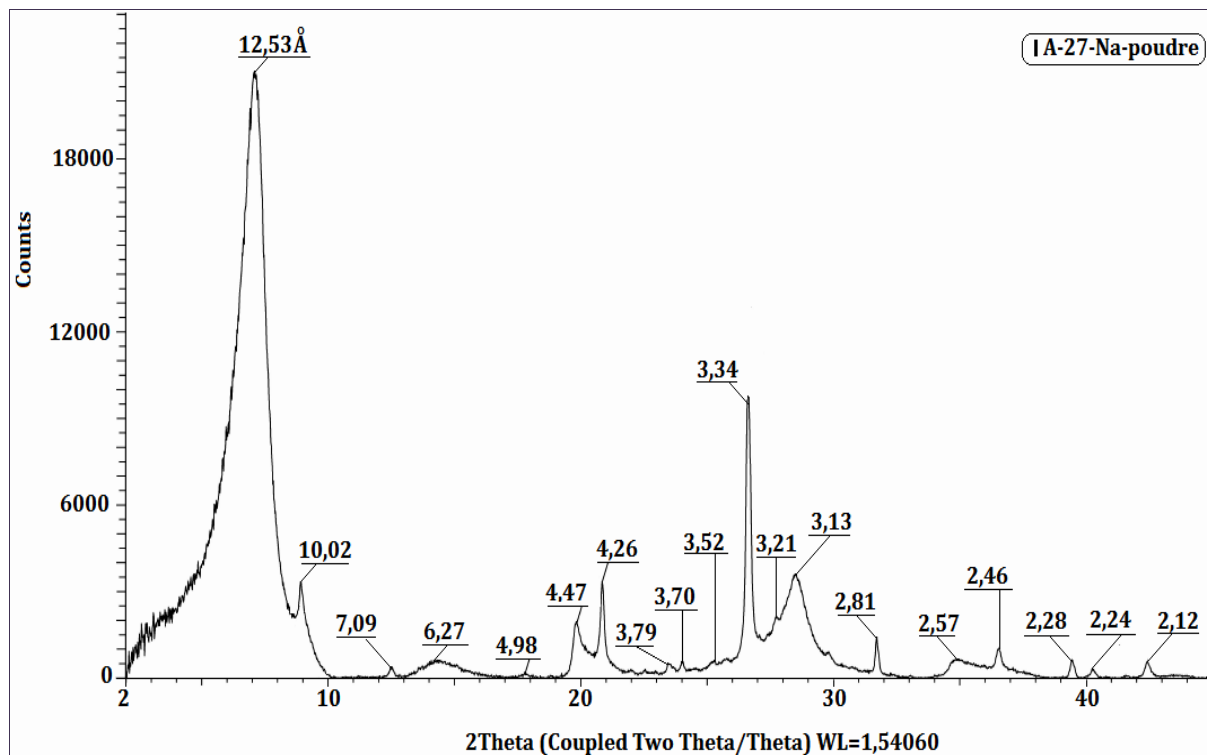


Figure 15 : DRX de l'argile purifiée

Cependant la saturation de l'argile par  $K^+$  et séchage à  $110\text{ °C}$  pendant 24 heures ramène la raie de base à  $12,20\text{ Å}$  (Figure 16). Il s'agit donc d'une smectite. La chlorite gonflante et la vermiculite donnent des raies à  $14$  et  $10,5\text{ Å}$  respectivement après ce test (Tableau 2).

L'argile B-Na est donc constituée de smectite et d'une faible quantité d'illite et de kaolinite.

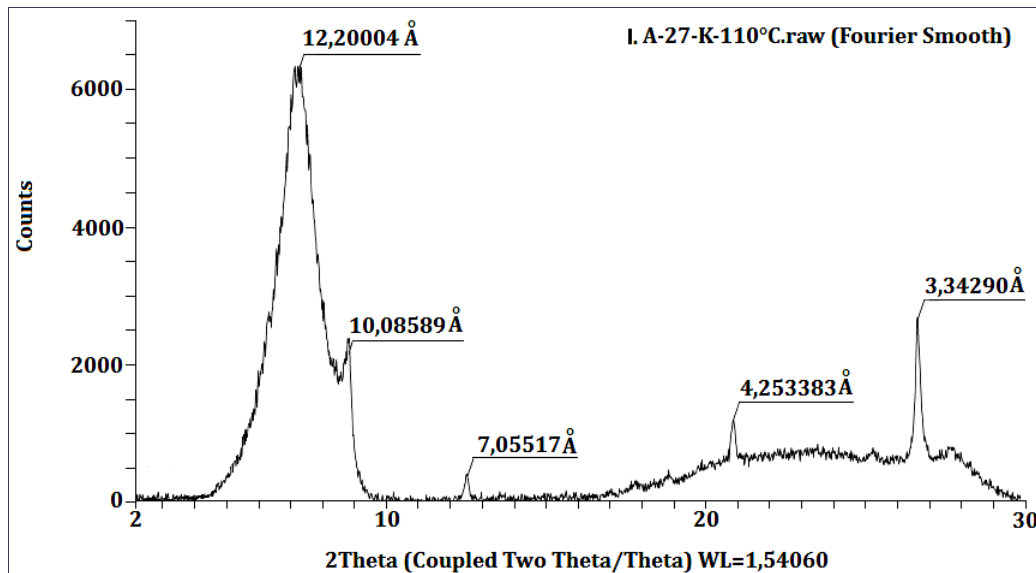


Figure 16 : DRX de l'argile purifiée saturée par  $K^+$  et chauffée à  $110\text{ °C}$

Test Hofman-Klemen (1950) et Greene-Kelly (1953) de réexpansion au glycérol (Chabane, 2016). La fermeture réversible des feuillets d'une smectite après saturation au  $Li^+$ , chauffage pendant 24 heures à  $300\text{ °C}$  et immersion dans le glycérol, indique que le minéral conserve ainsi son pouvoir de réexpansion. Cette caractéristique exclut son appartenance au groupe des montmorillonites dont l'équidistance réticulaire se réduit à  $10\text{ Å}$  à la suite de ce même traitement (Figures 17, 18 et 19).

