

Université Abdelhamid Ibn
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
MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Présenté par

LAHMAR SARRA

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER EN SCIENCES AGRONOMIQUES

SPECIALITE : GESTION CONSERVATOIRE DES SOLS, DES EAUX ET
D'ENVIRONNEMENT

THEME

VALORISATION DES PROPRIETES ADSORBANTES D'UNE ARGILE,
EXTRAITE DU GISEMENT DE M'ZILA (MOSTAGANEM), DANS LE
DOMAINE DE LA DECOLORATION DES EFFLUENTS DE
L'INDUSTRIE TEXTILE

Soutenu publiquement le /06/2018

Devant le Jury

Président	LARID Mohamed	Pr.	Université de Mostaganem
Encadreur	BAKHTI Abdellah	Pr.	Université de Mostaganem
Examineur	BELHANAFI Hamida	MC. B	Université de Mostaganem

Structure d'accueil : Laboratoire de Biodiversité et Conservation des Eaux et des Sols

Année universitaire : 2017/2018

Remerciements

Avant tout je remercie Dieu qui m'a donné la force et le courage pour réaliser ce modeste travail.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à mon encadreur Monsieur le professeur BAKHTI Abdellah pour la confiance qu'il m'a témoigné en me confiant ce travail et d'avoir accepté de m'encadrer et son dévouements qui m'a été d'un grand soutien moral et qui m'a amené à réaliser ce travail ;

Je tiens également à remercier M. LARID Mohamed, professeur à l'université de Mostaganem, pour avoir accepté de présider le jury ;

Que Monsieur Mme BELHANAFAI Hamida soit remercié pour avoir accepté de faire partie du Jury.

Je saisis aussi, cette opportunité pour remercier l'ensemble des enseignants de l'université de Mostaganem, qui ont contribué à ma formation.

Et à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin pour la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à ma mère qui m'a toujours encouragé à aller de l'avant, pour son amour inestimable, pour sa confiance, ses sacrifices et toutes les bonnes valeurs qu'elle a su m'inculquer ;

A la mémoire de mon défunt père. J'espère que je serai à la hauteur de ses espérances ;

A mes sœurs pour leur tendresse, leur complicité et leur présence malgré la distance qui nous sépare ;

A ma nièce Sana, ma plus grande source de bonheur, j'espère que la vie lui réserve le meilleur ;

Je dédie ce travail à ma famille LAHMAR et à tous mes amis et surtout à ma chère Melle OUARED Nassima, qui était toujours présente pour moi ;

A la fin, je dédie ce travail à tous les étudiants de ma promotion du Parcours de formation Master «Gestion Conservatoire des Sols, des Eaux et d'Environnement» et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Résumé

Dans cette étude nous avons évalué la capacité d'élimination d'une argile purifiée et modifiée d'un colorant anionique Acid Green.

L'argile naturelle utilisée, qui provient du gisement de Mostaganem, a été traitée par une solution diluée d'acide chlorhydrique puis échangée au sodium. L'argile sodique obtenue par sédimentation, est modifiée par insertion entre ses feuillets une espèce organique d'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA).

Le traitement de solutions contenant de 0 à 0,12 mmole L⁻¹ d'Acid Green a montré que la capacité d'élimination de l'argile organophile est d'environ 0,15 mmole g⁻¹.

Summary

In this study we evaluated the removal ability of purified clay modified with anionic dye Acid Green.

The natural clay used which comes from the Mostaganem deposit, was treated with hydrochloric acid solution and then exchanged with sodium. Sodium clay obtained by sedimentation is modified by insertion between its layers an organic hexadecyltrimethylammonium species (HDTMA).

The treatment of solutions containing 0.2 mmol L⁻¹ of ACID GREEN has shown that the removal capacity of the organophilic clay is about 0.15 mmol g⁻¹.

ملخص

في هذه الدراسة قمنا بقياس قدرة ازالة ملون صناعي يدعى الحمض الأخضر باستعمال معدن الطين المعالج.

