

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



جامعة عبد الحميد بن باديس  
مستغانم  
كلية علوم الطبيعة و الحياة

DEPARTEMENT D'AGRONOMIE

MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES

Présenté par

M<sup>lle</sup> CHABANE HADJER

Pour l'obtention du diplôme de

**MASTER EN AGRONOMIE**

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

THÈME

*Valorisation d'une argile provenant du gisement de  
M'Zila (Mostaganem) dans le domaine de la dépollution  
des effluents de l'industrie textile*

Président	BENKHELIFA Mohamed	Pr.	Université de Mostaganem
Encadreur	BAKHTI Abdellah	Pr.	Université de Mostaganem
Co-encadreur	BELHANAFI Hamida	MAA	Université de Mostaganem
Examineur	LARID Mohamed	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 modeste travail*

*A ma Mère HOURIA qui par sa présence seule, apaise le cœur et  
donne le gout de vivre.*

*A mon Père ABDELKADER qui est à la fois mon idole et ma sécurité,  
jamais je saurai ce que j'aurai été sans lui.*

*A mes très chères sœurs « Sara et Amel » qui ont fait de moi ce que  
je suis Aujourd'hui et ses adorables et chères filles  
« Israa ,Rahil, Rym, Raouya, Mohamed islem ».*

*Je dédie ce travail tout spécialement aux plus chères personnes à  
ma vie qui étaient toujours présentes pour moi « Saliha, Atika et  
Yassine ».*

*A toute la famille CHABANE et HIOUANI et à tous mes chers amis  
« Tita, Racha, Djaouar, Noura, Chafika, Fatiha, Djamila et Chafie »*

*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

*Il n'est pas aisé de trouver des mots justes et sincères pour exprimer mes chaleureux remerciements a mes encadreur, aux membres du jury, Monsieur le professeur BENKHELIFA Mohamed  
Et je suis sensible à l'honneur qui' il m'a fait, en acceptant de présider ce jury.*

*Je tiens à remercier vivement Monsieur LARID Mohamed pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour avoir accepté de l'examiner.*

*Une pensée particulière pour Monsieur le Professeur BAKHTI Abdellah et qui a bien voulu suivre et diriger ce travail avec ses conseils précieux et surtout sa patience et ses critiques qui ont été pour moi fructueuses.*

*Je voudrais remercier également Mme BELHANAFI Hamida, qui j'exprime ma profonde gratitude pour son soutien et ses encouragements, pour les nombreux conseils qu'elle m'a prodigués et pour l'ambiance amicale dans le laboratoire.*

*Mes remerciements vont droit à l'ensemble du corps enseignant du département d'agronomie, qui ont contribué à ma formation.*

*A tous ceux qui m'ont aidé, je leurs dise Merci.*

# Sommaire

	<i>Page</i>
Introduction	
<i>PARTIE THEORIQUE</i>	03
<i>Chapitre I : Notions sur les argiles</i>	04
I.1. Définition	05
I.2. Origine	05
I.3. Structure des argiles	05
I.4. Classification des minéraux argileux	07
I.4.1. Groupe des minéraux du type 1/1 (Te-Oc) ou minéraux à 7 Å	07
I.4.2. Groupe des minéraux du type 2/1 (Te-Oc-Te)	07
I.4.3. Groupe des minéraux du type 2/1/1 (Te-Oc-Te-Oc)	07
I.5. Les substitutions isomorphiques	08
I.6. Les smectites	09
I. 7. Principales propriétés physico-chimiques des argiles	10
I.7. 1. Colloïdalité	10
I.7.2. Propriétés de gonflement	10
I.7.3. Propriétés d'échange	10
I.8. Phénomènes d'échange	11
I.8.1. Causes d'échange	11
I.8.2. Facteur influençant sur l'échange	11
I.8.2.a. Influence de la nature minéralogique des argiles	11
I.8.2.b. Influence des cycles d'humectations et dessiccations	12
I.8.2.c. Influence du pH	12
I.9. Méthode de détermination des constituants du sol	12
I.9.1. Appareillage	14
I.9.2. Exemples	15
I.10. Capacité d'échange cationique	16
I.10.1. Définition	16
I.10.2. Mesure de CEC	16
I.10.3. L'unité de la CEC	17
I.10.4. Utilité	17
<i>Chapitre II : Généralités sur les colorants</i>	18

II.1.	Introduction	19
II.2.	Classification des colorants textiles	19
II.2.1.	Classification chimique	19
II.2.1.a.	Les colorants azoïques	19
II.2.1.b.	Les colorants triphénylméthanes	20
II.2.1.c.	Les colorants indigoïdes	20
II.2.1.d.	Les colorants xanthènes	21
II.2.1.e.	Les colorants anthraquinoniques	21
II.2.1.f.	Les phtalacyanines	21
II.2.1.g.	Les colorants nitrés et nitrosés	22
II.2.2.	Classification tinctoriale	22
II.2.2.a.	Les colorants anioniques	22
II.2.2.b.	Les colorants cationiques	22
II.2.2.c.	Les colorants développés ou azoïques insolubles	23
II.2.2.d.	Les colorants de cuve	23
II.2.2.e.	Les colorants réactifs	23
II.2.2.f.	Les colorants à mordants	24
II.2.2.g.	Les colorants directs	24
II.2.2.h.	Les colorants dispersés	24
II.3.	Les effets des colorants sur l'environnement	25
II.3.1.	Les dangers évidents	25
II.3.1.a.	Eutrophisation	25
II.3.1.b.	Sous-oxygénation	25
II.3.1.c.	Couleur, turbidité, odeur	25
II.3.2.	Les dangers à long terme	25
II.3.2.a.	La persistance	25
II.3.2.b.	Bioaccumulation	26
II.3.2.c.	Cancer	26
II.3.2.d.	Sous produit de chloration	26

## *PARTIE EXPERIMENTALE*

<i>Chapitre III : Caractérisation de l'argile testée</i>		27
III.1.	Nature et l'origine de l'échantillon argileux	28
III.2.	Purification de l'argile naturelle	29
III.2.1.	Lavage a l'acide chlorhydrique	29
III.2.2.	Saturation par NaCL	29
III.3.	Caractérisation de l'argile purifiée	30
III.3.1.	Caractérisation par diffraction des rayons X	30
III.3.2.	Mesure de la CEC de l'argile purifiée	33
III.3.2.a.	Méthode	33

III.3.2.b. Résultat obtenus	33
<i>CHAPITRE IV : Application de l'argile pour l'élimination d'un colorant de synthèse.</i>	36
IV.1 Cinétique d'adsorption	37
IV.1.1. Modèle cinétique de premier ordre	37
IV.1.2. Modèle cinétique de second ordre	38
IV.2. Influence du pH	38
IV.3. Effet du rapport solide /solution	38
IV.4. Isothermes d'adsorption	38
IV.4.1. Modèle de Freundlich	39
IV.4.2. Modèle de Langmuir	39
IV.5. Influence des ions compétiteurs sur l'élimination du colorant	39
IV.6. Matériaux utilisés	40
IV.6.1. L'adsorbant	40
IV.6.2. Le colorant	40
IV.7. Etude de l'élimination de Rhodamine B	42
IV.7.1. Cinétique	42
IV.7.2. Influence du pH	44
IV.7.3. Influence du rapport solide /solution	45
IV.7.4. Isotherme de sorption du colorant	46
Conclusion	50
Références bibliographiques	51

## Liste des figures

	<u>Page</u>
Figure 1: Processus de formation de l'argile	05
Figure 2: Les différents types de phyllosilicates formés au cours de l'altération	05
Figure 3: Schéma d'une couche octaédrique et d'une couche tétraédrique	06
Figure 4: Structure des minéraux argileux	08
Figure 5: Structure d'une smectite	09
Figure 6: Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plan réticulaire est la distance réticulaire	13
Figure 7: Schéma d'un spectromètre de diffraction des rayons X	15
Figure 8: DRX normale, glycolé et chauffé à 500°C d'une kaolinite	15
Figure 9: DRX normale, glycolé et chauffé à 500°C d'une smectite	15
Figure 10: Localisation du gisement de Hammam Boughrara	28
Figure 11: L'échantillon argileux brut	29
Figure 12: DRX de l'argile purifiée	30
Figure 13: DRX de l'argile purifiée saturée par K <sup>+</sup> et chauffée à 110°C	31
Figure 14: DRX de l'argile purifiée saturée par Li <sup>+</sup>	31
Figure 15: DRX de l'argile purifiée saturée par Li <sup>+</sup> et chauffée à 300°C	32
Figure 16: DRX de l'argile purifiée saturée par Li <sup>+</sup> et chauffée à 300°C et immersion dans le glycérol	32
Figure 17: Variation de la conductance en fonction du volume de ZnSO <sub>4</sub> ajouté	34
Figure 18: Variation de la conductance en fonction du volume de ZnSO <sub>4</sub> en présence de l'argile	35
Figure 19: Détermination de $\epsilon_{\max}$ de la Rhodamine B	41
Figure 20: Courbe d'étalonnage du colorant Rhodamine B	41
Figure 21: Cinétique de rétention du colorant Rhodamine B	43
Figure 22: Courbes pour les constantes de vitesse de sorption du colorant	43
Figure 23: Effet du pH sur la sorption du colorant	44
Figure 24: Effet du rapport solide / solution	45
Figure 25: Isotherme de sorption de Rhodamine B sur l'argile purifiée	47
Figure 26: Transformées linéaire de l'isotherme de Langmuir pour la sorption du colorant	48
Figure 27: Transformées linéaire de l'isotherme de Freundlich pour la sorption du colorant	48
Figure 28: DRX de l'argile purifiée traitement avec la Rhodamine	49

## **Liste des tableaux**

	<b><u>Page</u></b>
Tableau 1 : Etude par DRX des minéraux argileux les plus fréquents	16
Tableau 2 : Variation de la conductivité électrique en fonction du volume de la solution du ZnSO <sub>4</sub> ajouté	33
Tableau 3 : Variation de la conductivité électrique en fonction du volume de la solution du ZnSO <sub>4</sub> ajouté en présence de l'argile	34
Tableau 4 : Détermination de $\alpha_{max}$	40
Tableau 5 : Densités optique en fonction des concentrations en Rhodamine B	41
Tableau 6 : Cinétique d'élimination du colorant sur le matériau étudié (Co=50 $\mu$ mole /l)	42
Tableau 7 : Cinétique d'élimination du colorant sur le matériau étudié (Co=200 $\mu$ mole/l)	42
Tableau 8 : Les résultats de l'étude de l'influence du pH sur la sorption du colorant	44
Tableau 9 : Résultats de l'effet du rapport solide/solution sur la sorption du colorant	45
Tableau 10: Sorption de la Rhodamine en fonction de sa concentration initiale	46
Tableau 11: Sorption de la Rhodamine en fonction de sa concentration initiale en présence de NaCl	47

## Résumé

L'argile naturelle utilisée, qui provient du gisement de M'Zila de Mostaganem, a été purifiée par sédimentation. La fraction inférieure de  $2\mu\text{m}$  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  $70\text{ meq}/100\text{g}$ .

L'étude de l'élimination d'un colorant de synthèse : la Rhodamine B par sorption sur l'argile purifiée a montré que l'argile testée pourrait constituer d'intéressant support pour le piégeage de la Rhodamine B. En effet, le traitement de solutions contenant de  $0,05$  à  $0,3\text{ mmole/l}$  a donné des résultats prometteurs. La capacité de sorption de l'argile testée est d'environ  $60\text{ meq}/100\text{ g}$ .

**Mots clé :** Argile de gisement, Rhodamine B, sorption, traitement des eaux.

## Summary

The used natural clay, which comes from M'Zila deposit Mostaganem, was purified by sedimentation. The lower fraction was  $2\mu\text{m}$  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  $70\text{ meq} / 100\text{g}$ .

The study of the removal of a synthesis of dye: Rhodamine B by sorption on the purified clay suggests that the tested clay could constitute interesting supports for the trapping of Rhodamine B. Solutions containing from  $0.05$  to  $0.3\text{ mmole/l}$  of Rhodamine B were successfully treated. The adsorption capacity of the clay is close to  $60\text{ meq}/100\text{ g}$ .

**Key words:** Deposit of clay, Rhodamine B, sorption, water treatment.

## الخلاصة

معدن الطين الطبيعي المستخدم مستخلص من منجم مزيلا الموجود بولاية مستغانم، عولج بمحلول ملح كلوريد الصوديوم. بعد تنقيته بالترسيب، الجزء الذي مقاساته اصغر من  $2\text{ ميكرومتر}$  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 المهيمن و يحتوي ايضا على الكوليت. و أن معدن الطين اخصل عليه لديه قدرة تبادل الأيونات الموجبة تقارب

$70\text{ meq} / 100\text{g}$ .

دراسة ازالة الملون رودامين باستعمال معدن الطين الصودي اظهرت أن هذا المعدن له قدرة كبيرة نسبيا في ازالة هذا مياه الصرف للصناعة النسيجية و أن معدن الطين لديه قدرة تثيت للملون الذي أختير في هذه الملوث من الدراسة تقارب

$60\text{meq} / 100\text{g}$ .

**مفتاح الكلمات :** معدن الطين منجمي، ملون رودامين، امتصاص، معالجة المياه.

## Introduction

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, l'élimination des colorants des effluents textiles, généralement basée sur des traitements physico-chimiques (coagulation/floculation, précipitation etc.) et biologiques, n'est pas toujours efficace (Suyamboo and Perumal, 2012). Les eaux usées sont donc souvent fortement chargées en colorants (Zollinguer *et al.* 1991 ; Robinson *et al.* 2001). Cela pose problème en particulier dans les pays qui, ayant des ressources hydriques limitées, utilisent les eaux usées pour l'irrigation (Tahir *et al.* 2008). Les colorants atteignent les sols et s'y accumulent. La toxicité pour les végétaux et la microflore du sol ainsi que le transfert dans la chaîne alimentaire après mobilisation par la plante sont, à moyen et long terme, des risques écologiques majeurs (Crini, 2006).

Dans cette étude le colorant considéré est la Rhodamine B, Elle est largement utilisée comme colorant dans l'industrie textile et comme traceur fluorescent dans l'eau pour déterminer la vitesse et la direction des écoulements des rivières souterraines (Merouani, 2010). La Rhodamine B est un colorant nocif en cas d'ingestion, irritant pour les voies respiratoires et la peau (Richardson *et al.*, 2004). Elle peut provoquer des lésions oculaires graves en cas de contact avec les yeux (Rochat *et al.*, 1978). En outre, elle est potentiellement génotoxique, neurotoxique et cancérogène (Bhattacharyya *et al.*, 2014). Les effets mutagènes de la Rhodamine B sur les animaux, les bactéries et les insectes sont bien établis (Richardson *et al.*, 2004 ; Merouani, 2010).