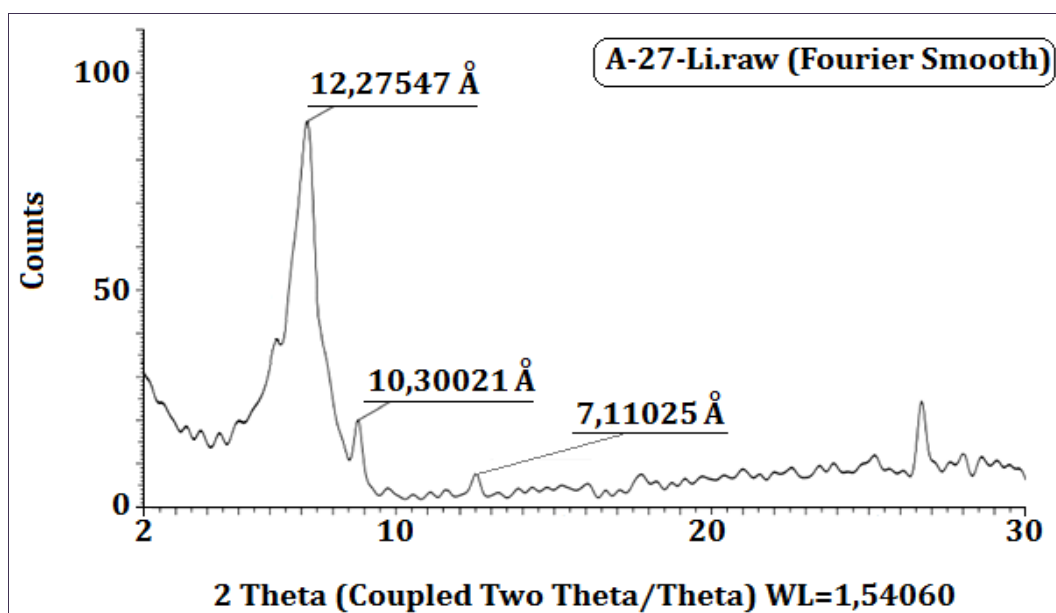


Figure 17 : DRX de l'argile purifiée saturée par  $Li^+$

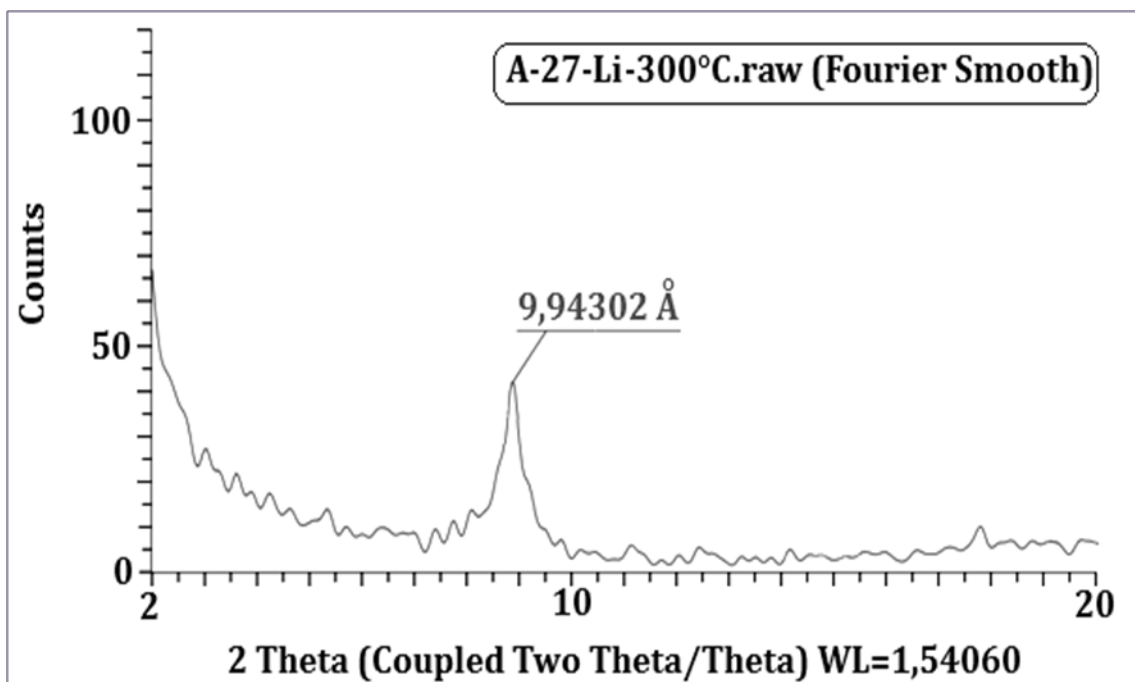


Figure 18 : DRX de l'argile purifiée saturée par  $\text{Li}^+$  et chauffée à 300 °C

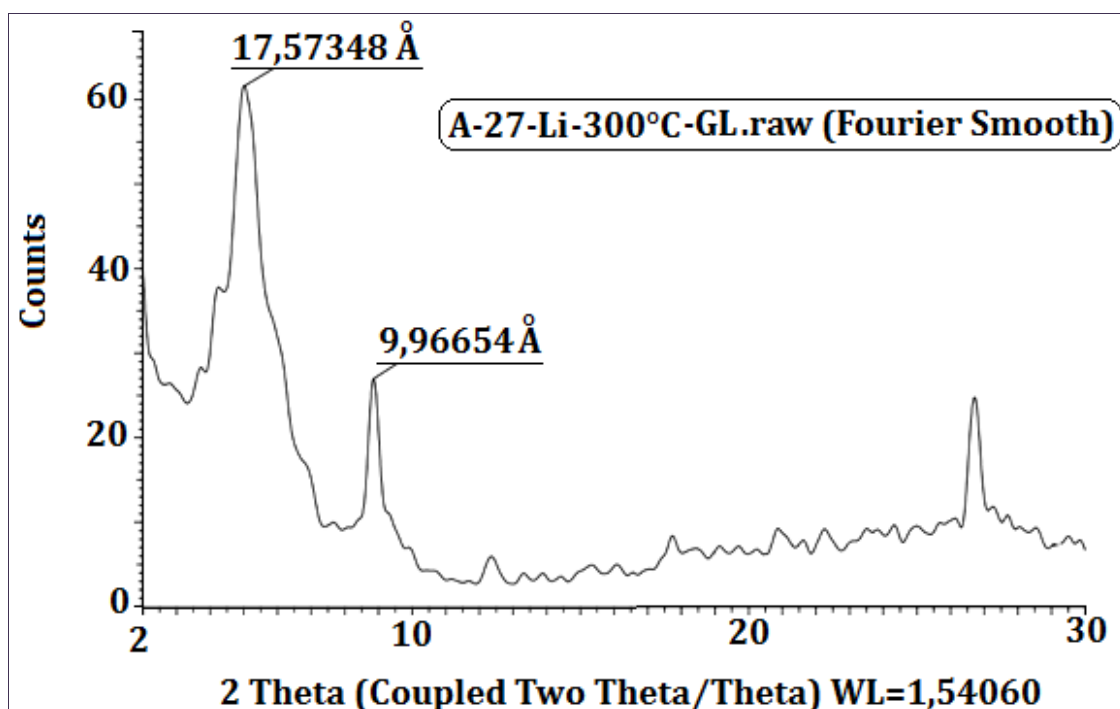


Figure 19 : DRX de l'argile purifiée saturée par  $\text{Li}^+$ , chauffée à 300 °C et immersion dans le glycérol

Ces analyses confirment que l'argile brute est un interstratifié smectite-illite à dominance smectite renfermant la kaolinite, la calcite et le quartz comme impuretés.

### III- 3. 2. Analyse par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge peut fournir des renseignements précieux sur les substitutions susceptibles d'exister dans notre matériaux argileux, les molécules d'eau absorbées et les groupements hydroxyles structuraux des minéraux argileux (Farmer, 1974 ; Khatem, 2008). Elle complète et supplée souvent l'analyse par diffraction des rayons X.

Les spectres I.R ont été obtenu dans le domaine 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  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 purifiée (Figure 20) conduits aux constatations suivantes :

- Les bandes vers  $3697 \text{ cm}^{-1}$  (OH-Al externes) et  $3623 \text{ cm}^{-1}$  (OH-Al internes), correspondent aux vibrations (stretching) des OH liés à l'aluminium de la couche octaédrique des argiles 1/1 (kaolinite) (Farmer, 1974 ; Besson *et al.*, 1987).

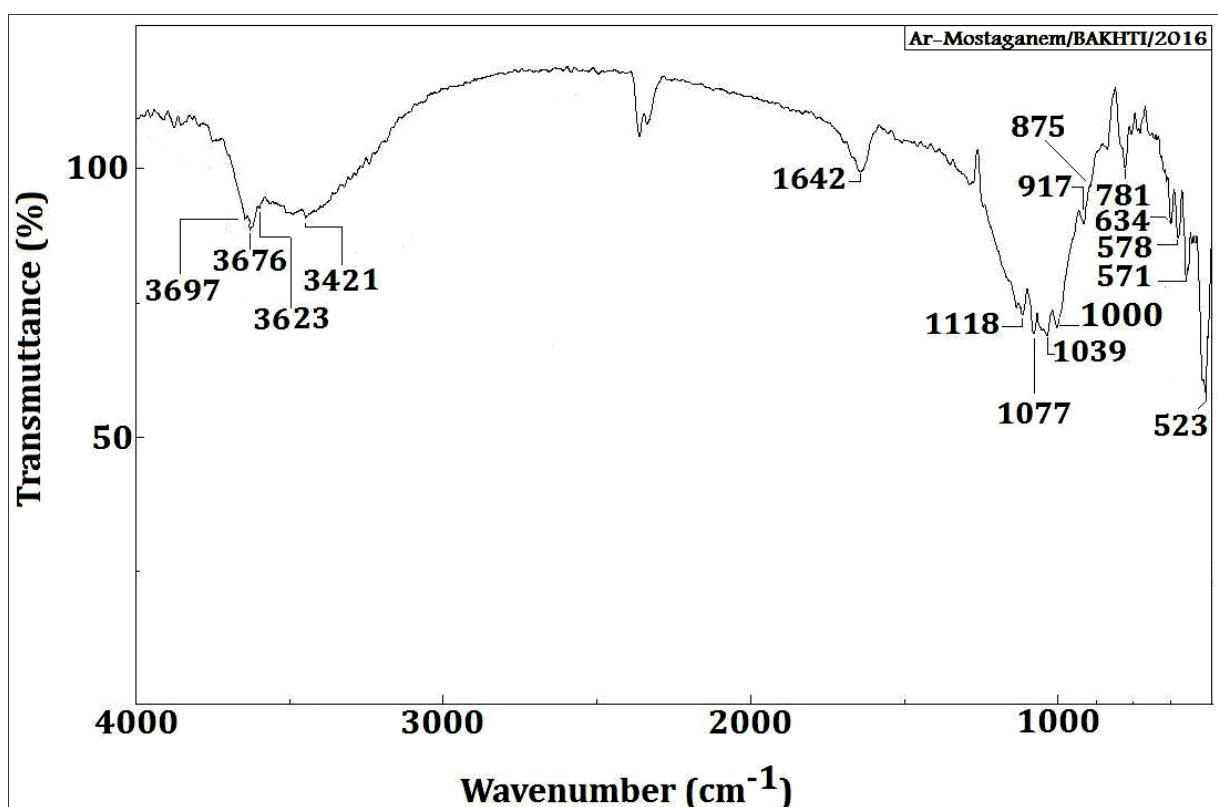


Figure 20 : Spectre infrarouge de l'argile purifiée

- Les bandes apparaissant autour de  $3676$ ,  $3421$ ,  $1642$  et  $875 \text{ cm}^{-1}$  ont révélé la présence d'argiles 2/1 (illite et de smectite) (Khatem, 2008).
- La bande à  $1642 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de déformation des molécules d'eau présente dans l'espace interfoliaire des smectites (Farmer, 1974 ; Ben Hadj-Amara *et al.*, 1987). Ce qui suppose un fort degré d'hydratation de l'échantillon.
- Une bande d'absorption intense située à  $1039 \text{ cm}^{-1}$ , qui caractérise les phyllosilicates (Farmer, 1974). correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O dans l'argile purifiée.