الطين الطبيعي المستخدم، المستخلص من منجم مستغانم، عولجة بمحلول حمض الكلور ثم بمحلول كلور الصوديوم. معدن الطين الصودي، المحصل عليه بالترسيب، تم معالجته بادخال بين وريقاته شوارد سداسي دسيل لثلاثي ايتيل الامونيوم.

معالجة محلول يحتوي على 12.0 مول/ل من ملون الحمض الأخضر بينت ان قدرة ازالة هذا الملون تقارب 0.15 ممول/غ.

Sommaire

	Page
Introduction	01
PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE	03
Chapitre I : Notions sur les argiles	04
I. 1. Définition	04
I. 2. Structure des argiles	04
I. 3. Classification des minéraux argileux	05
I. 3. 1. Groupe des minéraux du type 1/1 (Te-Oc) ou minéraux à 7 Å	05
I. 3. 2. Groupe des minéraux du type 2/1 (Te-Oc-Te) ou minéraux à 10 Å	06
I. 4. Substitutions isomorphiques	06
I. 5. Les smectites	06
I. 6. Principales propriétés physico-chimiques des smectites	08
I. 6. 1. Hydratation interfoliaire, gonflement et dispersion des feuillets	08
I. 6. 2. Propriété d'échange d'ions	08
I. 7. Phénomènes d'échanges	08
I. 7. 1. Causes d'échange	08
I. 7. 2. Facteur influençant sur l'échange	09
<i>I. 7. 2a. Influence des cycles d'humectations et dessiccations</i>	09
<i>I. 7. 2b. Influence du pH</i>	09
I. 8. Capacité d'échange cationique	09
I. 8. 1. Définition	09
I. 8. 2. Mesure de la capacité d'échange cationique	09
I. 9. Capacité d'échange anionique	10
I. 10. Adsorption des espèces anioniques organiques sur des argiles	11
Chapitre II : Les colorants de synthèse	13
II. 1. Introduction	13
II. 2. Classification des colorants textiles	14
II. 2. 1. Classification chimique	14
<i>II. 2. 1. a. Les colorants azoïques</i>	14
<i>II. 2. 1. b. Les colorants triphénylméthanes</i>	14
<i>II. 2. 1. c. Les colorants indigoïdes</i>	15
<i>II. 2. 1. d. Les colorants xanthènes</i>	15
<i>II. 2. 1. e. Les colorants anthraquinoniques</i>	15

II. 2. 1. f. <i>Les phtalacyanines</i>	16
II. 2. 1. g. <i>Les colorants nitrés et nitrosés</i>	16
II. 2. 2. Classification tinctoriale	16
II. 2. 2. a. <i>Les colorants anioniques</i>	16
II. 2. 2. b. <i>Les colorants cationiques</i>	16
II. 2. 2. c. <i>Les colorants développés ou azoïques insolubles</i>	17
II. 2. 2. d. <i>Les colorants de cuve</i>	17
II. 2. 2. e. <i>Les colorants réactifs</i>	17
II. 2. 2. f. <i>Les colorants à mordants</i>	17
II. 2. 2. g. <i>Les colorants directs</i>	18
II. 2. 2. h. <i>Les colorants dispersés</i>	18
II. 3. Toxicité des colorants de synthèse	18
II. 3. 1. Les effets des colorants sur l'environnement	19
II. 3. 2. Les dangers évidents	19
II. 3. 2. a. <i>Eutrophisation</i>	19
II. 3. 2. b. <i>Sous.oxygénation</i>	19
II. 3. 2. c. <i>Couleur, turbidité, odeur</i>	20
II. 3. 3. Les dangers à long terme	20
II. 3. 3. a. <i>La persistance</i>	20
II. 3. 3. b. <i>Bioaccumulation</i>	20
II. 3. 3. c. <i>Cancer</i>	20
II. 3. 3. d. <i>Sous produit de chloration</i>	20
PARTIE EXPERIMENTALE	21
Chapitre I : Caractérisation de l'argile étudiée et le colorant testé	22
I. 1. Nature et l'origine de l'échantillon argileux	22
I. 2. Purification de l'argile naturelle	23
I. 3. Caractérisation de l'argile purifiée	24
I. 3. 1. Détermination de la CEC de l'argile purifiée	24
I. 3. 2. Caractérisation par diffraction des rayons X	26
I. 4. Caractérisation du colorant étudié	30
Chapitre II : Elimination d'un colorant acide par les argiles étudiées	33
II. 1. Cinétique d'adsorption	33
II. 1. 1. Modèle cinétique de premier ordre	33
II. 1. 2. Modèle cinétique de second ordre	34
II. 2. Influence du pH	34
II. 3. Effet du rapport solide /solution	34
II. 4. Isothermes d'adsorption	34
II. 4. 1. Modèle de Freundlich	35