Plusieurs travaux ont montré que les argiles gonflantes peuvent être utilisées pour le piégeage de polluants chimiques organiques, en raison de leur forte capacité d'échange ionique Barka *et al.*, 2008 ; Bhattacharyya *et al.*, 2014).

En Algérie, les gisements d'argiles les plus importants économiquement sont situés dans l'Oranie. On relève en particulier le gisement de M'Zila (Mostaganem) avec des réserves de 2 millions de tonnes (Melki, 2012). Ces ressources demeurent très peu exploitées à ce jour. Le travail présenté dans ce mémoire a pour objectif donc, la valorisation des propriétés absorbantes de l'argile extraite du gisement de M'Zila (Mostaganem), dans le domaine de la décoloration des effluents de l'industrie textile.

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, la Rhodamine, 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 THEORIQUE*

# *Chapitre I :*

## *Notions sur les argiles*

# Chapitre I : Notions sur les argiles

## I. 1. Définition

Les minéraux argileux sont fondamentalement constitués de silicium, aluminium, oxygène et ions hydroxyles. Ce sont des phyllosilicates d'alumine hydratés, le préfixe «phyllo» désignant des minéraux qui prennent des formes de feuillets (Morel, 1989).

## I. 2. Origine

Les minéraux argileux résultant de la destruction des roches, peuvent soit restés sur place, soit être transportés sur de longues distances. Les argiles sont issues d'une érosion naturelle, effectuée pendant des milliers d'années (Tucker, 2001). Les reliefs qui forment la surface de la terre sont composés de différentes roches, pour certaines magmatiques (issues directement du magma) pour d'autres, métamorphiques (seconde cristallisation de sédiments ou de roches magmatiques) (Figure 1). En fonction des roches mères et du climat, les minéraux argileux résultant sont différents (Tucker, 2001). En climat froid : l'altération est faible, les minéraux argileux sont identiques ou peu différents des minéraux de la roche (illite et chlorite), ils sont hérités de la roche d'origine. En climat chaud et humide, l'hydrolyse est poussée, la kaolinite se forme en milieu drainé, les smectites en milieu confiné (Figure 2).

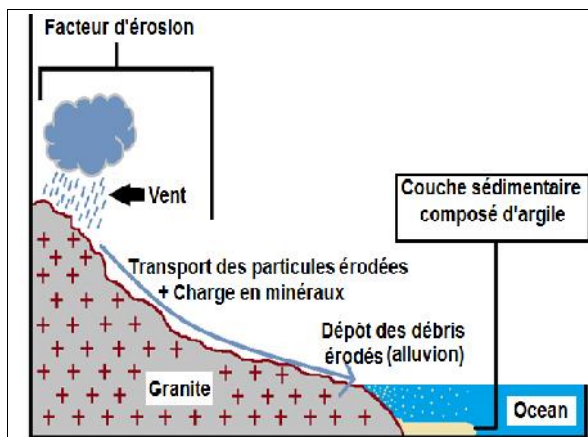


Figure 1: Processus de formation de l'argile (Dananaj *et al.*, 2005)

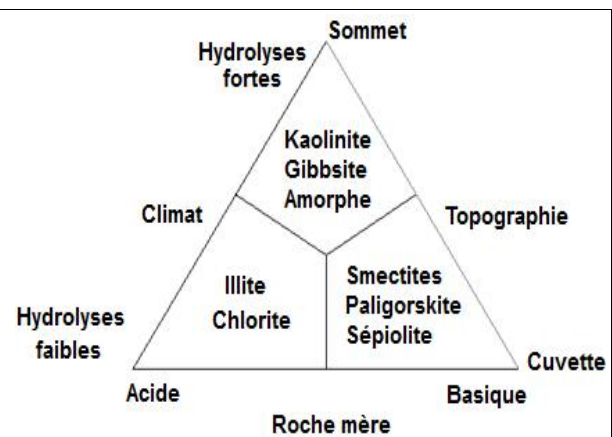


Figure 2: Les différents types de phyllosilicates formés au cours de l'altération (Tucker, 2001)

## I. 3. Structure des argiles

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 interfoliaire (Jouenne, 1975 ; Ben Hadj-Amara *et al.*, 1987 ; Duchaufour, 1988). 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) (Abdelouahab et *al.*, 1988 ; Azouz, 1994). L'association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire représente l'unité structurale du minéral phylliteux (Morel, 1989) (Figure 3).

Quatre ions principaux forment la structure des feuillets: les ions  $\text{Si}^{4+}$ ;  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ . De plus, selon le type d'argile, d'autres ions sont également rencontrés tels que:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  (Caillère *et al.*, 1982a, b). Dans le feuillet, un ion silicium  $\text{Si}^{4+}$  s'insère dans l'espace compris entre quatre ions  $\text{O}^{2-}$  disposés autour de lui; géométriquement,  $\text{Si}^{4+}$  occupe le centre d'un tétraèdre dont les quatre sommets seraient les centres des ions  $\text{O}^{2-}$ ; le silicium est dit en position tétraédrique. Electriquement, les quatre charges positives de l'ion silicium sont neutralisées par quatre charges négatives appartenant aux quatre ions  $\text{O}^{2-}$  qui entourent l'ion  $\text{Si}^{4+}$ , il reste quatre charges négatives libres, compensées par les charges positives de cations voisins: un dispositif tétraédrique n'est en effet pas isolé, mais fait partie d'un ensemble structural (Caillère *et al.*, 1982a, b).

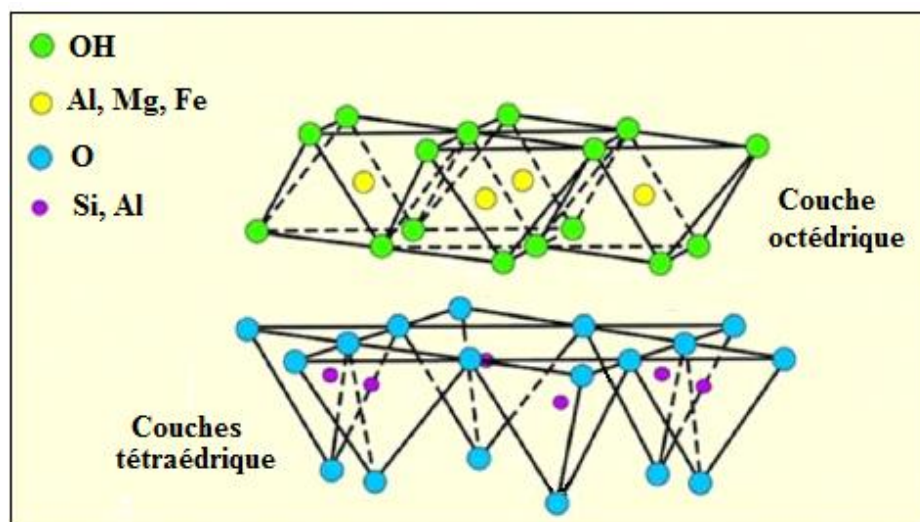


Figure 3 : Schéma d'une couche octaédrique et d'une autre tétraédrique (Pedro, 1994)

L'ion aluminium  $\text{Al}^{3+}$  se trouve dans le feuillet logé dans l'espace compris entre six ions  $\text{O}^{2-}$  ou  $\text{OH}^-$ , géométriquement,  $\text{Al}^{3+}$  occupe le centre d'un octaèdre dont les six sommets seraient les centres des six ions  $\text{O}^{2-}$  ou  $\text{OH}^-$  périphériques; l'aluminium est dit en position octaédrique. Electriquement, les trois charges positives de l'ion aluminium sont neutralisées par trois des charges négatives des anions de l'octaèdre; pour utiliser complètement leurs charges négatives, les ions  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$  compensent des charges positives appartenant soit à des octaèdres voisins soit, à des tétraèdres voisins.

Dans les feuillets, les dispositifs octaédriques apparaissent disposés les uns à côté des autres, constituant la couche octaédrique. La juxtaposition de couches tétraédriques et octaédriques

forme le feuillet. Chaque feuillet est séparé du suivant par un espace interfoliaire (Jones, 1988 ; Tessier, 1989 ; Dyer and Gallardo, 1990).

#### **I. 4. Classification des minéraux argileux**

On distingue parmi les minéraux argileux trois grands groupes (1/1, 2/1 et 2/1/1), leur distinction a été établie en fonction de la composition chimique, de l'épaisseur des feuillets, de la grandeur de l'espace interfoliaire et de la valeur de la capacité d'échange de cations (c.e.c.) (Duchaufour, 1988 ; Chevalier et *al.*, 1994) (Figure 4).

##### **I. 4. 1. Groupe des minéraux du type 1/1 (Te-Oc) ou minéraux à 7 Å**

Le feuillet élémentaire est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Dans la couche octaédrique, deux cavités octaédriques sur trois sont occupées par des cations  $Al^{3+}$ , tandis que la couche tétraédrique est dépourvue en principe de substitution isomorphe. Donc le feuillet est neutre et sa capacité d'échange cationique est très faible (0,03 à 15 méq/100 g) (cas des kaolinites) (El Hachmi, 2013).

##### **I. 4. 2. Groupe des minéraux du type 2/1 (Te-Oc-Te) ou minéraux à 10 Å**

Ce type correspond aux illites, smectites et vermiculites; il comporte trois couches: deux couches tétraédriques de silice, encadrant une couche octaédrique alumineuse; mais cette couche octaédrique a une composition différente suivant les argiles, de sorte qu'il convient de distinguer deux types : le premier type est dioctaédrique telles que les illites et les smectites (montmorillonites, saponites, beidellites et les nontronites) et le second type est trioctaédrique (cas des vermiculites) (Duchaufour, 1988). La couche est dite trioctaédrique si tous les sites octaédriques sont occupés par des cations divalents et dioctaédrique si seuls deux octaèdres sur trois sont occupés par des cations trivalents.

La plupart des espèces de ce groupe sont des minéraux présentant des substitutions tétraédriques ou octaédriques, ou les deux simultanément et conduisent de ce fait à des feuillets chargés avec compensation des charges par l'intermédiaire de cations interfoliaires. Ces feuillets, séparés par des intervalles plus au moins larges, accusent une capacité d'échange cationique élevée (45 à 140 meq/100g) (Morel, 1989).

##### **I. 4. 3. Groupe des minéraux du type 2/1/1 (Te-Oc-Te-Oc) ou minéraux à 14 Å**

Les minéraux argileux de ce groupe sont caractérisés par un feuillet constitué, en plus des trois couches de la série 2/1, par une quatrième couche octaédrique qui s'insère dans l'espace interfoliaire (cas des chlorites). Ces trois groupes caractérisent les phyllites vraies, un quatrième groupe est représenté par les pseudophyllites, ou argiles fibreuses, telles que la sépiolite et la palygorskite (Decarreau, 1990).

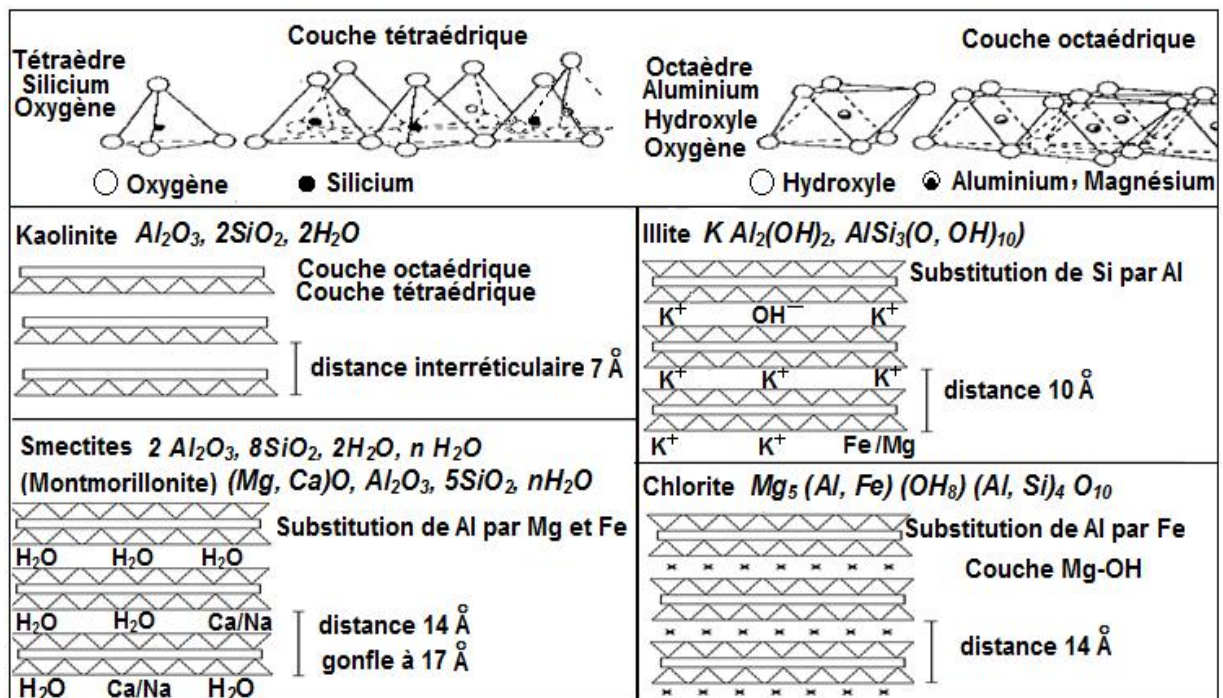


Figure 4 : Structure des minéraux argileux (Duchaufour, 1988)

## I. 5. Les substitutions isomorphiques

Dans un très grand nombre de cas, la neutralité électrique précédemment décrite n'est pas réalisée, le fait relevant de l'existence de substitutions isomorphiques qui correspondent au remplacement d'un cation du réseau par un cation de charge inférieure, égale ou supérieure. Deux types de substitutions peuvent se produire (Tessier, 1984) :

- Dans la couche tétraédrique, certains tétraèdres possèdent en leur centre un ion aluminium en place d'un ion silicium, substitution qui entraîne deux conséquences :
  1. Géométriquement, les ions oxygènes sont plus espacés entre eux du fait que l'ion central  $Al^{+3}$  est plus gros que l'ion  $Si^{+4}$  habituel ; l'équilibre est moins stable, des phénomènes de tension interne dans la structure ;
- Electriquement, trois charges positives se substituent à quatre charges positives ; il apparaît donc une charge négative dite non compensée. Reproduite sur un certain nombre de tétraèdres de la couche tétraédrique. Cette substitution confère à l'ensemble du feuillet une charge négative appelée charge réticulaire (El Hachmi, 2013).
- Dans la couche octaédrique d'un feuillet, des ions  $Al^{+3}$  peuvent être remplacés par des ions divalents ;  $Fe^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$  ; il en résulte des conséquences identiques à celles précédemment évoquées :
  1. Espacement plus grand des ions  $O^{2-}$  et  $OH^-$  dans l'octaèdre structural ;
  2. Apparition d'une charge réticulaire qui s'ajoute à la charge éventuelle de la couche tétraédrique.