- Les vibrations entre 1000 et 400  $\text{cm}^{-1}$  concernent aux bandes d'élongation (stretching) et de déformation (bending) des liaisons Si-O, Si-O-Si, Si-O-Al, Al-O-Al, Al-OH, Al,Fe-OH, etc. dans la couche tétraédrique des phyllosilicates. A cette région s'ajoute un épaulement à 1000  $\text{cm}^{-1}$  et une bande à 781  $\text{cm}^{-1}$  dues à la vibration des liaisons Si-O-Al de la kaolinite. Puis une bande vers 917  $\text{cm}^{-1}$  marque les vibrations de déformation (bending) des liaisons OH-Al de smectites (Quantin et al., 1988).

### **III- 4. Détermination de la capacité d'échange cationique (c.e.c.)**

La capacité d'échange cationique d'une argile représente la taille du réservoir permettant de stocker de manière réversible certains éléments cationiques. Elle est liée à la nature d'argile. Il existe plusieurs méthodes normalisées de mesure de la c.e.c, mais la plus courante, mise en œuvre par Hang et Brindley, 1970 est la méthode au Bleu de méthylène. Cette méthode consiste à déplacer tous les cations sorbés sur les sites d'échanges de la c.e.c, par un cation unique, qui est le Bleu de méthylène. Ce dernier est dosé par spectrophotométrie.

L'expérience a été réalisée à la température ambiante en mettant en contact une masse fixe de 15 mg d'argile purifiée avec une solution aqueuse de Bleu de méthylène à 0,1 g/l de volume variable. Les volumes des suspensions obtenus sont ajustés à 50 ml par l'eau distillée. Les suspensions sont agitées durant deux heures après quoi, elles sont centrifugées. Dans le surnageant, on mesure la concentration résiduelle en Bleu de méthylène (B.M) par spectrométrie UV-VIS.

Le bleu de méthylène utilisé est un réactif Merck de qualité RP (99,5%). Nous avons tout d'abord, étudié son spectre visible à des longueurs d'onde compris entre 500 et 750 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 ( $\lambda_{\text{max}}$ ), elle est de l'ordre de 660 nm (Figure 21). Entre des valeurs de pH comprises entre 6 et 8, ce paramètre n'a pratiquement pas d'effet sur les valeurs de  $\lambda_{\text{max}}$  (Figure 22).

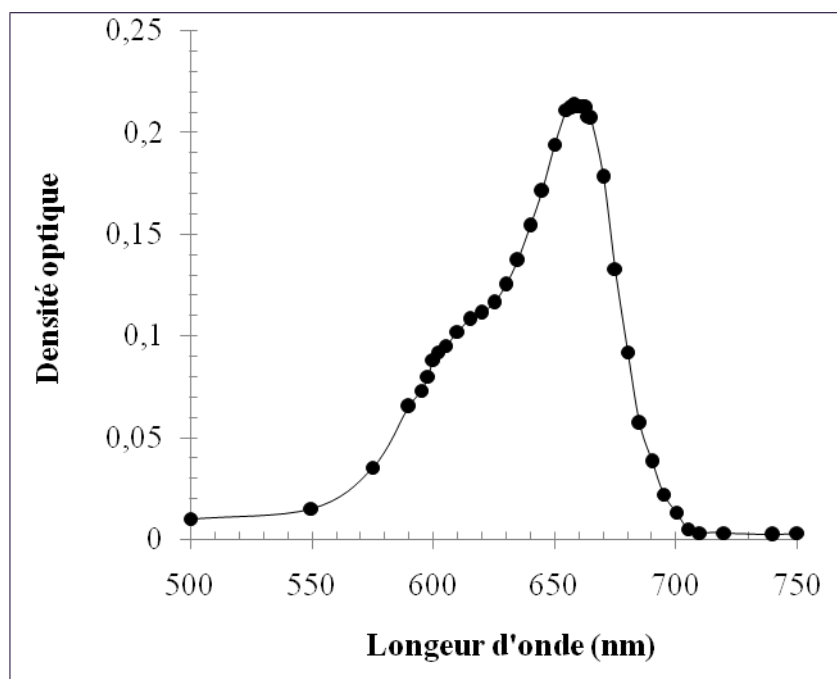


Figure 21 : Détermination de  $\lambda_{\max}$  du Bleu de méthylène

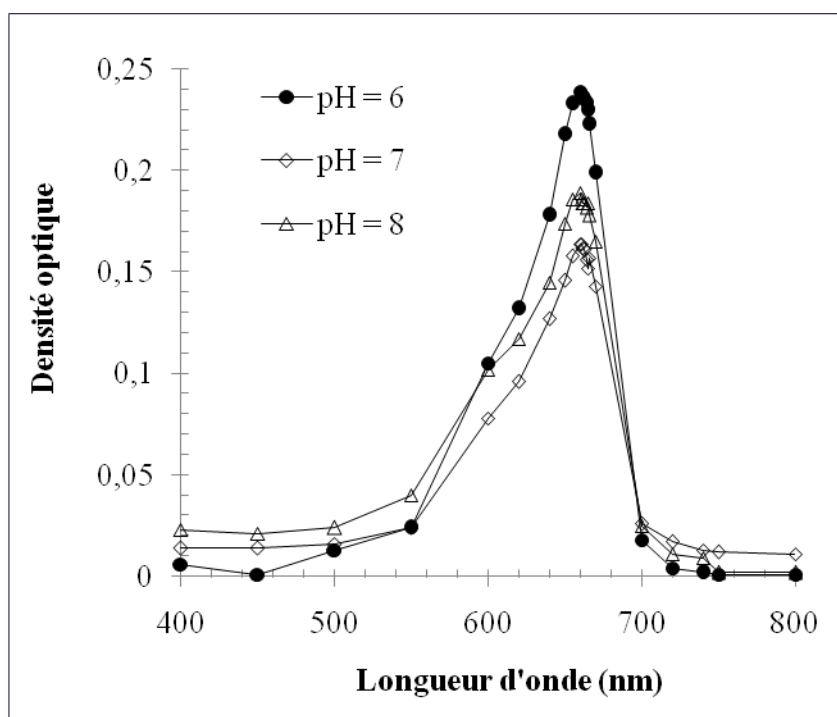


Figure 22 : Influence du pH sur  $\lambda_{\max}$

Sur la base de ce résultat, nous avons établi la courbe d'étalonnage (Figure 23) de B.M qui donne la densité optique ( $D.O.$ ) en fonction de la concentration ( $C$ ) en B.M dans un domaine compris entre 0 et 5  $\mu\text{mole/l}$ . l'équation de la courbe d'étalonnage est  $D.O.=0,0578X - 0,0044$  avec un coefficient de corrélation  $R = 0,999$ .

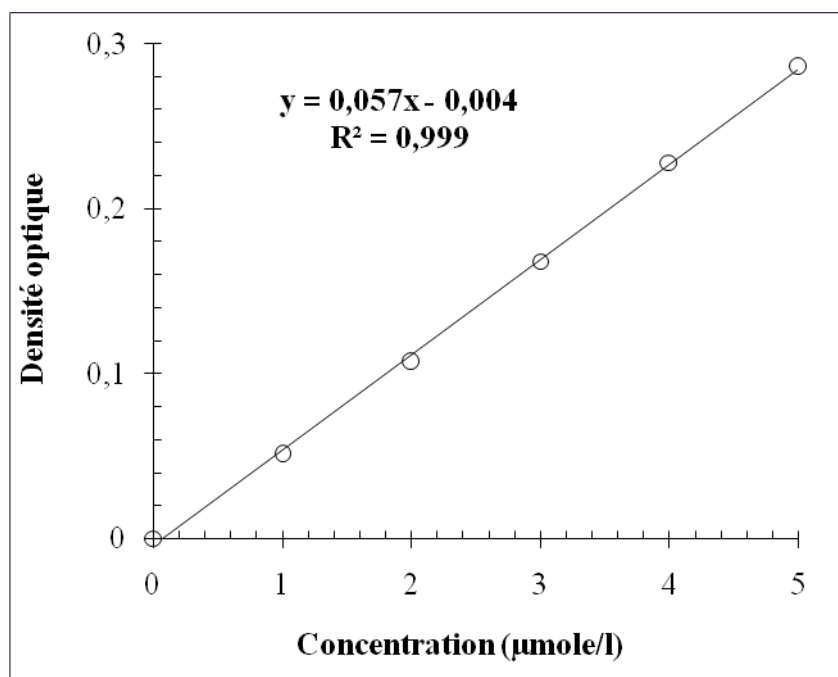


Figure 23 : Courbe d'étalonnage de B.M

Le tracé des quantités fixées de B.M par 100 g d'argile (méq/100g) en fonction des quantités ajoutées de B.M par 100 g d'argile (Figure 24) nous a permis de calculer la c.e.c. cette dernière correspond au point de floculation optimal (quantité maximale en B.M adsorbée) (Hang et Brindley, 1970).