II. 4. 2	Modèle de Langmuir	35
II. 5.	Etude de l'élimination du colorant Acid Green	34
II. 5. 1.	Cinétique	35
II. 5. 2.	Influence du pH	37
II. 5. 3.	Influence du rapport solide /solution	39
II. 3.	Isotherme d'adsorption du colorant	40
	Conclusions	43
	Références bibliographiques	45

Introduction

Les industries textiles utilisent de larges quantités d'eau et de produits chimiques dont les colorants synthétiques. Ces derniers ont été élaborés pour être résistants aux conditions environnementales telles que la lumière, la température, l'attaque microbienne ainsi que les agents oxydants, rendent les traitements biologiques difficilement applicables et leur élimination des eaux résiduaires (Extremera *et al.*, 2012; Sayah *et al.*, 2017). Les eaux usées sont ainsi souvent fortement chargées en colorants (Dos Santos *et al.*, 2013). Cela pose problème en particulier dans les pays qui, ayant des ressources hydriques limitées, utilisent les eaux usées pour l'irrigation (Gumel *et al.*, 2015). 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 (Ben Mansour *et al.*, 2011; Guo *et al.*, 2013).

De nombreux travaux se sont portés sur l'élimination de colorants cationiques par les argiles naturelles (Hang and Brindley, 1970 ; Bakhti, 2005) ; cependant, peu d'études se sont intéressées à l'élimination de colorants anioniques sur les argiles naturelle bien que cette catégorie de colorants est plus répandue que les colorants cationiques (Yariv and Cross, 2001; Errais, 2011). La raison majeure est liée à la difficulté pour une argile naturelle de fixer des anions. En effet, les argiles sont chargées négativement (Ruellan and Delétang, 1967 ; Caillère et al., 1982; Decarreau, 1990 ; Dyer and Gallardo, 1990). Généralement pour éliminer ces colorants acides on a recours à des traitements de l'argile pour rendre sa charge globale de surface plutôt positive. Dans le domaine de l'adsorption, en milieu aqueux, ce sont surtout les argiles insérées par des espèces organiques cationiques, désignées par argiles organophiles (Yariv and Cross, 2001 ; Bouras, 2003 ; Bakhti, 2005), qui ont été utilisées dans le traitement de polluants organiques anioniques (Yariv and Cross, 2001 ; Bouras, 2003).

Dans ce contexte, le travail présenté dans ce mémoire a pour centre d'intérêt principal la valorisation des propriétés adsorbantes d'une argile, extraite du gisement de M'Zila (Mostaganem), dans le domaine de la décoloration des effluents de l'industrie textile. Dans cette étude le colorant considéré est l'ACID GREEN, une substance organique anionique de la famille des colorants acides, est susceptible d'être présente dans les eaux de rejet de l'industrie textile.

Cette étude est subdivisée en deux 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, l'Acid Green, par une argile de gisement de M'Zila. Elle comprend deux chapitres :
 - le premier chapitre porte sur la caractérisation des matériaux argileux étudiés et le colorant testé ;
 - le deuxième chapitre a été consacré à l'étude de l'élimination du colorant par les argiles utilisées.
- Enfin, une synthèse de tous les résultats est donnée dans la conclusion générale.