Ces substitutions isomorphiques génèrent un déficit de charge au niveau du feuillet. Donc les feuillets sont séparés par des intervalles plus au moins larges et accusent une capacité d'échange cationique élevée (20 à 150 méq/100g).

## I. 6. Les smectites

Les smectites sont des phyllosilicates de type 2/1 (ou Te-Oc-Te), constituées de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. Les minéraux smectites 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) (Figure 5).

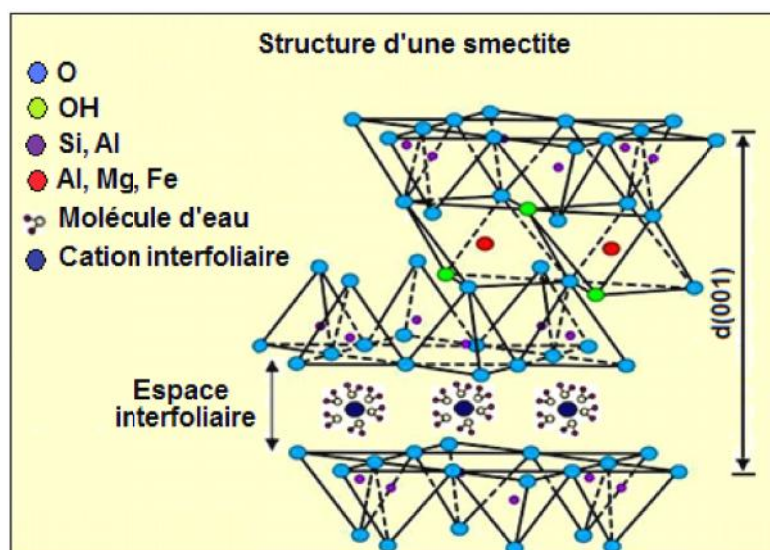


Figure 5 : Structure d'une smectite (Pedro, 1994))

Les smectites trioctaédriques correspondent aux saponites, hectorites ou aux stévensites dont la couche octaédrique contient essentiellement  $Mg^{2+}$ . Les substitutions sont alors majoritairement tétraédriques :  $Si^{4+}$  remplacé par  $Al^{3+}$  ou  $Fe^{3+}$  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 ( $Si^{4+}$  substitué par  $Al^{3+}$ ), alors que les montmorillonites ont un déficit de charge octaédrique ( $Al^{3+}$  substitué par  $Mg^{2+}$  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 ; Bakhti, 1997).

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. 7. Principales propriétés physico-chimiques des smectites**

### **I. 7. 1. Colloïdalité**

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

### **I. 7. 2. Propriété de gonflement**

Les montmorillonites 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 montmorillonite et entraîne une importante augmentation de l'espace interfoliaire, jusqu'à 19 Å.

### **I. 7. 3. Propriété d'échange**

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, P. T.,

W. Brindley, G. 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 solvatation différente selon la taille et la charge des ions et aux conditions physico-chimiques (concentration, température....).

## **I. 8. 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.



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

### **I. 8. 1. Cause 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. 8. 2. Facteur influençant sur l'échange**

#### **I. 8. 2. 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.

#### *1. 8. 2. 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 interfeuilletés 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).

#### *1. 8. 2. 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 (Halen et al., 1991 ; Matthes et al., 1999 ; Tombácz and Szekeres, 2004). Quant une argile se trouve en milieu acide, ce qui diminue le nombre de cations échangeables, elle retiendrait mieux les ions  $Ca^{++}$  (Halitim, 1988).

### **I. 9. 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 (Bruand and Prost, 1986).

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 :  $2d \sin \theta = n \lambda$ , 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.

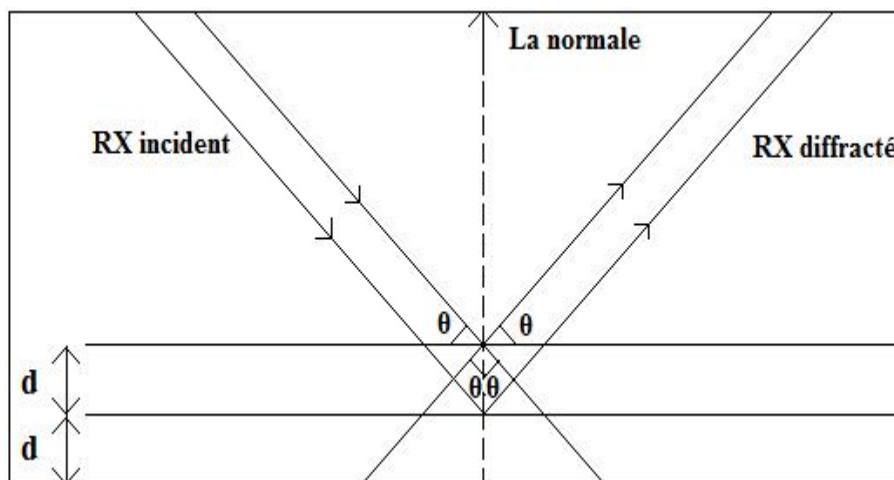


Figure 6 : Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plan réticulaire, «  $d$  » est la distance réticulaire, «  $\theta$  » est l'angle de Bragg (Bruand and Prost, 1986)

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 interfeuillet  $d$  (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 Å° à 17 Å° après traitement (Tableau 1).

- Calcination de l'échantillon à 550°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 **trois** 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. 9. 1. 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 7). 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).

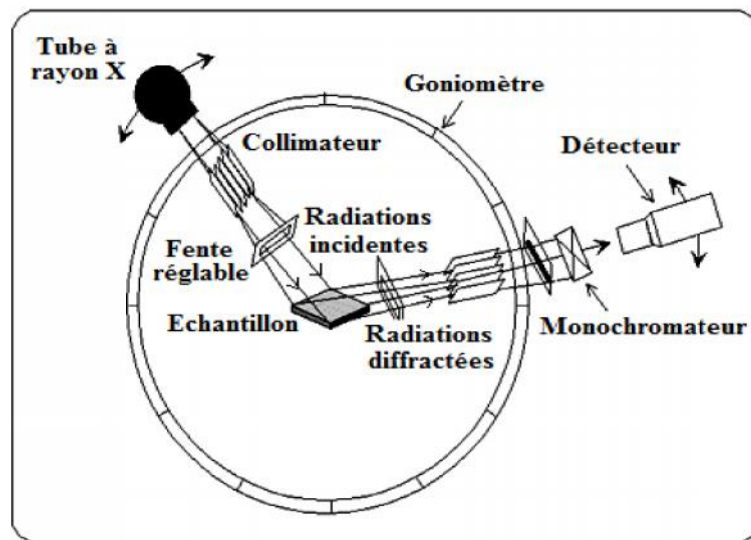


Figure 7 : Schéma d'un spectromètre de diffraction des rayons X (Poppe *et al.*, 2001)

I. 9. 2. Exemples (Figures 8 et 9)

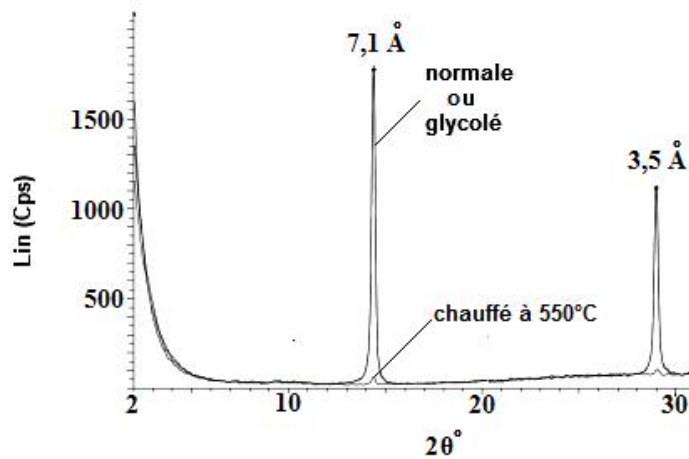


Figure 8 : DRX normale, glycolé et chauffé à 500 °C d'une kaolinite (Caillère *et al.*, 1982a)

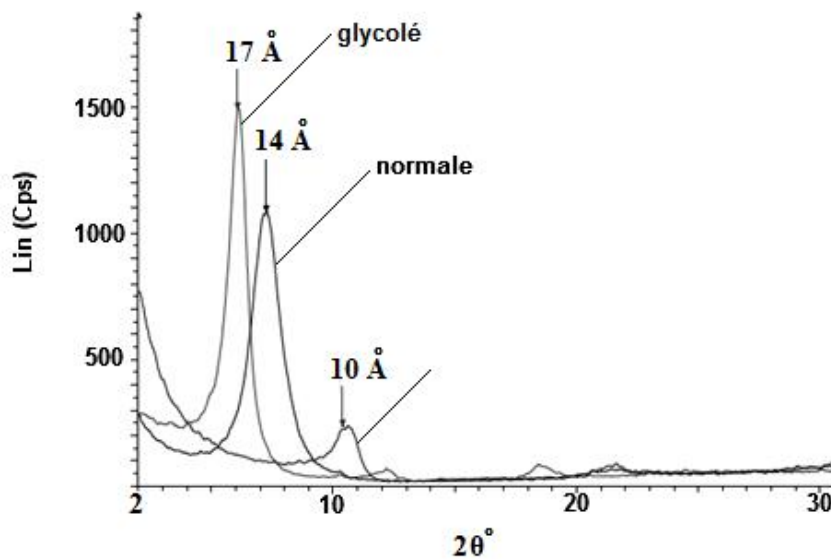


Figure 9 : DRX normale, glycolé et chauffé à 500 °C d'une smectite (Caillère *et al.*, 1982b)

Tableau 1 : 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

## I. 10. Capacité d'échange cationique

### I. 10. 1. Définition

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).

### I. 10. 2. Mesure de la CEC

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 ; Auboiroux 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 ( $\text{H}_3\text{O}^+$  notamment). Il est préférable que ce soit des acides faibles qui occupent les sites de fixation :  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  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. 10. 3. 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. 10. 4. Utilité

Connaître la valeur de la CEC est indispensable à une bonne interprétation des teneurs en éléments cationiques échangeables ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , ...) (Fies, 1971 ; Morel, 1989 ; Jones, 1992). 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).

## *Chapitre II :*

### *Généralités sur les colorants*

## Chapitre II : Généralités sur les colorants

### II.1. Introduction

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne (Zollinger, 1987 ; Robinson *et al.*, 2001). Ils sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que le domaine automobile, chimique, papeterie et textile.

Les colorants doivent être résistants aux lessives, aux intempéries, agressions diverses de l'environnement. Cette résistance a une conséquence grave pour l'environnement : ils sont difficiles à dégrader (Pagga and Taegar, 1994 ; Robinson *et al.* 2002 ; Golka *et al.* 2004).

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

### II.2. Classification des colorants textiles

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

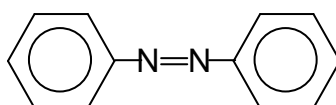
#### II.2.1. Classification chimique

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

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

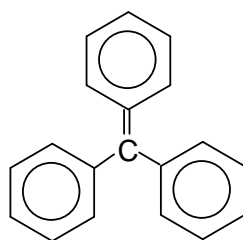
Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de leur molécule d'un groupement azoïque (  $N=N$  ) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale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

Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Ces composés organiques, cancérigènes (Golka *et al.* 2004), sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation (Pagga *et al.*, 1986).



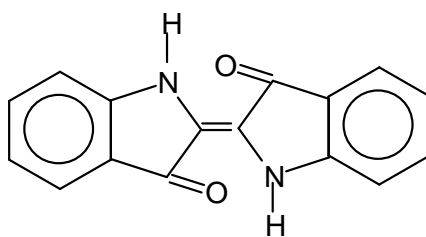
#### II.2.1. b. Les colorants triphénylméthanés

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 (Zollinger, 1987). 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).



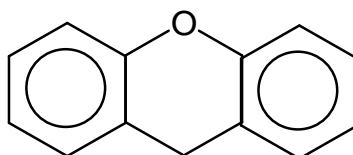
#### II.2.1. c. Les colorants indigoïdes

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).



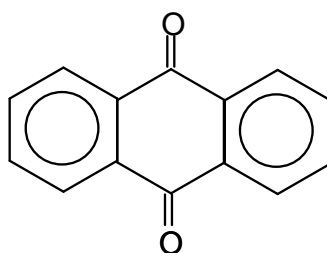
#### II.2.1. d. Les colorants xanthènes

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 (Zollinger, 1987 ; Mahalakshmi *et al.*, 2014).



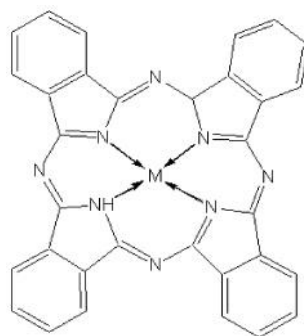
#### II.2.1. e. Les colorants anthraquinoniques

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.



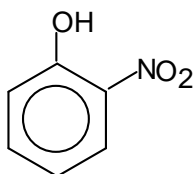
#### II.2.1. f. Les phtalocyanines

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 sulfonâtes ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino ( $\text{NH}_2$ ) des fibres textiles (Crini, 2006).

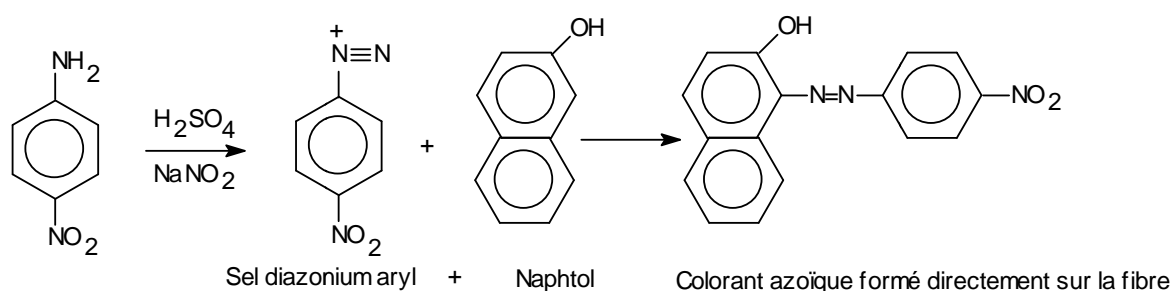
#### II.2.2. b. Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des

colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes (Crini, 2006).