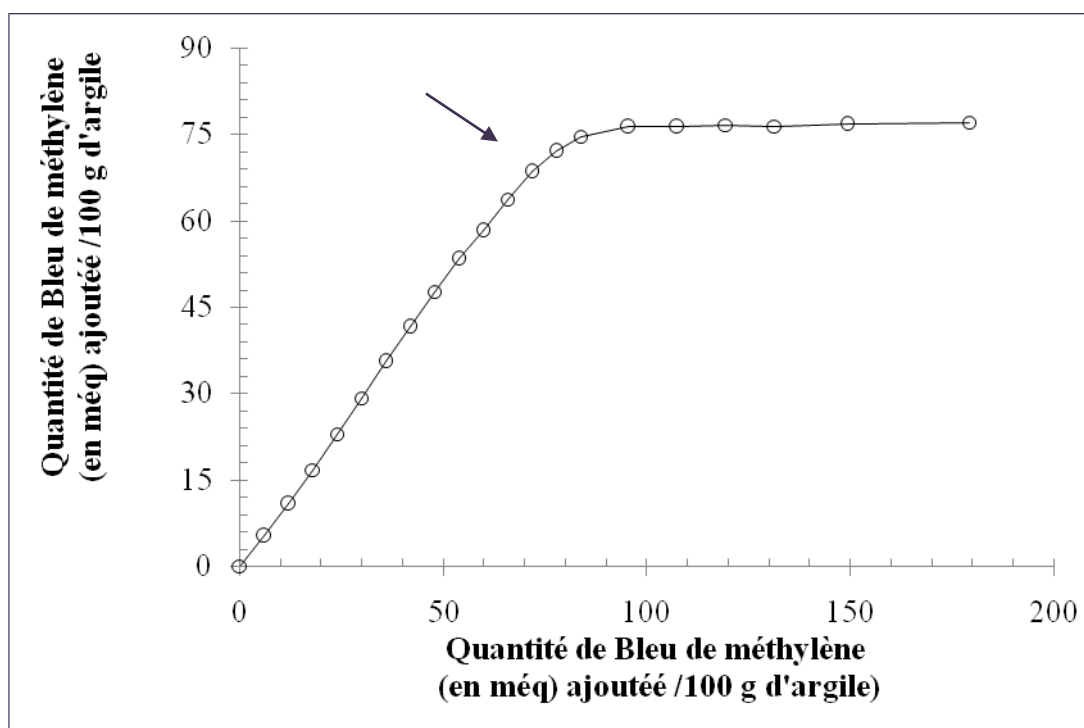


Figure 24 : Sorption de bleu de méthylène sur l'argile purifiée

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

$$\underline{\text{c. e. c. (argile purifiée) = 72 meq/100 g d'argile}}$$

Nous constatons que les deux valeurs de la capacité d'échange cationique de l'argile purifiée sont voisines, selon que nous utilisons la méthode au bleu de méthylène ou la méthode conductimétrique (c.e.c. = 70 meq/100g d'argile) (Chabane, 2016).

### **III- 5. Mesure de la surface spécifique**

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en  $\text{m}^2/\text{g}$ . Les méthodes utilisées pour déterminer la surface spécifique sont généralement basées sur l'adsorption des liquides polaires comme l'eau et les polyalcools (Hang and Brindley, 1970 ; Kahr and Madsen, 1995). Les colorants sont aussi employés pour ce but, par exemple le bleu de méthylène ou le p-nitrophénol (Decarreau, 1990 ; Kahr and Madsen, 1995). En effet, en mesurant les quantités fixées du B. M, on peut estimer quantitativement la surface externe et interne des matériaux adsorbant. La surface spécifique est calculée à partir du point de floculation optimum (*P.F.O.*). C'est le premier point sortant de la pente à  $45^\circ$  de la courbe représentant la quantité de B.M adsorbée en fonction de la quantité de B.M ajoutée pour 100 g d'argile (Figure 23). Hang et Brindley proposent la formule suivante pour calculer la surface spécifique (équation 1).

$$S_{sp} = Q_f \cdot A_m \cdot N, \quad (1)$$

où  $Q_f$ , est la quantité de B.M. fixée (meq/100g) quand la surface est totalement couverte ;  $A_m$ , est la surface occupée par une molécule de B.M prise égale à  $130 \text{ \AA}^2$  et  $N$ , est le nombre d'Avogadro. La valeur de la surface spécifique de l'argile B-Na, déduite de l'équation 1, est de l'ordre :

$$\underline{S_{sp} = 564 \text{ m}^2/\text{g}}$$

Cette valeur est de même ordre de grandeur que celles rencontrées dans la littérature pour des argiles interstratifiées smectite-illite à dominance smectite renfermant la kaolinite de différentes origines (Caillère *et al.*, 1982b).

## *Chapitre IV :*

# *Elimination du Bleu de méthylène par l'argile étudiée*

### **Chapitre IV : Elimination du Bleu de méthylène par l'argile étudiée**

Dans cette partie, nous nous sommes proposé d'étudier l'élimination de la couleur des solutions aqueuses de Bleu de méthylène par adsorption sur une argile issue du gisement de M'Zila (Mostaganem) 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 du colorant a été réalisée, à la température ambiante (20°C), sur des suspensions de 30 mg d'argile dans 50 ml de solution aqueuse de colorant à concentration initiale ( $C_0$ ) de (0,05 et 0,2 mmole/l). 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 initiales et les concentrations aux temps  $t$ . (Equation 2) :

$$Q_a = \frac{X}{m} \cdot V, \quad (2)$$

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 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 (Equation 3) :

$$\frac{dQ}{dt} = K_1(Q_e - Q_a), \quad (3)$$

Après intégration de l'équation 1 entre les instantes  $t = 0$  et  $t = t$  on obtient (équation 4)

$$\text{Log}(Q_e - Q_a) = \log Q_e - \frac{K_1}{2,303} t, \quad (4)$$

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 de second ordre**

Ce modèle peut exprime par une équation de la forme (Equation 5) :

$$\frac{dQ}{dt} = K_2(Q_{e2} - Q_a)^2 \quad (5)$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne (équation 6) :

$$t/Q_a = 1/(K_2 Q_{e2}^2) + 1/Q_{e2} t, \quad (6)$$

où,  $Q_{e2}$  et  $Q_a$  représentent les quantités adsorbées du soluté par unité de masse de l'adsorbant (mmole/g) respectivement à l'équilibre et au temps  $t$ ;  $K_2$  (g/mmole \* 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 3 à 9 sur des suspensions de 10 mg de solide dans 50 ml de solution de colorant à 0,2 mmole/l dont le pH est ajusté à la valeur désirée par des solutions décimales d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde de sodium. Les suspensions sont agitées 1 heures puis, elles sont centrifugées. Dans le surnageant 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 0,2 mmole/l ont été mis en contact avec des masses de l'adsorbant comprises entre 10 et 40 mg sous agitation durant 1 heures.

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

Les isothermes d'adsorption ont été établies, à la température ambiante, en utilisant des suspensions de 15 mg de l'adsorbant (argile purifiée), dans 50 ml de solution à teneur croissante en Bleu de méthylène (0 à 0,3 mmole/l). Les suspensions obtenues sont agitées pendant 1 heures, puis centrifugées. Dans le 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 (Bakhti *et al.*, 2001), 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 de faibles entre le soluté et la surface de l'adsorbant (Chevalier *et al.*, 1994). L'équation se présente sous la forme (Equation 7)

$$Q_a = K.C_e^{1/n}, \quad (7)$$

où,  $C_e$ : 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.

La linéarisation de l'équation 8 conduit à la relation suivante :

$$\log(Q_a) = \log(K) + 1/n \log(C_e) \quad (8)$$

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

#### 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 ;
- et l'énergie d'adsorption de tous les sites est indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins.