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : NOTIONS SUR LES ARGILES

Chapitre I : Notions sur les argiles

I. 1. Définition

Le terme argile peut désigner soit un minéral, soit une roche, soit un sol. Les minéraux argileux sont des alumino-silicates hydratés se présentant sous la forme de très petits cristaux, dont la taille est de l'ordre du micron (Duchaufaour, 1988). L'argile est généralement un mélange de phases solides de compositions diverses et de minéraux argileux responsables de ses propriétés : gonflement, plasticité et propriétés d'adsorption (Hang and Brindley, 1970 ; El Hachmi, 2013).

I. 2. Structure des argiles

Les minéraux argileux, à l'exception du groupe relativement peu important des argiles dites fibreuses, sont constitués d'un empilement de feuillets de structure bien définie, séparés par des intervalles appelés : espaces interfoliaires (Decarreau, 1990). Chaque feuillet se présente comme une superposition de plans ioniques organisés suivant deux types précis de couches : le type tétraédrique (Te) et le type octaédrique (Oc). L'association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire représente l'unité structurale du minéral phylliteux (Figure 1). Quatre ions principaux forment la structure des feuillets : les ions Si^{4+} ; Al^{3+} , O^{2-} et OH^- de plus, selon le type d'argile, d'autres ions sont également rencontrés tels que: Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} (Caillère *et al.*, 1982).

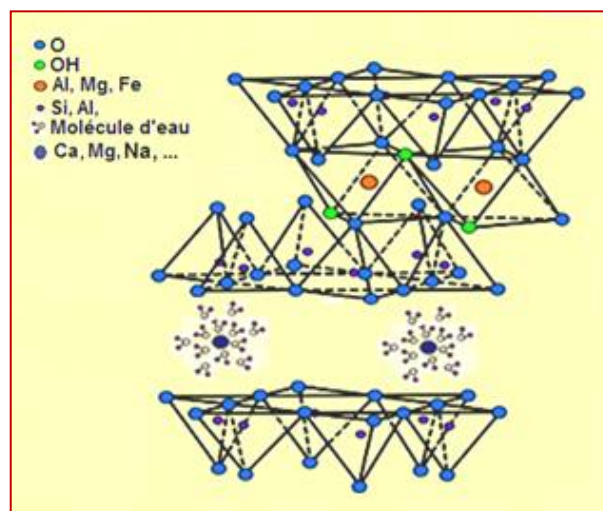


Figure 1 : Schéma structural d'une argile 2/1 (Poppe *et al.*, 2001)

Dans le feuillet, un ion silicium Si^{4+} s'insère dans l'espace compris entre quatre ions O^{2-} disposés autour de lui ; géométriquement, Si^{4+} occupe le centre d'un tétraèdre dont les quatre

sommets seraient les centres des ions O^{2-} ; le silicium est dit en position tétraédrique (Brindley and Brown 1980). L'ion aluminium Al^{3+} se trouve dans le feuillet situé dans l'espace compris entre six ions O^{2-} ou OH^- , géométriquement, Al^{3+} occupe le centre d'un octaèdre dont les six sommets seraient les centres des six ions O^{2-} ou OH^- périphériques ; l'aluminium est dit en position octaédrique (Figure 1). 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.

I. 3. Classification des minéraux argileux

On distingue parmi les minéraux argileux trois grands groupes (1/1, 2/1 et 2/1/1), leur distinction 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 (Duchaufour, 1988 ; Chevalier et al. 1994) (Figure 2).