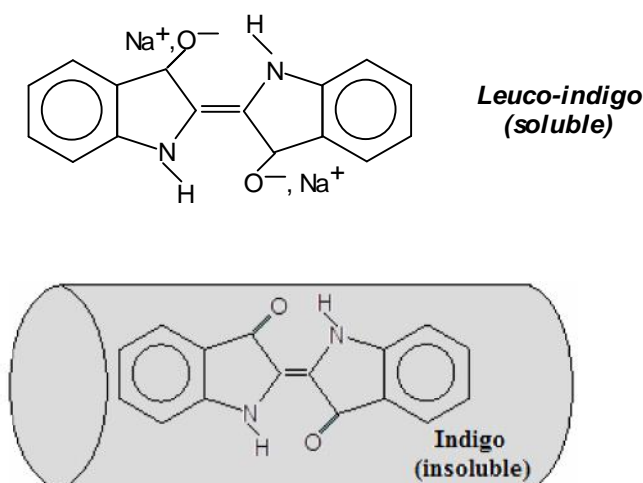
### II.2.2. c. Les colorants développés ou azoïques insolubles

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



### II.2.2. d. Les colorants de cuve

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



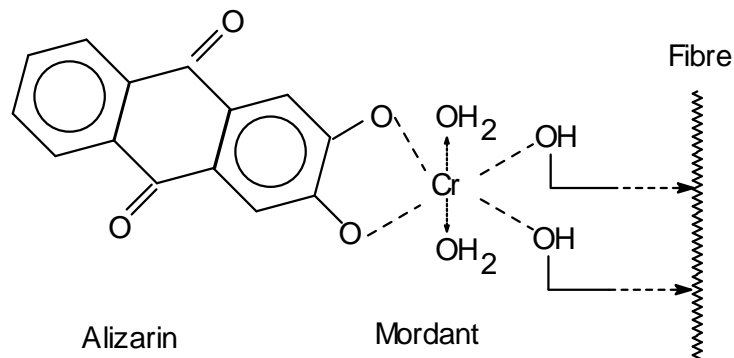
### II.2.2. e. Les colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation

d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides (Suyamboo and Perumal, 2012).

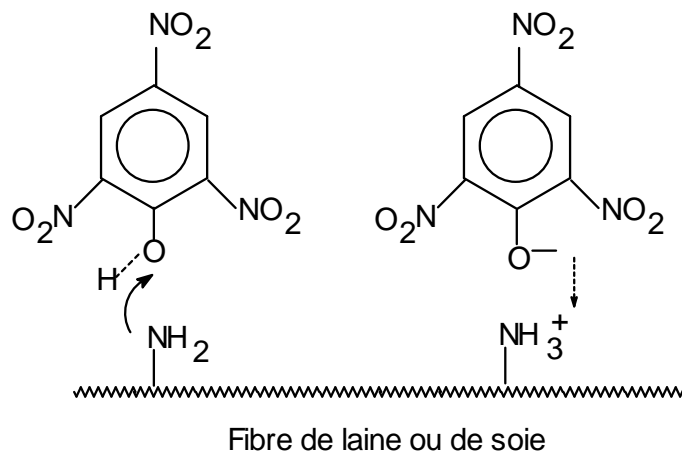
#### II.2.2. f. Les colorants à mordants

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 (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 (Suyamboo and Perumal, 2012).

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

La plupart des colorants de l'industrie textile sont conçus pour être récalcitrants aux conditions environnementales telles que la lumière, la température, l'attaque microbienne ainsi que les agents oxydants (Pagga 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 (Zollinguer *et al.* 1991 ; Suyamboo and Perumal, 2012). 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 (Robinson *et al.* 2001).

#### **II.3.1. Les dangers évidents**

##### *II.3.1.a. Eutrophisation*

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

##### *II.3.1.b. Sous-oxygénation*

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau (Mahalakshmi *et al.*, 2014).

##### *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 (Crini, 2006). 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 (Suyamboo and Perumal, 2012)

#### *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.* (1988) 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 Mahalakshmi *et al.*, 2014 et leuco-dérivé pour les triphénylméthanes selon Robinson *et al.* 2001.

#### *II.3.2.d. Sous produits de chloration*

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 sous produits de chloration sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme (Suyamboo and Perumal, 2012).

# *PARTIE EXPERIMENTALE*

## *Chapitre III : Caractérisation de l'argile testée*

## Chapitre III : Caractérisation de l'argile testée

### 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 Tédèlès, dans la wilaya de Mostaganem. 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).

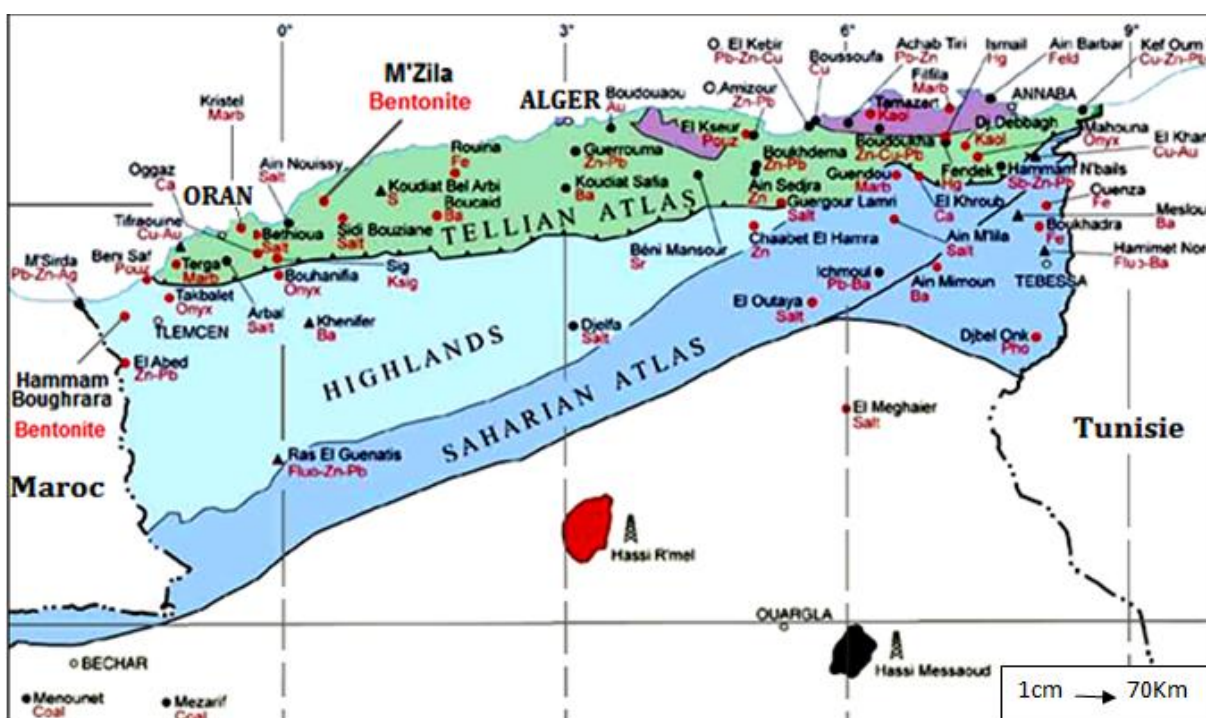


Figure 10 : Localisation des gisements de Hammam Bouhrara et M'Zila.

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 1 cm et inférieur à 15 cm, il se présente en masse onctueuse, sa couleur est le vert de gris (Figure 11), non friable par temps sec et gonflante par temps humide. Après broyage et tamisage, L'échantillon brut, est réduit en grains de diamètre inférieur ou égal à 0,1 mm.



Figure 11 : 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 centnormale. 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 décimale 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 (Figure12) met en évidence une raie de diffraction correspondant à une distance interréticulaire de 12,53  $\text{\AA}$ , 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  $\text{\AA}$ ), de la kaolinite (7,01 ; 3,79 ; 2,57 et 2,46  $\text{\AA}$ ) et les raies caractéristiques de la calcite (3,02 ; 2,28 et 2,12  $\text{\AA}$ ) et du quartz (3,34  $\text{\AA}$ ) (Chevalier and Dejou, 1982).

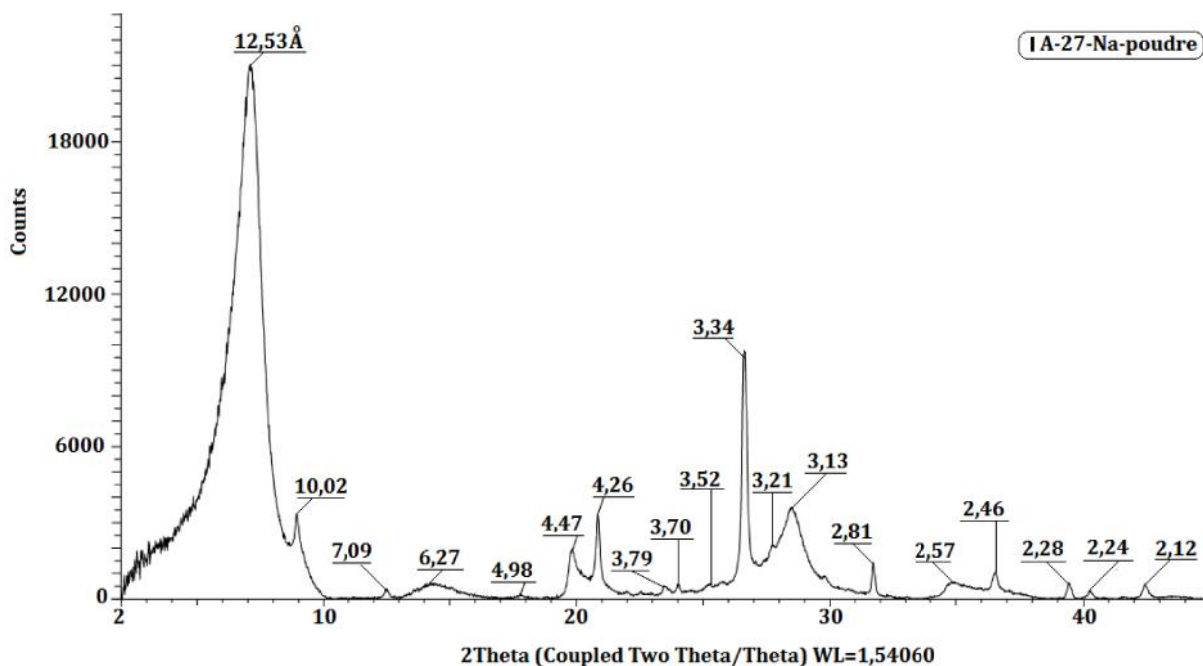


Figure 12 : DRX de l'argile purifiée

Cependant la saturation de l'argile par  $K^+$  et séchage à 110  $^{\circ}\text{C}$  pendant 24 heures ramène la raie de base à 12,20  $\text{\AA}$  (Figure 13). Il s'agit donc d'une smectite. La chlorite gonflante et la vermiculite donnent des raies à 14 et 10,5  $\text{\AA}$  respectivement après ce test (Tableau 1).

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

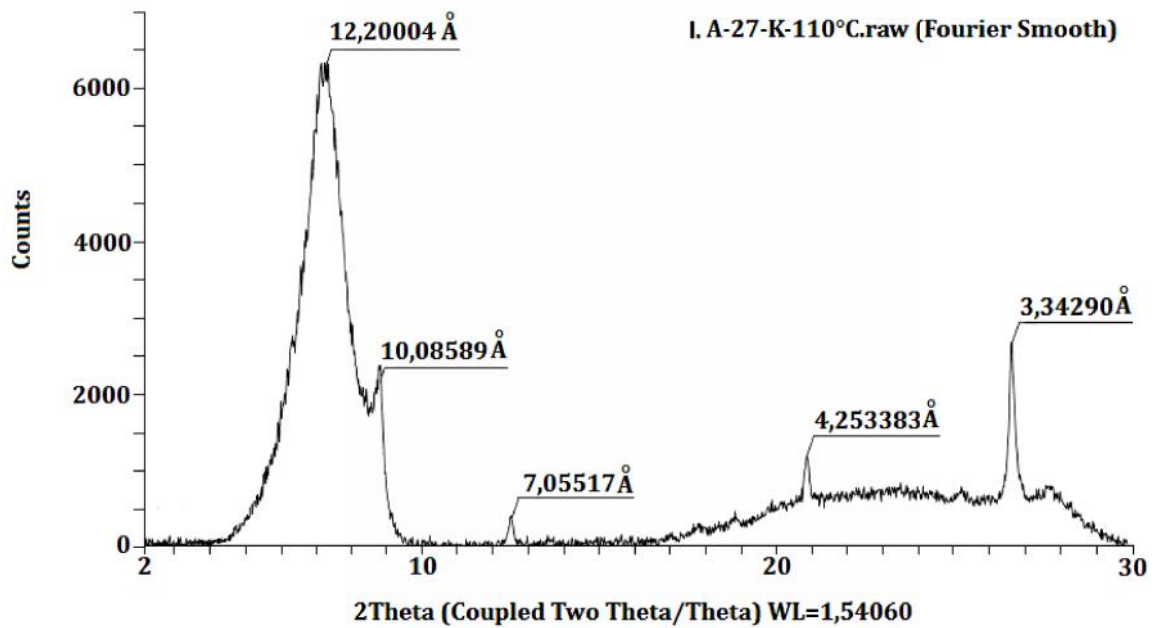


Figure 13 : DRX de l'argile purifiée saturée par  $K^+$  et **chauffée** à 110 °C

Test Hofman-Klemen (1950) et Greene-Kelly (1953) de réexpansion au glycérol. La fermeture réversible des feuillets d'une smectite après saturation au  $Li^+$ , chauffage pendant 24 heures à 300°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 Å à la suite de ce même traitement (Figures 14, 15 et 16).