Ce modèle est traduit par l'équation 9 (Bakhti *et al.*, 2001) :

$$Q_a = Q_o * b * C_e / (1 + b * C_e), \quad (9)$$

où,  $Q_o$  : 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 (Equation 10) :

$$C_e/Q_a = (1/Q_o b) + (C_e/Q_o) \quad (10)$$

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

#### IV- 5. Influence des ions compétiteurs sur l'élimination du colorant

Les isothermes d'adsorption, en présence des cations de sodium et des anions chlorures ont été établies, à la température ambiante, en utilisant des suspensions de 15 mg de solide dans 50 mL de solutions à teneurs croissantes en Bleu de méthylène (0 à 0,3 mmole/l). Cette compétition des ions a été choisie avec des ions fréquemment rencontrés dans les eaux usées de l'industrie textile.

#### IV- 6. Matériaux utilisés

##### IV- 6. 1. L'adsorbant

L'adsorbant utilisé est un échantillon argileux naturel purifié du gisement dénommé M'Zila (Mostaganem).

##### IV- 6. 2. Le colorant

Le bleu de méthylène : est un réactif organique, commercialisé par Merck, groupe international intervenant dans les secteurs des médicaments et des produits chimiques, de masse moléculaire égale à 355,87 g/mole et sa solubilité dans l'eau est de l'ordre 50 g/l à 20°C. Le Bleu de méthylène figure parmi les colorants les plus présents dans les rejets et présentant de sérieux problèmes de pollution en raison de la présence dans sa molécule de noyaux aromatiques (Bagane and Guiza, 2000).

#### IV- 7. Etude de l'élimination du Bleu de méthylène

##### IV- 7. 1. Cinétique

L'examen des résultats des expériences relatives à l'effet du temps de contact sur la sorption de Bleu de méthylène sur l'argile purifiée mettent tout d'abord en évidence la rapidité du phénomène (Figure 25).

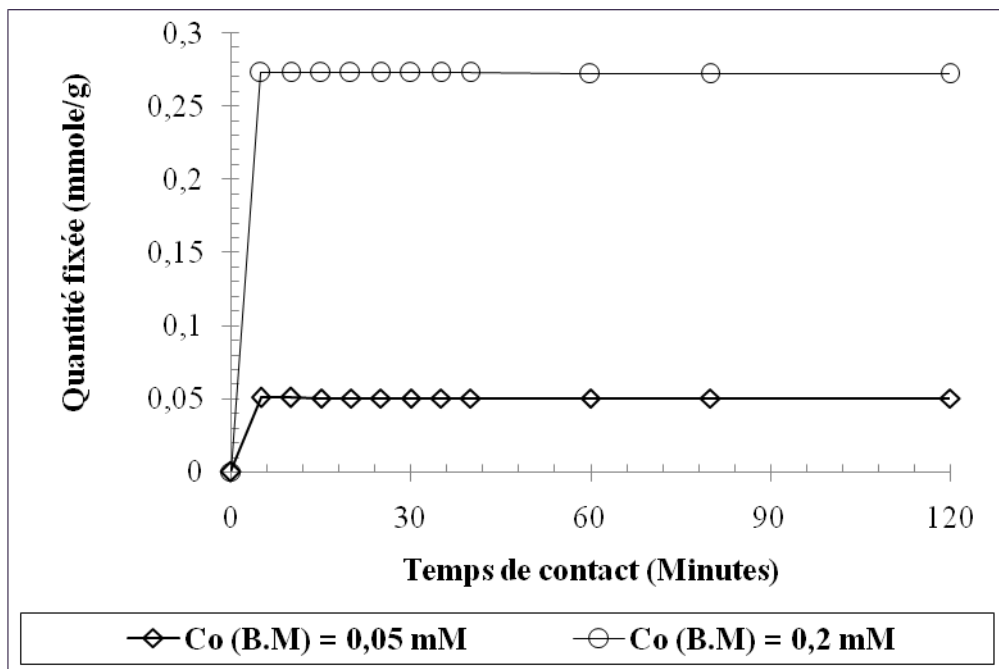


Figure 25 : Cinétique de rétention du colorant Bleu de méthylène

En effet, l'équilibre est atteint au bout de 10 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. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par d'autres auteurs (Bagane and Guiza, 2000). 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.

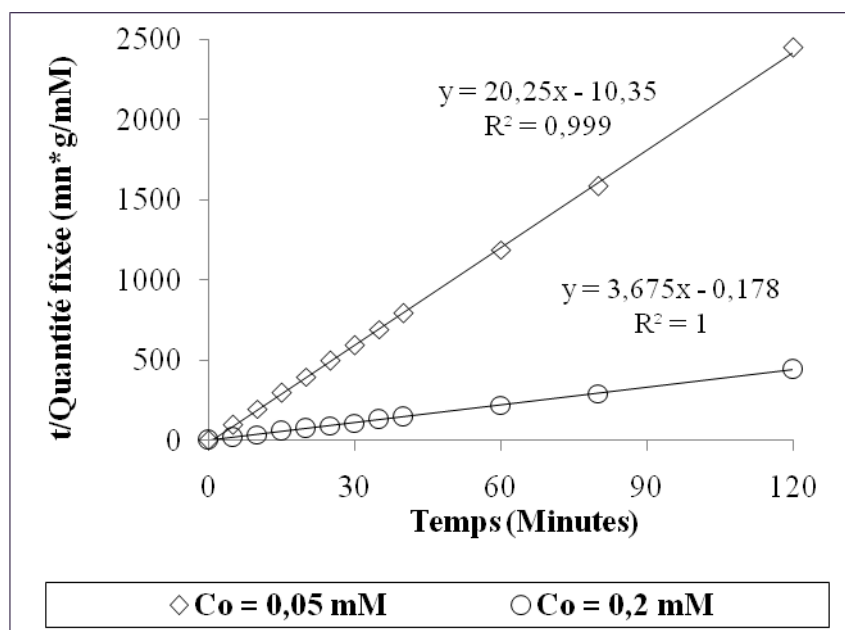


Figure 26 : Courbes pour les constantes de vitesse de sorption du colorant

L'exploitation des résultats trouvés nous permet de conclure que le modèle cinétique du deuxième ordre (Equation 6) est applicable dans ce cas. En effet, Les tracés de ( $t/Quantité\ fixée$ ) en fonction du temps  $t$  sont des droites (Figure 26), de pente  $1/Que_2$  et d'ordonnée à l'origine  $1/K_2(Qe_2)^2$ , avec des coefficients de détermination proches de 1.

#### IV- 7. 2. Influence du pH

Les résultats de l'étude de l'influence du pH sur la sorption du colorant sont regroupés sur la figure 26. Après l'examen des courbes de l'influence de pH dans la gamme pH 4 à pH 9, nous constatons que le pH n'a pas un effet notable sur les quantités éliminées du colorant. En effet, la quantité du B.M reste constante dans l'intervalle des pH étudiée (Figure 27).

De tels effets ont été rapportés par plusieurs auteurs pour la sorption de ce colorant sur d'autres matériaux argileux (Bagane and Guiza, 2000) et interprétés communément par le fait que dans la gamme des valeurs de pH de 3 à 8, le Bleu de méthylène se présente dans la solution sous sa forme cationique et par conséquent, son effet compétitif vis-à-vis des sites de sorption est plus prononcé.

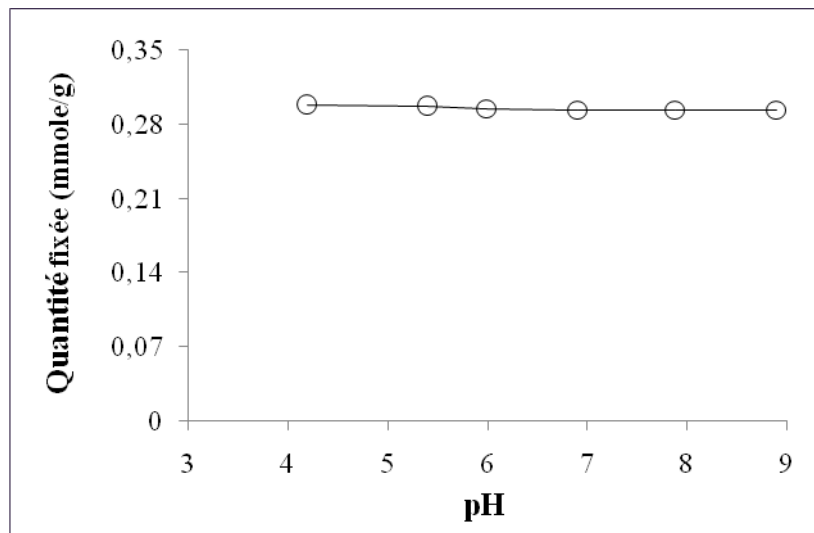


Figure 27 : Effet du pH sur la sorption du colorant

#### IV- 7. 3. Influence du rapport solide/solution

La figure 28 montre l'effet du rapport solide/solution sur la sorption du colorant sur l'argile purifiée. Elle montre que la sorption du colorant est affectée par une variation de la masse du sorbant. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par d'autres auteurs (Bhattacharyya *et al.*, 2014). 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.