I. 3. 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 (≤ 15 méq/100 g) (cas des kaolinites) (Morel, 1989).

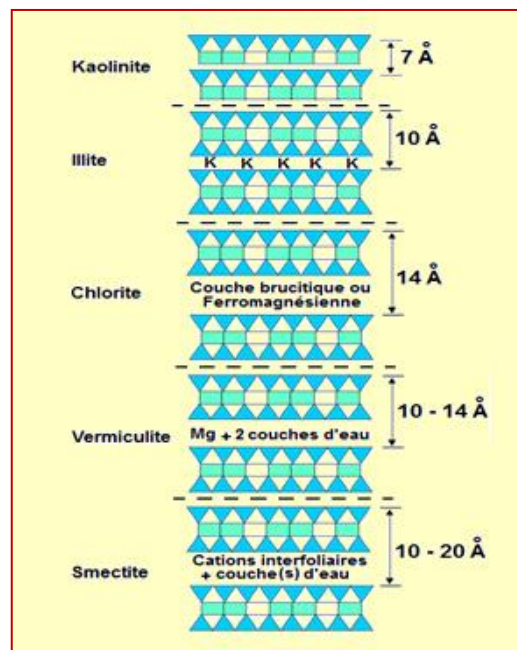


Figure 2 : Classification des minéraux argileux (El Hachmi, 2013)

I. 3. 2. Groupe des minéraux du type 2/1 (Te-Oc-Te) ou minéraux à 10 Å

Ce type correspond aux illites, smectites, vermiculites et chlorite gonflante; 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) (Decarreau, 1990). 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. Substitutions isomorphiques

Elles correspondent au remplacement d'un cation du réseau par un cation de charge inférieure, égale ou supérieure. Deux types de substitutions peuvent se produire (Tessier, 1984 ; Fripiat *et al.*, 1971) :

- des substitutions dans la couche tétraédrique, Si^{4+} peut être remplacé par Al^{3+} ou Fe^{3+} ;
- des substitutions dans la couche octaédrique, Al^{3+} peut être remplacé par Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} dans les minéraux dioctaédriques, Mg^{2+} peut être remplacé par Li^+ , Fe^{2+} ou Fe^{3+} dans les minéraux trioctaédriques. Le cas le plus fréquent est celui du remplacement d'un ion métallique de charge (n) par un ion métallique de charge (n^{-1}) ce qui crée un déficit de charge positive. Il n'est généralement pas possible, pour des raisons stériques, d'introduire d'autres cations dans la structure. Les cations compensateurs sont donc localisés entre les feuillets à proximité des défauts de charge. Dans le cas des minéraux argileux, ces cations sont peu liés au réseau des oxygènes de surface et peuvent s'hydrater en provoquant une augmentation de la distance entre deux feuillets (Caillère *et al.*, 1982). Ils sont généralement facilement échangeables contre d'autres cations. Leur proportion pondérale permet de définir la capacité d'échange de l'argile (Fripiat *et al.*, 1971).

I. 5. Les smectites

Les smectites sont des phyllosilicates de type 2/1 (ou Te-Oc-Te), constituées de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. Elles diffèrent selon que les

substitutions isomorphiques sont prédominantes dans les couches tétraédriques et/ou octaédriques ainsi que selon la composition chimique de leurs couches octaédriques, autrement dit suivant que si le minéral est dioctaédrique ou trioctaédrique (El Hachmi, 2013) (Figure 3).

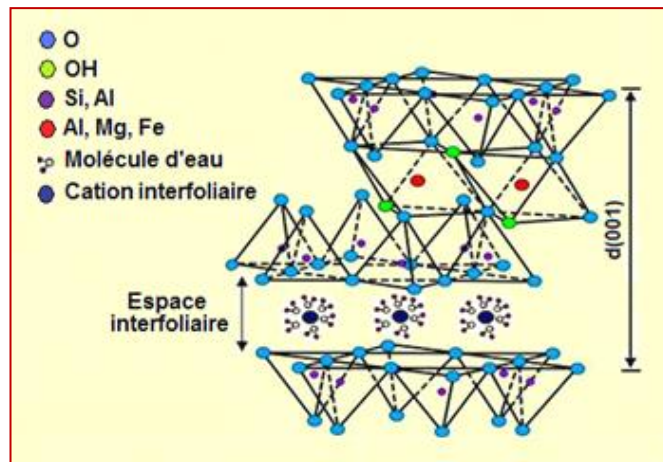


Figure 3 : Structure d'une smectite (El Hachmi, 2013)

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). Ces substitutions sont compensées par des cations, essentiellement Ca, ou Na en position interfoliaire associés à des molécules d'eau en quantité variable. 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 subissent par hydratation ou dessiccation des variations importantes de volume.