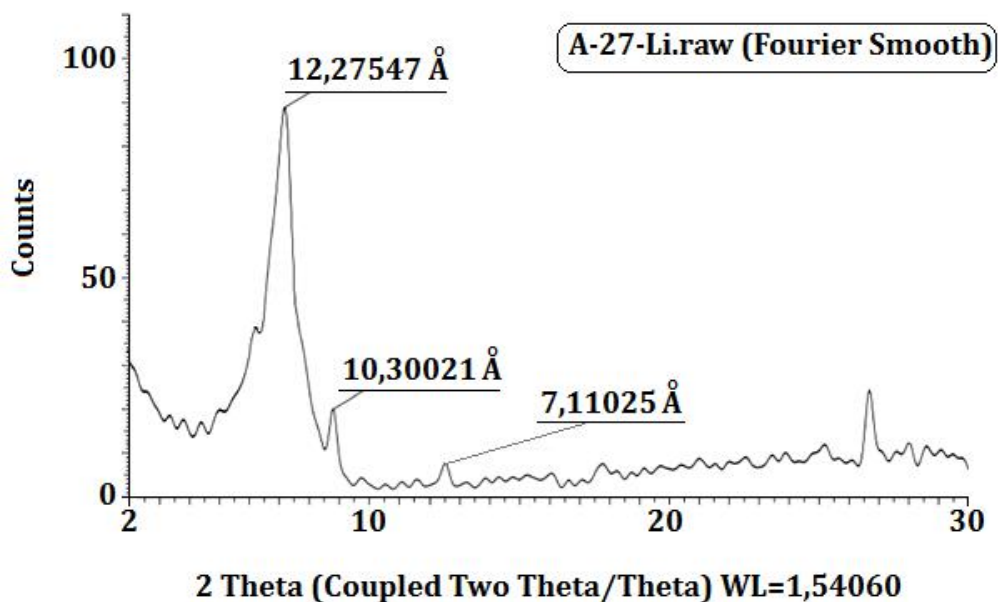


Figure 14 : DRX de l'argile purifiée saturée par  $Li^+$

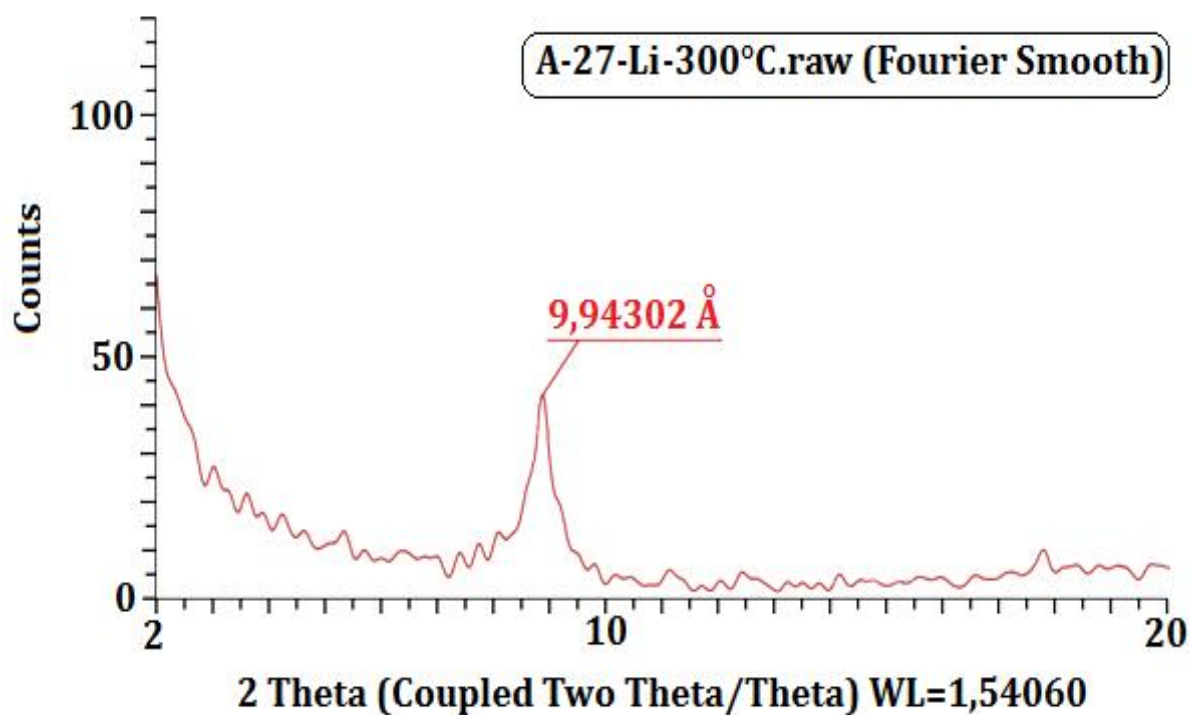


Figure 15 : DRX de l'argile purifiée saturée par  $\text{Li}^+$  et chauffée à 300 °C

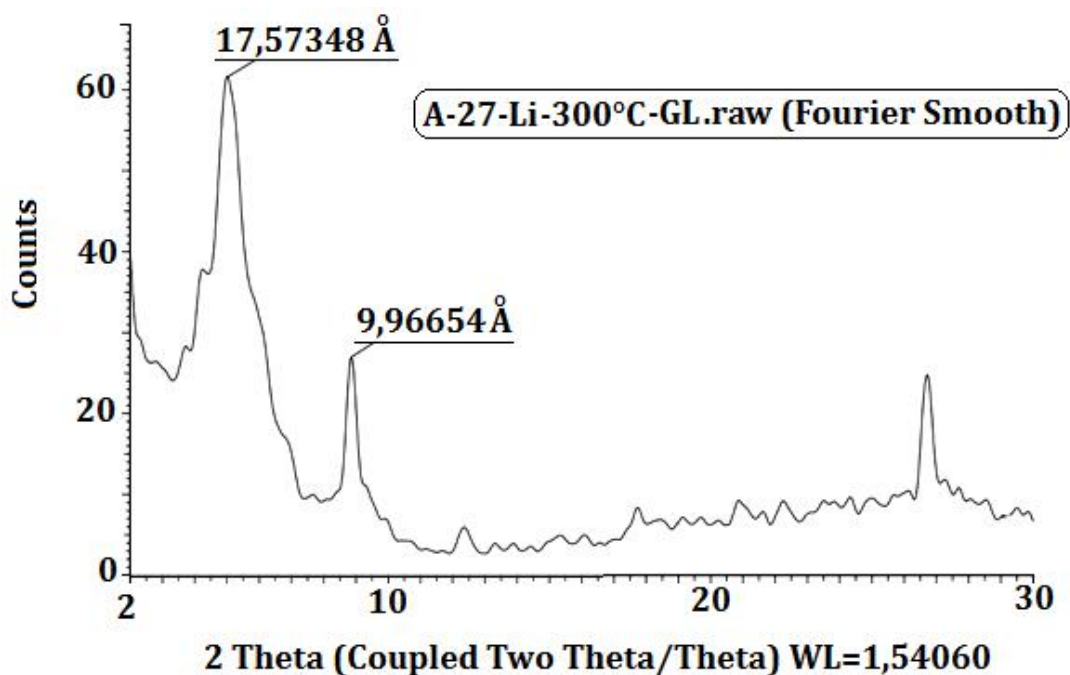


Figure 16 : DRX de l'argile purifiée saturée par  $\text{Li}^+$ , chauffée à 300 °C et immersion dans le glycérol

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. Mesure de la capacité d'échange cationique de l'argile purifiée

Pour la détermination de la capacité d'échange cationique de notre matériau argileux, nous avons eu recours à la méthode conductimétrique (Chiu *et al.*, 1990).

#### III. 3. 2. a. *Méthode*

On met en suspension 0,3 g d'argile purifiée dans 50 ml d'eau distillée, on agite la suspension pendant 2 heures. On ajoute à la suspension 100 ml de la solution de BaCl<sub>2</sub> et on ajuste le pH à la valeur 7,8 par la triéthanolamine. Le mélange est maintenu sous agitation à la température ambiante pendant 4 heures. On répète cette opération afin d'assurer une saturation complète de l'échantillon ensuite on filtre la solution et le solide récupéré est lavé plusieurs fois jusqu'à test négatif au nitrate d'argent (absence de chlorures) puis séchée à la température de 60 C°. On met 0,1g d'argile en suspension avec 25 ml de l'eau distillée. On agite au moyen d'un agitateur magnétique avec titrage classique à l'aide d'une solution de ZnSO<sub>4</sub> (0,0125M) on note après chaque addition de 0,5 ml de la solution titrante, la valeur de conductance après stabilisation. Le tableau regroupe les valeurs obtenues. Pour avoir une meilleure précision dans les résultats et pour tenir compte, autant que possible, de la participation de chaque ion à la mesure de la conductivité. On a apporté une correction sur les valeurs de la conductance pour compenser les effets de dilution (équation 1).

$$C_{\text{(réelle)}} = \left( \frac{V + v}{V} \right) \cdot C_{\text{(notée)}} \quad (1)$$

Avec C, est la conductance ; V, le volume initial et v, le volume ajouté.

#### III. 3. 2. b. *Résultats obtenus*

- *Test à blanc*

Dans ce cas, on a établi la courbe de titrage en l'absence de l'argile, pour déterminer la variation de la conductivité en fonction du volume de ZnSO<sub>4</sub> versé.

Tableau 2 : Variation de la conductivité électrique en fonction du volume de la solution du ZnSO<sub>4</sub> ajouté

Volume ZnSO <sub>4</sub> (ml)	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Conductivité notée (μS/cm)	3,38	68,9	119,6	168,5	221	263	306
Conductivité (réelle) (μS/cm)	3,38	70,28	124,38	178,61	238,68	289,30	342,72

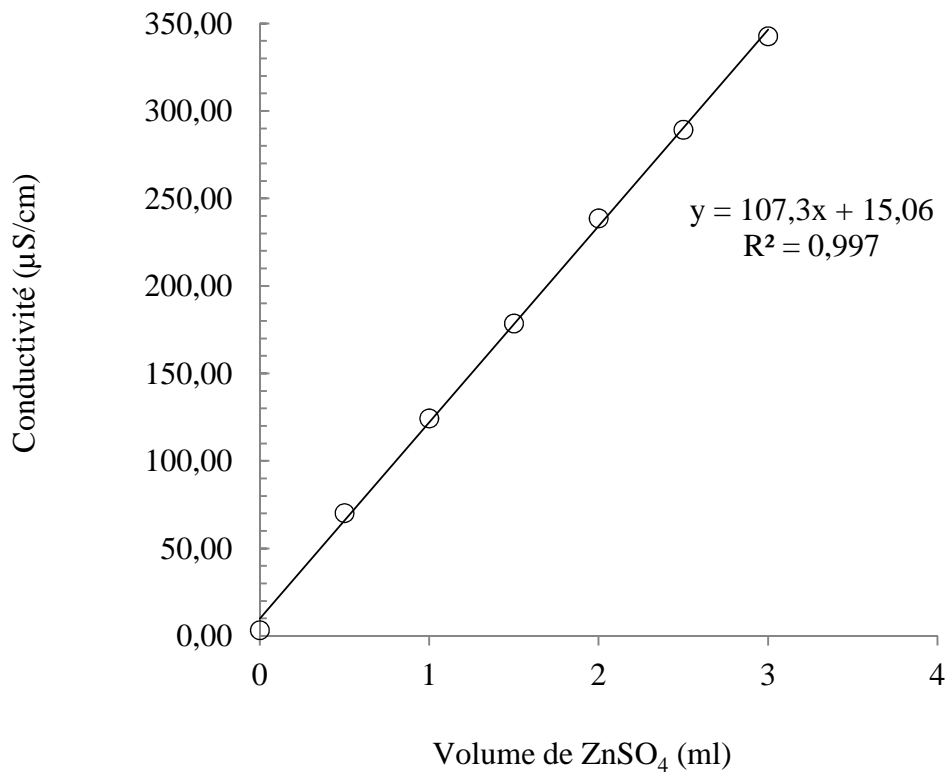


Figure 17 : Variation de la **conductivité** en fonction du volume de ZnSO<sub>4</sub> ajouté

- *Variation de la conductivité électrique en fonction du volume de ZnSO<sub>4</sub> en présence d'échantillon argileux*

Tableau 3 : Variation de la conductivité électrique en fonction du volume de la solution du ZnSO<sub>4</sub> ajouté en présence de l'argile

Volume ZnSO <sub>4</sub> (ml)	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,2	2,4
Conductivité notée (µS/cm)	105,60	100,10	95,50	93,30	91,20	91,30	92,00
Conductivité (réelle) (µS/cm)	105,60	102,10	99,32	98,90	98,50	99,33	108,83
2,6	2,8	3,0	3,5	4,0	4,5	5,5	6,5
94,20	100,10	107,10	145,00	184,00	229,00	303,00	380,00
104,00	111,31	119,95	165,30	213,44	270,22	369,66	478,80

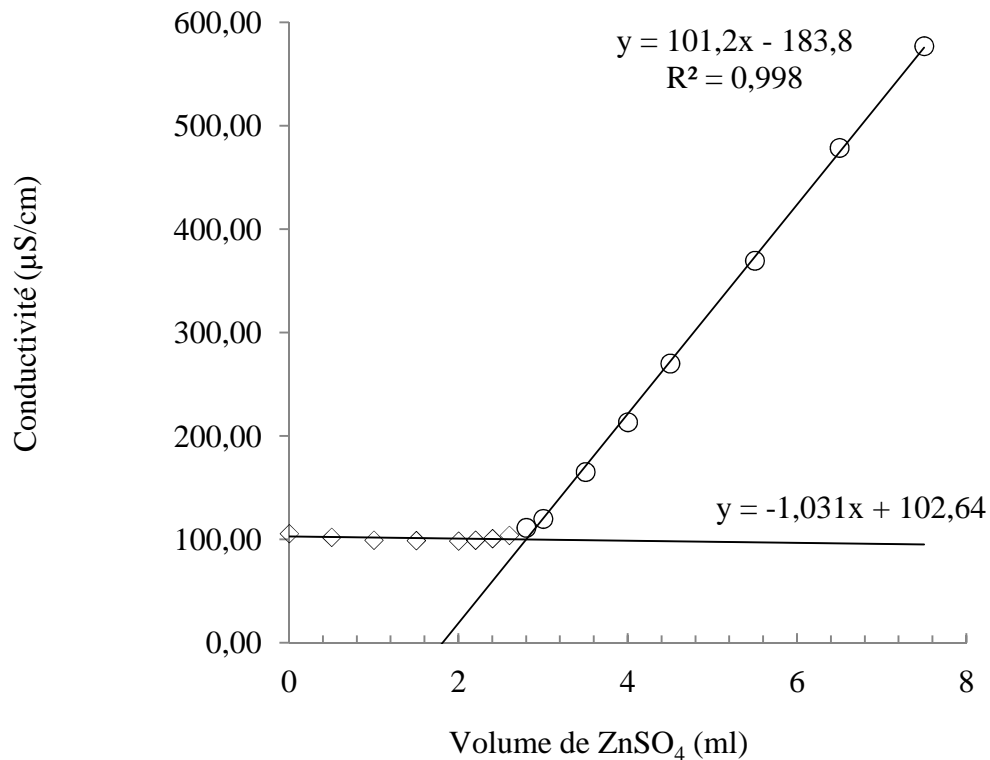


Figure 18 : Variation de **la conductivité** en fonction du volume de ZnSO<sub>4</sub> en présence de l'argile

Le point équivalent (l'intersection des deux demies droites) est obtenu graphiquement, par calcul de régression et égalisation des équations des deux branches linéaires du graphe (Figure 18). Soit (v) le nombre de millilitres de la solution de sulfate de zinc de formule (ZnSO<sub>4</sub>, 7H<sub>2</sub>O). (Équation 2).

$$\mathbf{c. e. c = (0,0125 \times 2) \times v \times 1000 \text{ meq/100 g argile}} \quad (2)$$

Il ressort de l'examen des résultats, regroupés dans le tableau 3 et représentés sur la figure 18, que la valeur de la **c. e. c.** de l'argile étudiée est :

$$\mathbf{c. e. c. = 70 \text{ meq/100 g d'argile.}}$$

## *Chapitre IV :*

### *Application de l'argile pour l'élimination d'un colorant de synthèse*

## Chapitre IV : Application de l'argile pour l'élimination d'un colorant de synthèse

Dans cette partie, nous nous sommes proposé d'étudier l'élimination de la couleur des solutions aqueuses de Rhodamine 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 aux temps  $t$ . (Equation 3) :

$$Q_a = \frac{X}{m} \cdot V, \quad (3)$$

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 4) :

$$\frac{dQ}{dt} = K_1(Q_e - Q_a), \quad (4)$$

Après intégration de l'équation 1 entre les instantes  $t = 0$  et  $t = t$  on obtient (équation 5)

$$\text{Log} (Q_e - Q_a) = \log Q_e - \frac{K_1}{2,303} t, \quad (5)$$

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 exprimer par une équation de la forme (Equation 6) :

$$\frac{dQ}{dt} = K_2 (Q_{e2} - Q_a)^2 \quad (6)$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne (équation 7) :

$$t/Q_a = 1/(K_2 Q_{e2}^2) + 1/Q_{e2} t \quad (7)$$

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) 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 Rhodamine (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 (Bergaoui *et al.*, 1995), sont ceux de Freundlich et de Langmuir.