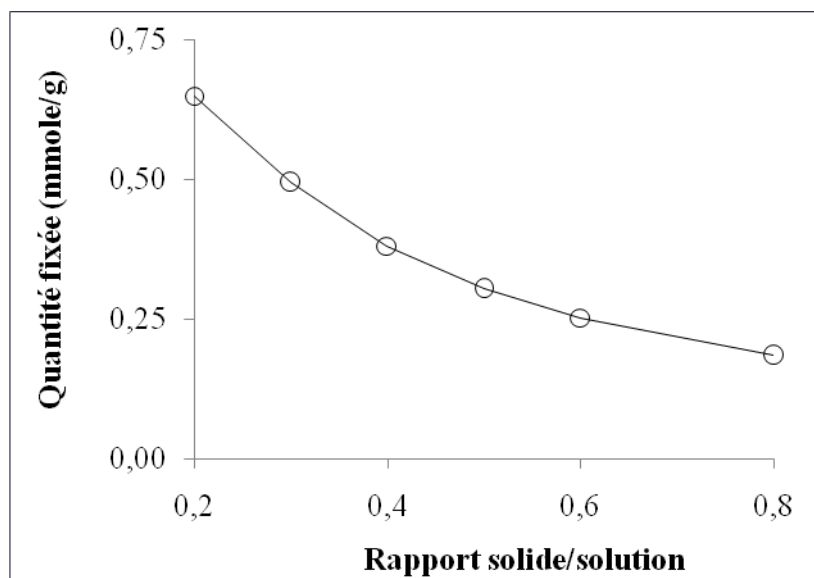


Figure 28 : Effet du rapport solide/solution sur la sorption du colorant

#### IV- 7. 4. Isotherme de sorption du colorant

Les isothermes de fixation du Bleu de méthylène sur l'argile purifiée en présence ou non du chlorure de sodium sont portées sur la figure 29. A partir des résultats expérimentaux obtenus, on note que la sorption augmente avec la concentration initiale du colorant sur l'argile testée dans les

deux cas. Nous constatons aussi, qu'il n'y a que peu d'influence des ions chlorure et de sodium sur la sorption du colorant par le matériau argileux.

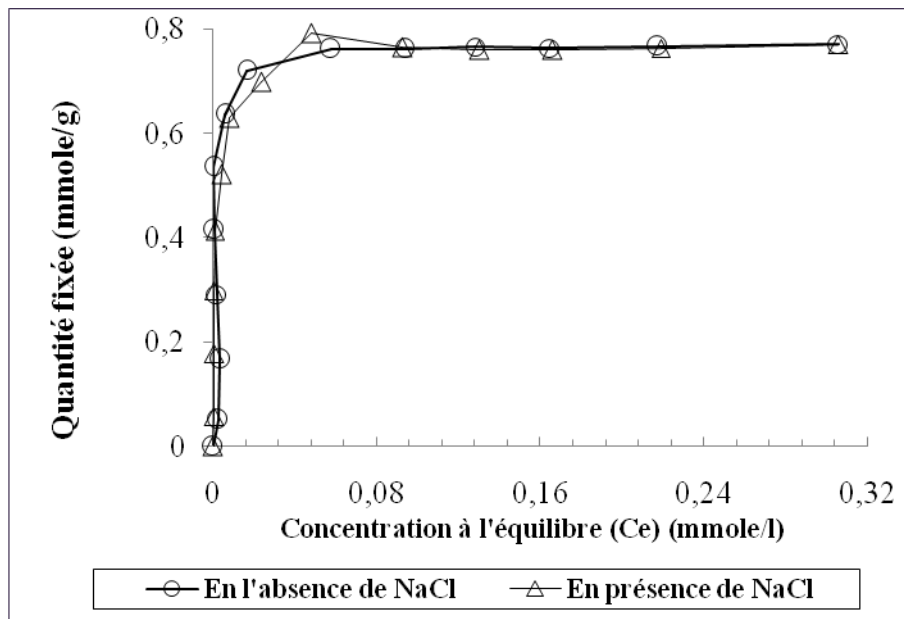


Figure 29 : Isotherme de sorption du Bleu de méthylène sur l'argile purifiée

L'examen des résultats présentés à la figure 30 indique que le modèle de Langmuir, convient pour décrire la sorption du colorant.

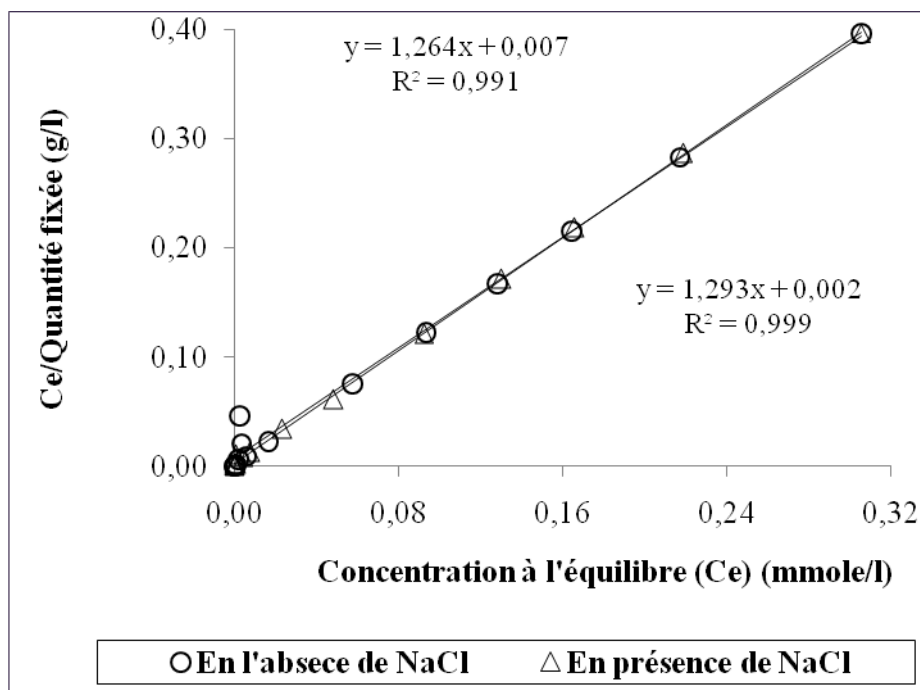


Figure 30 : Transformées linéaires de l'isotherme de Langmuir pour la sorption du colorant

La comparaison des diffractogrammes des RX de l'argile purifiée (Figure 15) et de l'argile purifiée traitée par le colorant (Figure 31), révèle que la distance réticulaire  $d_{001}$  qui était initialement de 12,5 Å (Figure 15) croît jusqu'à 14,16 Å après fixation du bleu de méthylène par l'argile. Ceci

suggère que l'intercalation du colorant dans l'espace interfoliaire a bien eu lieu. L'apparition de nouvelles bandes d'absorption sur le spectre I.R de l'argile purifiée après traitement par le colorant, situées aux environs de 675, 840, 1350 et 1385  $\text{cm}^{-1}$  et qui caractérisent le colorant (Figure 32), confirme que la fixation du colorant à la surface des particules de l'argile purifiée ; et la bande de vibration située à 3441  $\text{cm}^{-1}$  et attribuée aux vibrations de valence des molécules d'eau intercalées et adsorbées, est sensiblement élargie. Ceci pourrait être due à la présence du colorant dans l'espace interfoliaire, ce dernier est soumis à de fortes interactions avec les groupements OH des molécules d'eau et par conséquent le milieu devient fortement désordonné (Khatem, 2009).

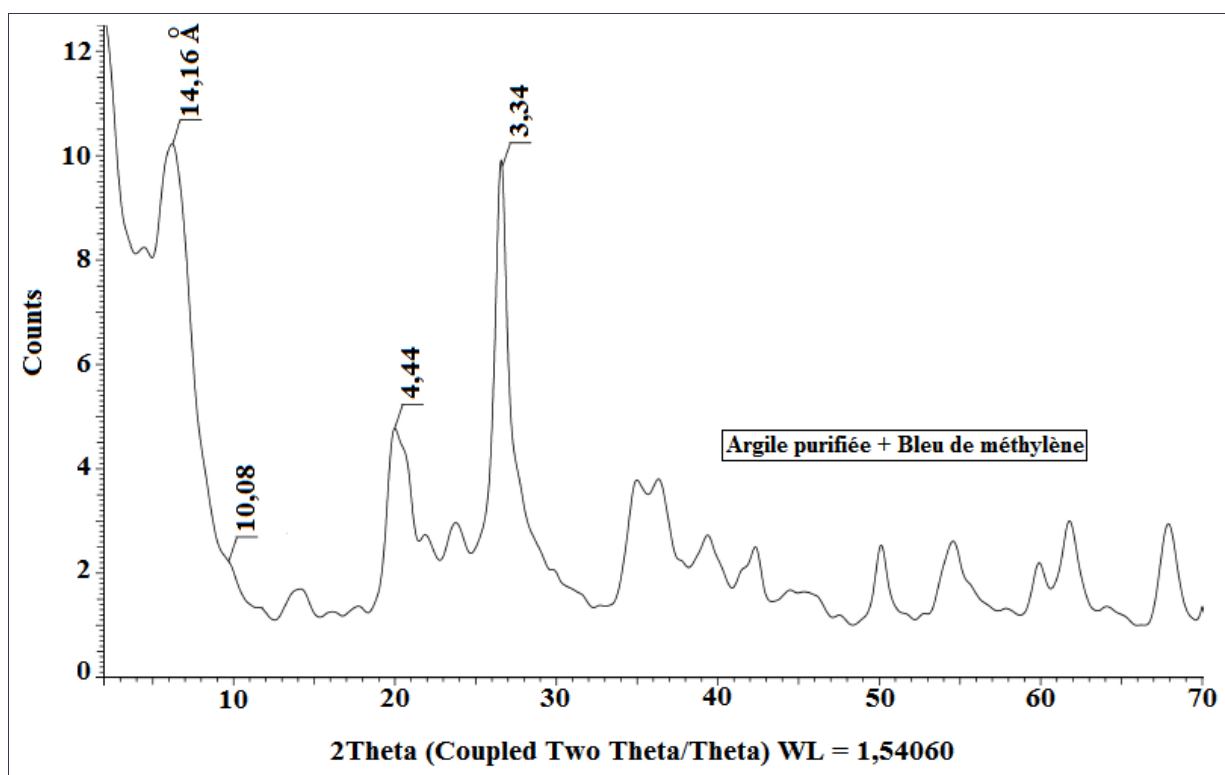


Figure 31 : DRX de l'argile purifiée après traitement avec la Bleu de méthylène

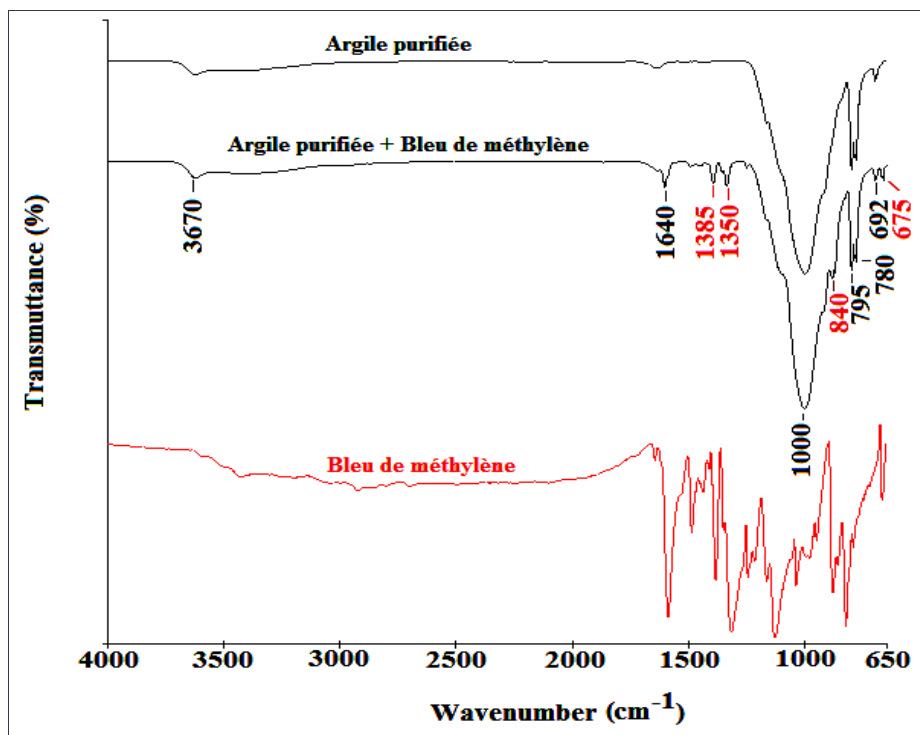


Figure 32 : Spectres IR de l'argile purifiée après traitement avec la Bleu de méthylène

## Conclusion

Cette présente étude a pour objectif d'étudier les interactions entre une argile de gisement, très disponible et faiblement exploitée, et un polluant toxique susceptible d'être présents dans l'environnement pour une meilleure compréhension du mouvement de ce dernier dans le sol d'une part et d'autre part, de valoriser cette matière première du sol Algérien dans le domaine de piégeage des substances polluantes.

L'argile naturelle utilisée est extraite du gisement de M'Zila (Mostaganem). Elle est purifiée par sédimentation ensuite homoionisée par le sodium. Elle est caractérisée par de nombreuses analyses physico-chimiques. Les résultats obtenus ont montré que ce matériau argileux est constitué d'un interstratifié smectite-illite à dominance smectite renfermant la kaolinite, la calcite et le quartz comme impuretés. Sa capacité d'échange cationique est de l'ordre de 72 meq/100g et sa surface spécifique est égale à 564 m<sup>2</sup>/g.

Le polluant testé est le Bleu de méthylène. Cette substance colorante figure parmi les colorants de synthèse les plus présents dans les rejets et présentant de sérieux problèmes de pollution en raison de la présence dans sa molécule de noyaux aromatiques

L'étude des phénomènes qui régissent l'interaction de l'argile purifiée avec le Bleu de méthylène a révélé que :

- ✓ La cinétique de fixation de ce réactif sur l'argile sodique est rapide et suit une expression de vitesse de deuxième ordre ;
  - ✓ La variation du pH des suspensions n'a pas d'effet significatif sur le pouvoir de rétention de ce colorant ;
  - ✓ La sorption est affectée par une variation du rapport masse de l'adsorbant/ volume de la solution. Nous avons observé qu'une diminution du rapport R de 1,0 à 0,2 g/l entraîne une augmentation de la quantité fixées ;
  - ✓ Les résultats de l'application des modèles de Freundlich et de Langmuir à l'ensemble des points expérimentaux indiquent que le processus de fixation de ce colorant sur l'argile semble bien corrélé avec le modèle de Langmuir.
  - ✓ Que l'argile testée pourrait constituer d'intéressant support pour le piégeage de Bleu de méthylène. En effet, le traitement de solutions contenant de 50 à 300 µmole/l a donné des résultats prometteurs. La capacité de sorption de l'argile testée est d'environ 75 meq/100 g.
- Enfin, cette étude va constituer une source importante d'informations sur l'utilisation de l'argile de M'Zila dans le domaine de piégeage de polluants organiques.