#### IV. 4. 1. Modèle de Freundlich

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption de faibles entre le soluté et la surface de l'adsorbant (Chevalier *et al.*, 1994). L'équation se présente sous la forme (Equation 8)

$$Q_a = K \cdot C_e^{1/n} \quad (8)$$

Avec :

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

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

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

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

$$\log(Q_a) = \log(K) + 1/n \log(C_e) \quad (9)$$

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

#### IV. 4. 2. Modèle de Langmuir

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

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

Ce modèle est traduit par l'équation 10 (Bakhti *et al.*, 2001) :

$$Q_a = Q_0 \cdot b \cdot C_e / (1 + b \cdot C_e) \quad (10)$$

$Q_0$  : 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 11) :

$$C_e/Q_a = (1/Q_0 b) + (C_e/Q_0) \quad (11)$$

Le tracé  $C_e/Q_a = f(C_e)$  permet de déduire les valeurs de  $Q_0$  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 rhodamine (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 (Zhu *et al.*, 2005).

#### **IV. 6. Matériaux utilisés**

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

L'adsorbant utilisé est un échantillon argileux naturel purifié.

##### **IV. 6. 2. Le colorant**

Le colorant choisi dans cette étude est la Rhodamine B. Il fait partie de la classe des xanthènes. Il se présente sous forme de cristaux d'un vert sombre. Il est largement utilisé comme colorant dans l'industrie textile et comme traceur fluorescent dans l'eau pour déterminer la vitesse et la direction des écoulements des rivières souterraines. La Rhodamine B est un colorant nocif en cas d'ingestion, irritant pour les voies respiratoires et la peau (Richardson *et al.*, 2004). Elle peut provoquer des lésions oculaires graves en cas de contact avec les yeux (Rochat *et al.*, 1978). En outre, elle est potentiellement génotoxique, neurotoxique et cancérigène (Merouani, 2010). Les effets mutagènes de la Rhodamine B sur les animaux, les bactéries et les insectes sont bien établis (Richardson *et al.*, 2004 ; Merouani, 2010).

L'étude de son spectre visible à des longueurs d'onde compris entre 300 et 700 nm, réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible type JENWAY 6305 muni d'une cuve de 1cm de largeur, a permis de déterminer la longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorbance ( $\lambda_{max}$ ), elle est de l'ordre de 551 nm (Tableau 4 et figure 19). Sur la base de ce résultat, nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage, donnant la densité optique (D.O) en fonction de la concentration en Rhodamine pour vérifier le domaine de concentrations pour lequel la loi de Beer –Lambert est respectée.

Tableau 4 : Détermination de  $\lambda_{max}$

(nm)	300	350	400	450	500	520	530	540	550	<b><u>551</u></b>
D.O	0,06	0,03	0,015	0,008	0,103	0,191	0,236	0,357	0,439	<b><u>0,447</u></b>
(nm)	552	553	554	555	560	565	570	580	590	650
D.O	0,443	0,442	0,432	0,431	0,354	0,247	0,151	0,044	0,008	0,008

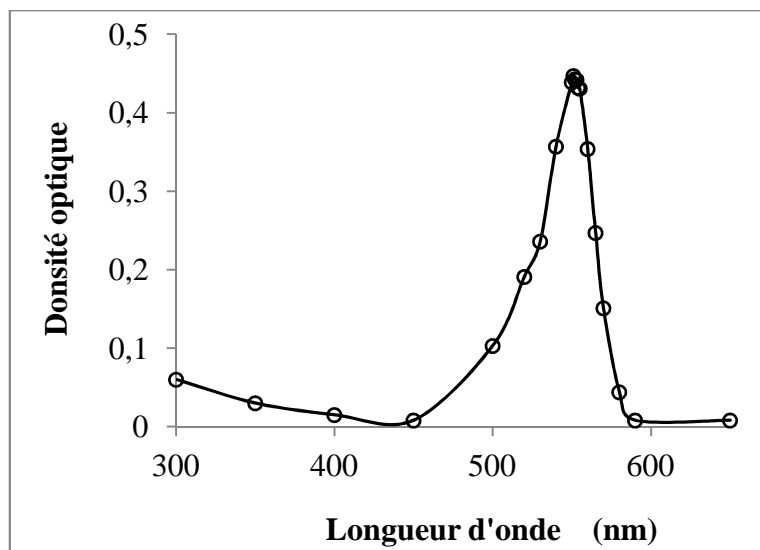


Figure 19 : Détermination de  $\lambda_{max}$  de la Rhodamine B

Dans un domaine compris entre 1 et 5  $\mu\text{mole/l}$ , en accord avec la loi de Beer- Lambert, la densité optique mesurée est linéairement proportionnelle à la concentration du colorant (Tableau 5 et figure 20). L'équation de la courbe d'étalonnage est :

$$D.O = 0,0993 \cdot x + 0,0040, \text{ avec un coefficient de détermination } R^2 = 0,999.$$

Tableau 5 : Densités optiques en fonction des concentrations en Rhodamine B

Concentration en rhodamine B ( $\mu\text{mole/l}$ )	0	1	2	3	4	5
Densité optique	0,000	0,110	0,203	0,300	0,398	0,503

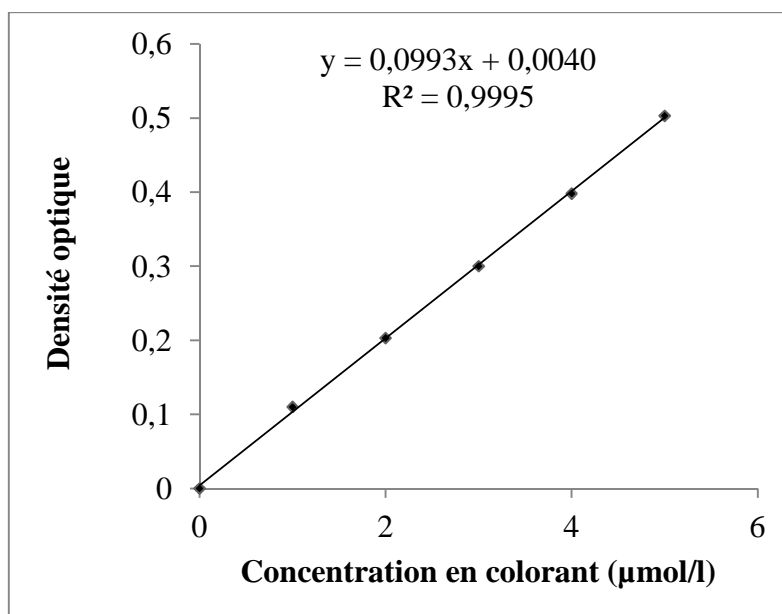


Figure 20 : Courbe d'étalonnage du colorant Rhodamine B

## IV. 7. Etude de l'élimination de Rhodamine B

### IV. 7. 1. Cinétique

L'examen des résultats des expériences relatives à l'effet du temps de contact (Tableaux 6 et 7) sur la sorption de Rhodamine B sur l'argile purifiée mettent tout d'abord en évidence la rapidité du phénomène (Figure 21). En effet, l'équilibre est atteint au bout de 30 minutes de contact, On note aussi que la sorption est plus rapide à son début qu'à sa fin; phénomène dû probablement à la résistance au transfert de matière à l'intérieur des grains des solides. L'augmentation de la vitesse de transfert de matière est due à l'accroissement de la force d'échange : différence entre la concentration du cœur de la solution et celle à la surface du solide. Enfin, le temps d'équilibre varie avec la concentration initiale en colorant.

Tableau 6: Cinétique d'élimination du colorant sur le matériau étudié ( $C_0= 50 \mu\text{mole/l}$ )

Temps (t) (mn)	$C_0$ ( $\mu\text{mole/l}$ )	Absorbance	$C_e$ ( $\mu\text{mole/l}$ )	Facteur de dilution	$C_e$ (corrigée) ( $\mu\text{mole/l}$ )	Quantité fixée (mmol/g)	t/Q(ads) (mn*g/mmol)
5	45	0,111	1,144	10	11,443	0,056	89,29
10	45	0,104	1,072	10	10,722	0,057	175,44
15	45	0,106	1,093	10	10,928	0,057	263,16
20	45	0,098	1,010	10	10,103	0,058	344,83
25	45	0,096	0,990	10	9,897	0,058	431,03
30	45	0,096	0,990	10	9,897	0,058	517,24
35	45	0,102	1,052	10	10,515	0,057	614,04
40	45	0,103	1,062	10	10,619	0,057	701,75
60	45	0,117	1,206	10	12,062	0,055	1090,91
80	45	0,132	1,361	10	13,608	0,052	1538,46
120	45	0,111	1,144	10	11,443	0,056	2142,86

Tableau 7: Cinétique d'élimination du colorant sur le matériau étudié ( $C_0= 200 \mu\text{mole/l}$ )

Temps (t) (mn)	$C_0$ ( $\mu\text{mole/l}$ )	Absorbance	$C_e$ ( $\mu\text{mole/l}$ )	Facteur de dilution	$C_e$ (corrigée) ( $\mu\text{mole/l}$ )	Quantité fixée (mmol/g)	t/Q(ads) (mn*g/mmol)
5	0,189	0,250	0,0025	20	0,051	0,208	24,04
10	0,189	0,283	0,0029	20	0,057	0,210	47,62
15	0,189	0,274	0,0028	20	0,055	0,211	71,09
20	0,189	0,283	0,0029	20	0,057	0,211	94,79
25	0,189	0,319	0,0032	20	0,064	0,210	119,05
30	0,189	0,256	0,0026	20	0,052	0,208	144,23
35	0,189	0,321	0,0032	20	0,065	0,208	168,27
40	0,189	0,274	0,0028	20	0,055	0,210	190,48
60	0,189	0,309	0,0031	20	0,062	0,212	283,02
80	0,189	0,314	0,0032	20	0,063	0,210	380,95
120	0,189	0,311	0,0031	20	0,063	0,211	568,72