#### **Références bibliographiques**

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

- 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. 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**, 1631-1644.
- Auboiroux, M., Baillif, P., Touray, J. C., Bergaya, F. 1996, Fixation of Zn<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> by a Ca-montmorillonite, *Applied Clay Science*, **11**, 117 - 126.
- Azouz, A. 1994, Physico-chimie des tamis moléculaires, *Edition O. P. U.*, Alger.
- Bagane M., Guiza S. (2000), Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption. *Annales de Chimie Science des Matériaux*, **25(8)**, 615-625.
- Bakhti, A., Derriche, Z., Iddou A., Larid, M. 2001, A study of the factors controlling the adsorption of Cr (III) on modified montmorillonites, *European Journal of Soil Sciences*, **52**, 683-692.
- Barka, N., Assabbane, A., Nounah, A., Aït ichou, Y. 2008, Adsorption of Disperse Blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxyapatite. *J. Hazard. Mater.* **152**, 1054-1059.
- Ben Hadj-Amara, A., Besson, G., Tchoubar C. 1987, Caractéristiques Structurales d'une smectite dioctaédrique en fonction de l'ordre-désordre dans la distribution des charges électriques, *Clay Mineral*, **22** (1987) 305-318.
- Ben Mansour, H., Boughzala, O., Dridi D., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., Mosrati, R. 2011, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Journal of Water Science*, **24**, 209-238.
- Besson, G., Drits, V. A., Daynayak, L. G., Smoliar B. B. 1987, Analysis of cation distribution in dioctahedral micaceous minerals of the basis IR spectroscopy data, *Clay Minerals*, **22**, 465-478.
- Bhattacharyya, K.G., SenGupta, S., Sarma, G.K. 2014, Interactions of the dye, Rhodamine B with kaolinite and montmorillonite in water. *Appl. Clay Sci.* **99**, 7-17.
- Bouras, O. 2003, Thèse de doctorat, Ecole Doctorale Sciences Technologie et Santé, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Limoge.
- Brown, D., Laboureur, P. 1983. The Aerobic Biodegradability of Primary Aromatic Amines. *Chemosphere*, **12**, 405-414.
- Bruand A., Prost R., 1986. Apport des méthodes d'enrichissement sélectives et des spectrométries à l'identification des constituants minéraux d'un échantillon de sol. *Agronomie*, **6**, 717-726.
- Caillère, S., Hénin S., Rautureau, M. 1982a, Minéralogie des argiles: I. Structure et propriétés physico-chimiques, *Editions INRA et Masson*, Paris, France.
- Caillère, S., Hénin S., Rautureau, M. 1982b, Minéralogie des argiles: II. Classification et nomenclature, *Editions INRA et Masson*, Paris, France.
- Chabane, H. 2016, Valorisation d'une argile provenant du gisement de M'Zila (Mostaganem) dans le domaine de la dépollution des effluents de l'industrie textile. Mémoire de Master, U. de Mostaganem.
- Chevalier, S., Franck, R., Suquet H., Lambert, J. F., Barthomeuf, D. 1994, Al-pillared saponites. IR studies. *Journal of Chemistry Society Faraday Trans*, **90**, 667-674.
- Chevalier, Y., Dejou, J. 1982. Etude d'une smectite magnésienne de transition, à caractéristiques di et tri-octaédriques et dérivée de l'évolution superficielle d'une trachydolerite de Provence. *Clay Minerals*, **17**, 349-357.
- Chiu, Y. C., Huang, L. N., Uang, C. M., Huang, J. F. 1990, Determination of cation exchange capacity of clay minerals by potentiometric titration using divalent cation electrodes, *Colloids and Surfaces*, **46**, 327-337.
- Culp, S. J., Warbritton, A. R., Smith, B. A., Li, E E, Beland, F. A. 2000 DNA adduct measurements, cell proliferation and tumor mutation induction in relation to tumor formation in B6C3F1 mice fed coal tar or benzo(a)pyrene. *Carcinogenesis*. **21**,1433-1440
- Crini, G., 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal : A review. *Bioresource technology*, **97**, 1061-1085.

- Dananaj, I., Frankovská, J., Janotka, I. 2005, The influence of smectite content on microstructure and geotechnical properties of calcium and sodium bentonites. *Applied Clay Sciences*, **28**, 223–232.
- Decarreau, A. 1990, Matériaux argileux, structure, propriétés et applications, *Edition Masson*, Paris, France.
- Duchaufour, P. 1988, Abrégé de pédologie, *Edition Masson*, Paris, France.
- Dyer, A., Gallardo T. 1990, Cation and anion exchange properties of pillared clays. (PA. Williams and MJ. Hudson, Eds). *Elsevier Applied Science*, London, 75-84.
- El Hachmi, A. 2013, Argile et minéraux argileux: propriétés physico-chimiques et propriétés et propriétés colloïdes. Thèse de doctorat, Université Abdelmalek Essaadi Tetouan.
- Errais, [E.](#) 2011, Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat en Géochimie de l'environnement, Université de Strasbourg.
- Fies, C. 1971, Recherche d'une interprétation texturale de la porosité des sols, *Annales d'Agronomie*, **22**, 655-685.
- Golka, K., Kopps, S., Myslak, Z. W. 2004 Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavaibility. *Toxicology Letters*, **151**, 203-210.
- Guiza, S., Bagane, M. 2013, Étude cinétique de l'adsorption du rouge de congo sur une bentonite. *Revue des Sciences de l'eau*, **26**, 39-51.
- Hammami, S. 2008, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat de l'Université Paris-Est et Tunis El Manar.
- Hamsas, S. 2008, Contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur des grignons d'olives valorisés. Mémoire de Magister, Université de Boumerdès.
- Ncibi, M.C., Mahjoub, B., Seffen, M., 2008, Adsorption de colorant metallifere par les fibres de Posidonia oceanica. (Use of posidonia oceanica fibers in textile dye). *Journal of Environmental Engineering and Science*, **7**, 645-650.
- Pagga, U., Taegar, K., 1994, Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge. *Water Research.*, **28**, 1051-1057.
- Tahir, H., Sultan, M., Jahanzeb, Q., 2008, Removal of basic dye methylene blue by using bioabsorbents Ulva lactuca and Sargassum. *African Journal of Biotechnology*, **7**, 2649-2655.
- Sayah, N., Bakhti, A. 2010, Expériences sur les capacités d'adsorption des ions phosphate sur des bentonites chargées en hydroxyde d'aluminium. *Revue des Sciences, Technologies et Développement*, **3**, 30-41.
- Khatem, R. 2008, Etude des propriétés adsorbantes des argiles modifiées vis à vis des pesticides et des produits pharmaceutiques, Mémoire de Magister, U. Mostaganem.
- Tessier, D. 1984, Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux: Hydratation, gonflement et saturation au cours de la dessiccation et de la réhumectation, *Edition Technique et documentation–Lavoisier*, Paris, France.
- Morel, R. 1989, Les sols cultivés, *Edition Technique et documentation–Lavoisier*, Paris, France.
- Jouenne, C. A. 1984, Traité céramique et matériaux minéraux, *Edition Septima*, Paris, France.
- Pedro, G. 1974, Structures et reactivite des argiles. *Bulletin du Groupe français des Argiles*, **26**, 9-55.
- Rousset, D. 2002, Etude de la fraction argileuse de séquences sédimentaires de la Meuse et du Gard. Thèse de doctorat en Géochimie, [Université Louis Pasteur \(Strasbourg\)](#) .
- Farmer, C. 1974, Layered silicates, The Infrared Spectra of Minerals, *Monograph No 4, Mineralogical Society*, London, pp. 331-363.
- Mimanne, G., Benhabib, K., Benghalem, A., Taleb, S. 2014, Etude de l'Adsorption des Métaux Lourds (Pb et Cd) en Solution Aqueuse sur Charbon Actif et Montmorillonite Sodée de l'Ouest Algérien. *J. Mater. Environ. Sci.* **5**, 1298-1307.
- Hang, P. T., Brindley, W. G. 1970, Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities, *Clays and Clay Mineral*, **18**, 203-212.

- Kahr, G., Madsen F. T. 1995, Determination of the cation exchange capacity of the surface area of bentonite by methylene blue adsorption, *Applied Clay Science*, **9**, 327-336.
- Tucker, M. E. 2001, Sedimentary Petrology - An Introduction to the Origin of Sedimentary Rocks 3<sup>ème</sup> éditions, *Edition La Livrothèque*, Marseille, France.
- Jones, W. 1988, The Structure and properties of pillared clays, *Catalysis Today* **2**, 357-367.
- Zaidi, H. 2008, Etude du mécanisme de fixation du potassium dans les sols. Application à la montmorillonite bionique Na-Ca, *Mémoire de Magister*, Université de Mostaganem.
- Poppe, L.J., Paskevich, V.F. Hathaway, J.C., Blackwood, D.S. 2001. *A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction*. U. S. Geological Survey Open-File Report 01-041.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam. P. 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technol* **77**, 247-255.
- Robinson, T., Chandran, B., Nigam, P., 2002, From an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncorb and barley husk. *Environment International*, **28**, 29-33.
- Lefustec, M. 1979, Technologie des matières et industries textiles. Eyrolles, Paris.
- Barka, N., Assabbane, A., Nounah, A., Aît ichou, Y. 2008. Adsorption of Disperse Blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxyapatite. *J. Hazard. Mater.* **152**, 1054-1059.
- Tahir, H., Sultan, M., Jahanzeb, Q., 2008, Removal of basic dye methylene blue by using bioabsorbents *Ulva lactuca* and *Sargassum*. *African Journal of Biotechnology*., **7 (15)**, 2649-2655.
- Mahalakshmi, K., S. Suja, K. Yazhini, S. Mathiya and G.J. Kalaivani, 2014. A Novel Approach to Investigate Adsorption of Crystal Violet from Aqueous Solutions Using Peels of *Annona squamosa*. *Iranica. Journal of Energy and Environment*, **5(2)**, 113-123.
- Manahan, S. E. 1994, Environmental Chemisfry, 6th Edition, Boca Raton (USA): CRC Press.
- Quantin, P., J. Gautheyrou et P. Lorenzoni. 1988. Halloysite formation through in situ weathering of volcanic glass from trachytic pumices, Vico's volcano, Italy. *Clay Minerals*, **23**, 423-437.
- Thitame, P.V., Shukla, S.R. 2016, Adsorptive removal of reactive dyes from aqueous solution using activated carbon synthesized from waste biomass materials. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **13**, 561-570.
- Willmott, N., Guthrie, J., Nelson, G. 1998, The biotechnology approach to color removal from textile effluent. *JSDC*, **114**, 38-41.