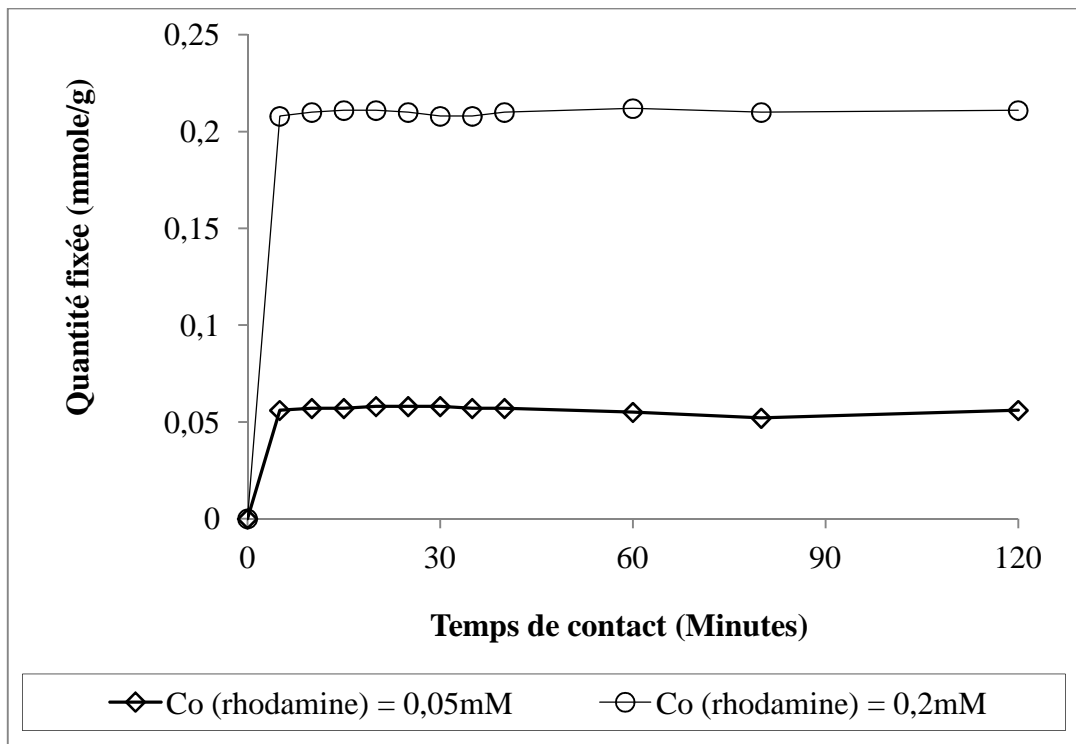


Figure 21 : Cinétique de rétention du colorant Rhodamine B

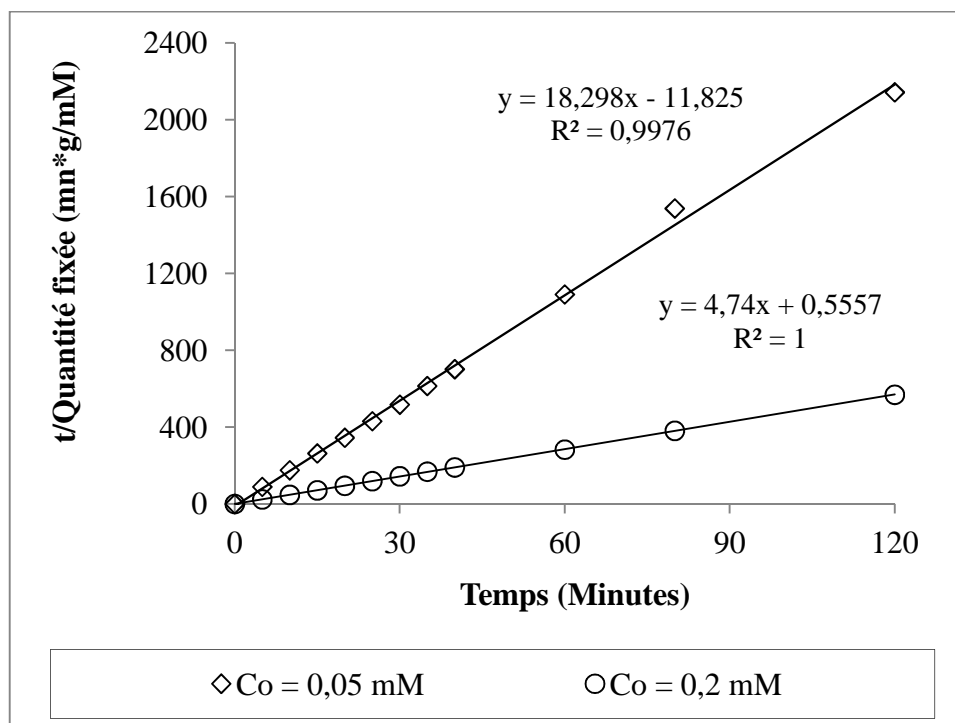


Figure 22 : Courbes pour les constantes de vitesse de sorption du colorant

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 22), de pente  $1/Qe_2$  et d'ordonnée à l'origine  $1/K_2(Qe_2)^2$ , avec des coefficients de détermination supérieurs à 0,99.

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

Les résultats de l'étude de l'influence du pH sur la sorption du colorant sont regroupés dans le tableau 8 et présentés sur la figure 23.

Tableau 8 : Influence du pH sur la sorption du colorant

pH	Co (mmole/l)	Absorbance	Ce (mmole/l)	Facteur de dilution	Ce (corrigée) (mmole/l)	Quantité fixée (mmol/g)
3,11	0,187	0,294	0,0032	0	0,0032	0,306
3,68	0,198	0,094	0,0010	0	0,0032	0,325
4,39	0,198	0,049	0,0005	20	0,011	0,313
5,14	0,198	0,184	0,0020	20	0,040	0,265
6,18	0,198	0,251	0,0027	20	0,054	0,241
6,74	0,198	0,311	0,0033	20	0,067	0,219
7,03	0,187	0,365	0,0040	20	0,080	0,178
7,34	0,187	0,289	0,0032	30	0,095	0,153
7,44	0,187	0,305	0,0034	30	0,101	0,144
8,21	0,181	0,35	0,0038	30	0,114	0,111
9,34	0,181	0,372	0,0040	30	0,121	0,099

Après l'examen des courbes de l'influence de pH dans la gamme pH 3 à pH 9, nous constatons que le pH a un effet notable sur les quantités éliminées du colorant. En effet, la sorption est favorisée par une diminution du pH (Figure 23).

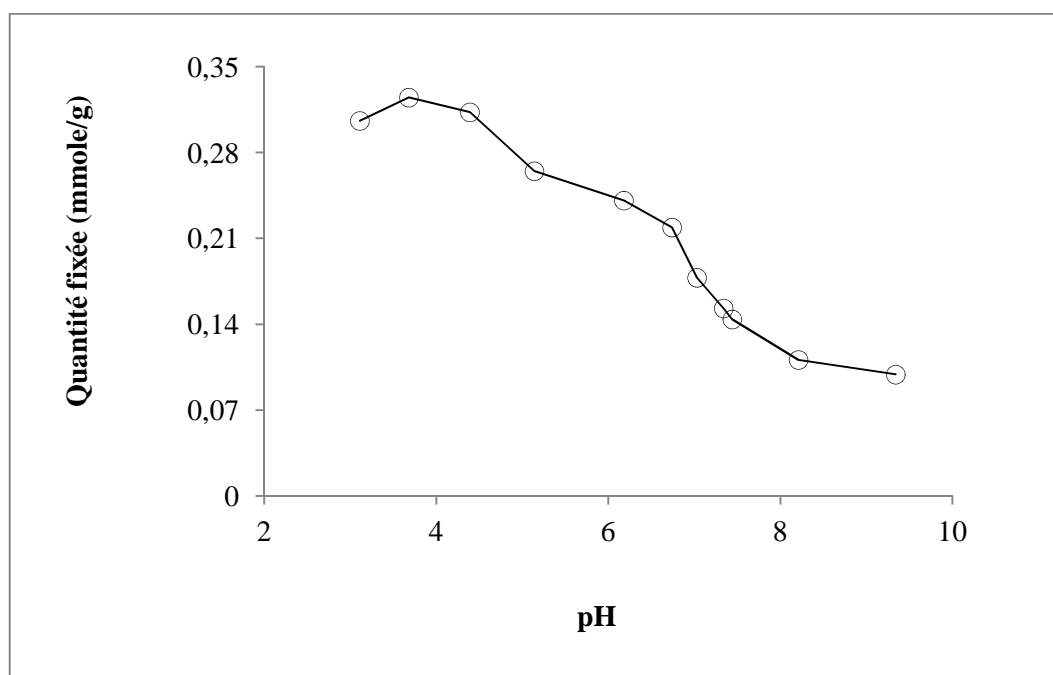


Figure 23 : Effet du pH sur la sorption du colorant

De tels effets ont été rapportés par plusieurs auteurs pour la sorption de ce colorant sur d'autres matériaux argileux (Bhattacharyya *et al.*, 2014) et interprétés communément par le fait que dans la gamme des valeurs de pH de 3 à 5, la Rhodamine 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.

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

Tableau 9 : Résultats de l'effet du rapport solide/solution sur la sorption du colorant

Masse d'argile (g)	Rapport solide/solution (g/l)	Co (mmole/l)	Absorbance	Ce (mmole/l)	Facteur de dilution	Ce (corrigée) (mmole/l)	Quantité fixée (mmol/g)
0,010	0,2	0,178	0,228	0,0024	30	0,071	0,537
0,015	0,3	0,178	0,098	0,0010	30	0,030	0,492
0,020	0,4	0,178	0,063	0,0006	30	0,019	0,396
0,025	0,5	0,178	0,100	0,0010	30	0,031	0,294
0,030	0,6	0,178	0,139	0,0014	30	0,043	0,225
0,040	0,8	0,178	0,130	0,0013	30	0,040	0,172

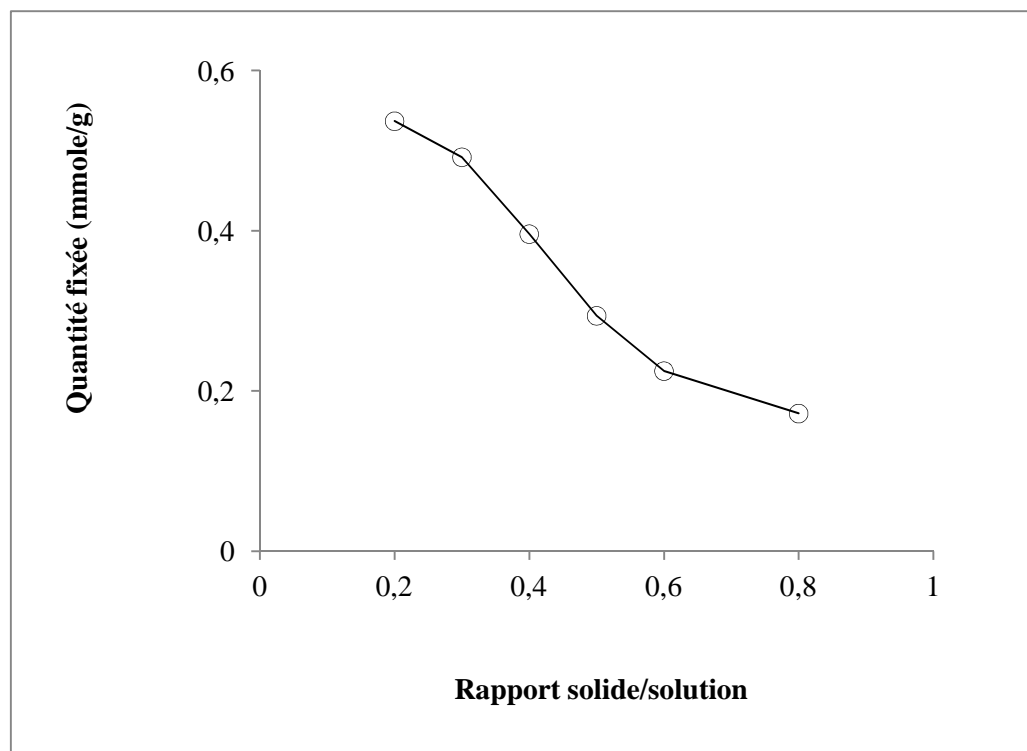


Figure 24 : Effet du rapport solide/solution sur la sorption du colorant

La figure 24 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.

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

Les isothermes de fixation de la Rhodamine sur l'argile purifiée en présence ou non du chlorure de sodium sont portées sur la figure 25. A partir des résultats expérimentaux obtenus (tableau 10 et 11), 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, leur présence entraînant une augmentation insignifiante de la sorption du colorant.

Tableau 10 : Sorption de la Rhodamine en fonction de sa concentration initiale

Co (mmole/l)	Absorbance	Ce (mM) * 10 <sup>-3</sup>	Facteur de dilution	Ce (corrigée) (mM) * 10 <sup>-3</sup>	Quantité fixée (mM/g) * 10 <sup>-3</sup>	Ce <sub>(cor.)</sub> / Q <sub>(fix.)</sub> (g/l)	Ln Ce	Ln Q <sub>(fix.)</sub>
19	0,062	0,660	10	6,596	41	0,160	1,886	3,722
38	0,112	1,191	10	11,915	87	0,137	2,478	4,465
57	0,186	1,979	10	19,787	124	0,160	2,985	4,821
76	0,119	1,266	20	25,319	169	0,150	3,232	5,130
95	0,133	1,415	20	28,298	222	0,127	3,343	5,404
114	0,165	1,755	20	35,106	263	0,133	3,558	5,572
133	0,181	1,926	20	38,511	315	0,122	3,651	5,752
143	0,128	1,362	20	27,234	384	0,071	3,304	5,951
152	0,107	1,138	30	34,149	393	0,087	3,531	5,973
171	0,092	1,011	30	30,330	469	0,065	3,412	6,150
190	0,09	0,989	30	29,670	534	0,056	3,390	6,281
209	0,142	1,560	30	46,813	541	0,087	3,846	6,293
228	0,174	1,912	30	57,363	569	0,101	4,049	6,344
247	0,241	2,648	30	79,451	558	0,142	4,375	6,325
266	0,213	2,341	40	93,626	575	0,163	4,539	6,354
304	0,290	3,187	40	127,473	588	0,217	4,848	6,377

Tableau 11 : Sorption du colorant en fonction de sa concentration initiale en présence de NaCl

Co (mmole/l)	Absorbance	Ce (mM) * 10 <sup>-3</sup>	Facteur de dilution	Ce (corrigée) (mM) * 10 <sup>-3</sup>	Quantité fixée (mM/g) * 10 <sup>-3</sup>	Ce <sub>(cor.)</sub> / Q <sub>(fix.)</sub> (g/l)	Ln Ce	Ln Q <sub>(fix.)</sub>
19	0,05	0,549	10	5,495	45	0,122	1,704	3,807
38	0,088	0,967	10	9,670	94	0,102	2,269	4,548
57	0,129	1,418	10	14,176	143	0,099	2,652	4,961
76	0,077	0,846	20	16,923	197	0,086	2,829	5,283
95	0,112	1,231	20	24,615	235	0,105	3,203	5,458
114	0,124	1,363	20	27,253	289	0,094	3,305	5,667
133	0,128	1,407	20	28,132	350	0,080	3,337	5,857
152	0,102	1,121	30	33,626	395	0,085	3,515	5,978
171	0,14	1,538	30	46,154	416	0,111	3,832	6,031
190	0,158	1,736	30	52,088	460	0,113	3,953	6,131
209	0,185	2,033	30	60,989	493	0,124	4,111	6,201
228	0,196	2,154	30	64,615	545	0,119	4,168	6,300
247	0,23	2,527	30	75,824	571	0,133	4,328	6,347
266	0,198	2,176	40	87,033	597	0,146	4,466	6,391
304	0,276	3,033	40	121,319	609	0,199	4,798	6,412

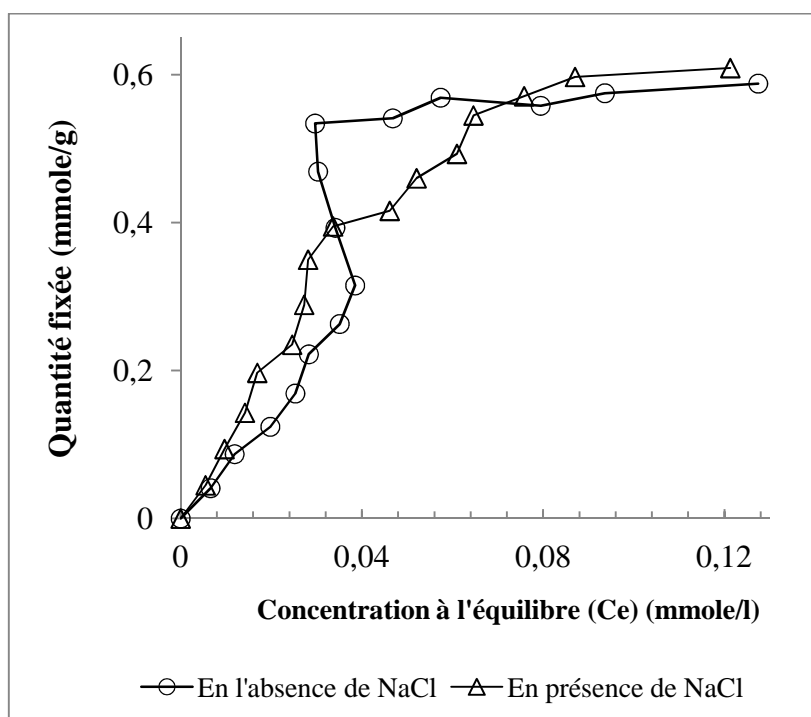


Figure 25 : Isotherme de sorption de Rhodamine B sur l'argile purifiée

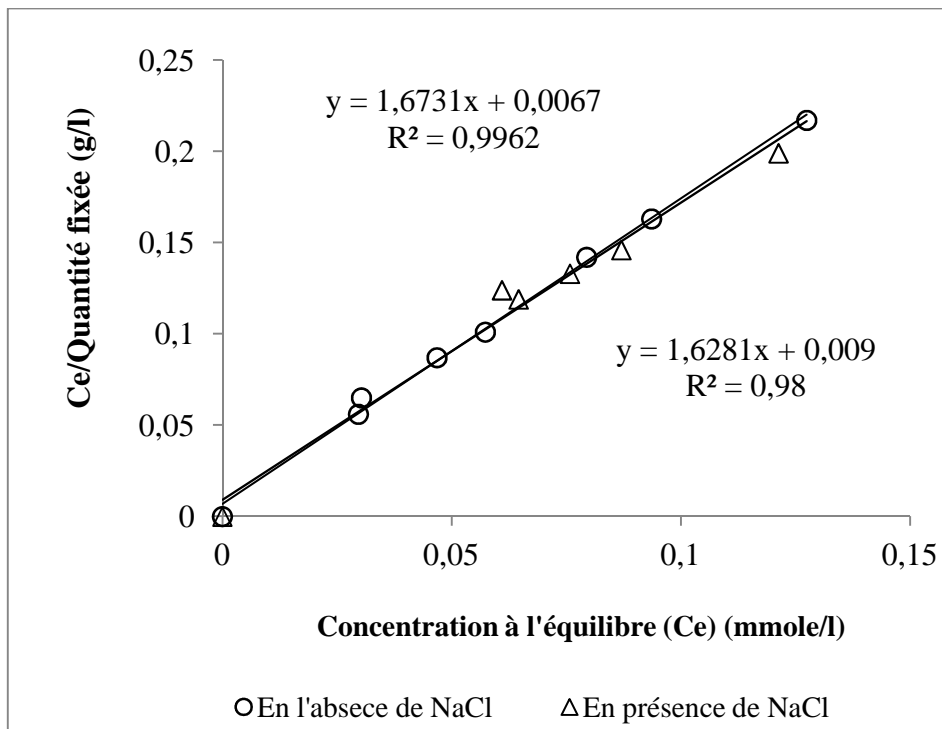


Figure 26 : Transformées linéaires de l'isotherme de Langmuir pour la sorption du colorant

L'examen des résultats présentés aux figures 26 et 27 indique que le modèle de Freundlich, dans le domaine des concentrations initiales inférieures à 0,16 mmole/l, convient pour décrire la sorption du colorant. En revanche, la rétention du colorant sur le matériau purifié apparaît bien corrélée avec le modèle de Langmuir aux concentrations supérieures à 0,16 mmole/l.

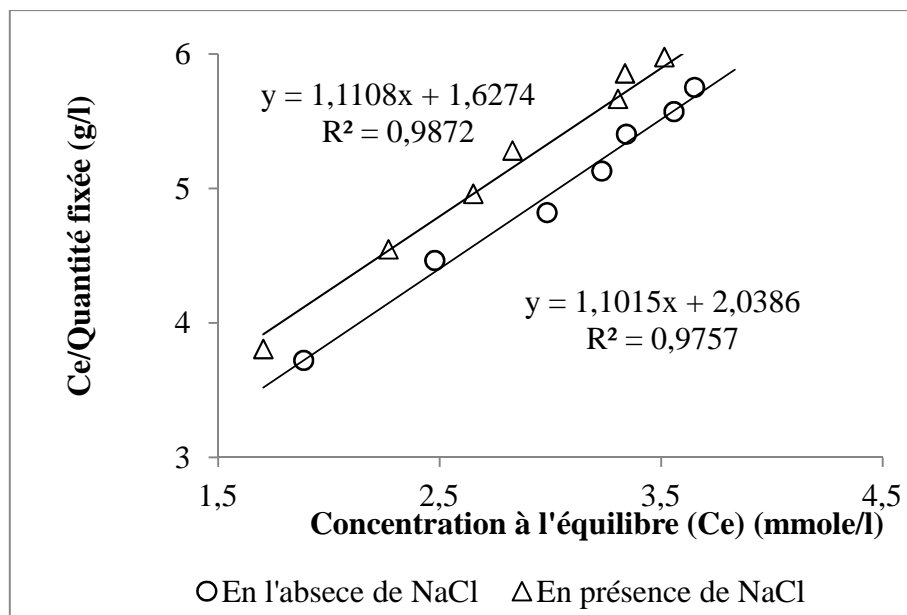


Figure 27: Transformées linéaires de l'isotherme de Freundlich pour la sorption du colorant

Le diffractogramme de RX obtenu après traitement du matériau argileux (Figure 28), en présence de la Rhodamine, révèle la présence d'une raie de diffraction qui correspond à la

distance interfeuille, d'une valeur de 19,51 Å suggère que l'intercalation du colorant dans l'espace interfoliaire a bien eu lieu. Cependant, à proximité de cette raie, une autre raie de diffraction à 12,07 Å, qui serait la signature d'une phase argileuse contenant d'autres cations intercalés est apparue et peut être attribuée à des ions de  $\text{Na}^+$  ou  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Ce phénomène n'est pas surprenant, étant donné que l'opération est effectuée en présence de ces espèces.

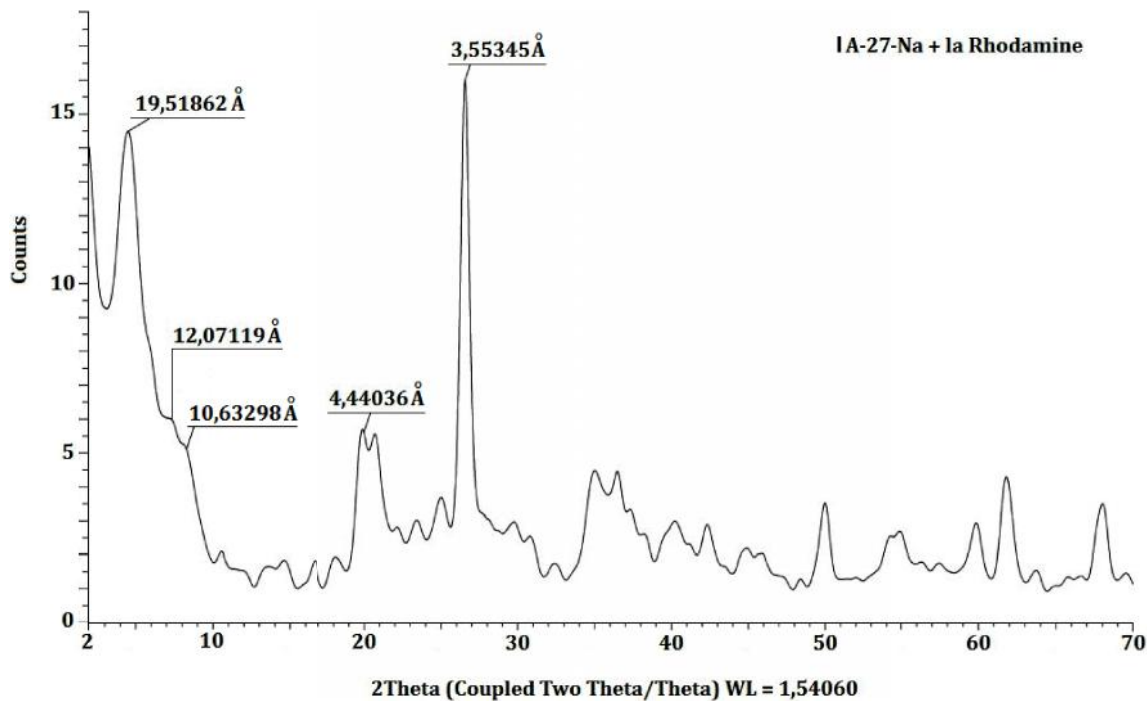


Figure 28: DRX de l'argile purifiée après traitement avec la Rhodamine

## Conclusion générale

Cette présente étude a pour objectif principal de valoriser les propriétés adsorptives de l'argile extraite du gisement de M'Zila (Mostaganem), ressource demeure très peu exploitée à ce jour, dans le domaine de piégeage de polluants toxiques des effluents de l'industrie textile et susceptible d'être présents dans l'environnement.

Elle nous a permis de dégager des conclusions de l'application de ce matériau pour l'élimination d'un colorant utilisé dans l'industrie textile (la Rhodamine B), reconnu comme étant génotoxique, neurotoxique et cancérigène.

L'argile brute utilisée est purifiée par sédimentation. La fraction inférieure de 2 $\mu$ m est homoionisée par le sodium, puis lavée plusieurs fois jusqu'à disparition des ions chlorure. La caractérisation de l'argile purifiée a montré que :

- l'argile utilisée est un interstratifié smectite-illite à dominance smectite renfermant la kaolinite, la calcite et le quartz comme impuretés ;
- et sa capacité d'échange cationique est de l'ordre de 70 meq/100g.

Au cours de cette étude, nous avons examiné les paramètres d'adsorption du colorant sur le matériau purifié, les résultats obtenus ont montré que :

- la cinétique de sorption du colorant sur l'argile est rapide et suit une expression de vitesse de deuxième ordre ;
- le pH a un effet notable sur les quantités éliminées du colorant. En effet, la sorption est optimale dans l'intervalle de pH compris entre 3 et 5 ;
- la sorption du colorant est affectée par une variation de la masse du sorbant ;
- le modèle de Freundlich, dans le domaine des concentrations initiales inférieures à 0,16 mmole/l, convient pour décrire la sorption du colorant. En revanche, la rétention du colorant sur le matériau purifié apparaît bien corrélée avec le modèle de Langmuir aux concentrations supérieures à 0,16 mmole/l ;
- et que l'argile testée pourrait constituer d'intéressant support pour le piégeage de Rhodamine B. En effet, le traitement de solutions contenant de 0,05 à 0,3 mmole/l a donné des résultats prometteurs. La capacité de sorption de l'argile testée est d'environ 60 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(8)**, 1631-1644.
- Auboiroux, M., Baillif, P., Touray, J. C., Bergaya, F. 1996, Fixation of  $Zn^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  by a Ca-montmorillonite, *Applied Clay Science*, **11**, 117 - 126.
- Azouz, A. 1994, Physico-chimie des tamis moléculaires, *Edition O. P. U.*, Alger.
- Bakhti, A., Derriche, Z., Iddou A., Larid, M. 2001, A study of the factors controlling the adsorption of Cr (III) on modified montmorillonites, *European Journal of Soil Sciences*, **52**, 683-692.
- 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.
- Bauer, C., Jacques, P., Kalt, A. 2001, Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of  $TiO_2$ . *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **140**, 87-92.
- 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.
- 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.
- Bergaoui L, Lambert JF, Suquet H, Che M. 1995. Cu on  $Al_{13}$ -pillared saponites: Macroscopic adsorption measurements and EPR spectra. *J. Phys. Chem.* **99**, 2155-2161.
- 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.
- 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 (8)**, 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.
- 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.
- 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.

- 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.
- Crini, G., 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal : a review. *Bioresource technology*, **97(9)**, 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. In. “Recent Developments in Ion Exchange 2” (P. A. Williams and M. J. Hudson, Eds). *Elsevier Applied Science*, London, pp. 75-84.
- El Hachmi, A. 2013.** Argile et minéraux argileux: propriétés physico-chimiques et propriétés et propriétés colloïdes *Universite Abdelmalek Essaadi* Tetouan.
- Farmer, C. 1974, Layered silicates, The Infrared Spectra of Minerals, *Monograph No 4, Mineralogical Society*, London, pp. 331-363.
- 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 bioavailability. *Toxicology Letters*, **151 (1)**, 203-210.
- Greene-Kelly, 1953. Identification of montmorillonite. *J. Soil Sci.* **4**, 233-237.
- 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.
- Hofman U., Klemen R. 1950. Verlust der antauschfähigkeit von lithiumionen an bentonit durch erhitzung. *zeits anorg, allgem. chem.* **262**, 95-99.
- Jouenne, C. A. 1984, Traité céramique et matériaux minéraux, *Edition Septima*, Paris, France.
- 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.
- Mahalakshmi, K., S. Suja, K. Yazhini, S. Mathiya and G.J. Kalavani, 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.
- Merouani, S. 2010. Dégradation sonochimique de la Rhodamine B en solutions aqueuses : Effets des ions hydrogénéocarbonates et carbonates et des matrices complexes. Mémoire de Magister, Université d’Annaba.
- Morel, R. 1989, Les sols cultivés, *Edition Technique et documentation–Lavoisier*, Paris, France.
- Ncibi, M.C., Mahjoub, B., Seffen, M., 2008, Adsorption de colorant métallifère par les fibres de *Posidonia oceanica*. (Use of *posidonia oceanica* fibers in textile dye). *Journal of Environmental Engineering and Science*, **7(6)**, 645-650.
- Pagga, U., Taegar, K., 1994, Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge. *Water Research.*, **28**, 1051-1057.

- Pedro, G., 1974), Structures et reactivite des argiles. *Bulletin du Groupe français des Argiles*, **26**, 9-55.
- 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.
- Rochat, J., Demenge, P., Rerat J.C. 1978, Toxicologic study of a fluorescent tracer: rhodamine B. *Toxicological European Research* **1**, 23-26.
- Richardson, S.D., Wilson, C.S., Rusch, K.A. 2004. Use of rhodamine water tracer in the marshland upwelling system. *Ground Water* **42**, 678-688.
- 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.
- Suyamboo, B.K., Perumal, R. 2012. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of a basic dye by *Citrullus lanatus* rind. Iran. *Journal of Energy and Environment*, **3(1)**, 23-34.
- 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.
- 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.
- Tucker, M. E. 2001, Sedimentary Petrology - An Introduction to the Origin of Sedimentary Rocks 3<sup>ème</sup> éditions, *Edition La Livrothèque*, Marseille, France.
- 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
- Zhu, M.X., Li, Y.P., Xie M., Xin, H.Z. 2005. Sorption of an anionic dye by uncalcined and calcined layered double hydroxides: a case study. *Journal of Hazardous Materials*, **B120**, 163-171.
- Zollinger, H. 1987. Colour chemistry-synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments. *VCH*, New York, p. 92-100.