I. 6. Principales propriétés physico-chimiques des smectites

I. 6. 1. Hydratation interfoliaire, gonflement et dispersion des feuillets

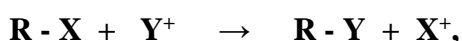
Une des propriétés les plus remarquables des smectites est leur capacité de gonflement résultant de la présence d'eau dans l'espace interfeuille. Une smectite dispersée dans l'eau donne très facilement une suspension colloïdale stable.

I. 6. 2. Propriété d'échange d'ions

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

I. 7. Phénomènes d'échanges

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



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

I. 7. 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, tout 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 ; Caillère et al., 1982).

I. 7. 2. Facteur influençant sur l'échange

I. 7. 2. a. 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'autres rétrogradent les cations en conditions sèches (montmorillonite) (Duchaufour, 1988).

I. 7. 2. b. Influence du pH

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

I. 8. Capacité d'échange cationique

I. 8. 1. Définition

La capacité d'échange cationique 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 de 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.

I. 8. 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 doser la quantité fixée sur les sites d'échange par spectrophotométrie (Hang and Brindley, 1970 ; Chiu *et al.*, 1990 ; Bakhti *et al.*, 2001). Le nombre de sites d'échange correspond exactement au nombre d'ions quantifié. Le résultat est exprimé en nombre de charges pour 100g de sol (méq/100g). La CEC correspond donc au nombre de sites négatifs proposés à l'adsorption par l'argile et l'humus du sol. Chaque sol a sa CEC qui correspond à la quantité de cations qu'il peut fixer, à un pH

donné. Ces cations peuvent être des acides faibles ou des acides forts (H_3O^+). Il est préférable que ce soit des acides faibles qui occupent les sites de fixation : Ca^{2+} , K^+ , NH_4^+ car ceux-ci sont les plus intéressants d'un point de vue nutritif pour la plante. Connaître la valeur de la CEC est indispensable à une bonne interprétation des teneurs en éléments cationiques échangeables (K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , ...) (Morel, 1989). 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.

Tableau 1 : Les valeurs des CEC pour quelques minéraux argileux (Caillère *et al.*, 1982)

Minéral	CEC (meq/100g)
Kaolinite	5 - 15
Illite	20 - 45
Smectite	80 - 120
Vermiculite	100 - 150
Chlorite	10 - 40

I. 9. Capacité d'échange anionique

Les relations entre les anions et la fraction argileuse des sols sont en principe de deux sortes : d'une part répulsion entre les anions et les charges négatives développée par les argiles, d'autre part liaison des anions avec la surface externe des argiles, dans certaines conditions, grâce à l'intervention de phénomènes électrostatiques ou chimiques. D'après de nombreux auteurs l'adsorption des anions se ferait également et même essentiellement par remplacement des hydroxyles des argiles (Ruellan and Delétang, 1967; Dyer and Gallardo, 1990). La grandeur de la réaction dépendrait de leur accessibilité, le seul facteur empêchant une substitution complète est le fait que beaucoup de ces derniers sont situés entre les feuillets donc difficilement accessibles pour certaines argiles. Donc, ce sont les hydroxyles situés en bordure de feuillets qui seraient échangeables (Morel, 1989). En effet, la capacité d'échange en anions croît quand la concentration en argile croît et quand la surface par unité de volume croît. Plusieurs auteurs montrèrent que pour les argiles dont la capacité d'échange en cations est due aux liaisons de bordure (kaolinite) les capacités d'échange en anions et cations sont comparables; par contre, pour les smectites et la vermiculite, la capacité d'échange en anions est beaucoup plus faible que celle en cations (Ruellan and Delétang, 1967; Dyer and Gallardo, 1990 ; Khatem, 2017).

I. 10. Adsorption des espèces anioniques organiques sur des argiles

Les argiles sont des minéraux hydrophiles. Leur incorporation dans les milieux organiques provoque une mauvaise dispersion due à l'incompatibilité entre les particules d'argile (hydrophile) et les matrices organiques (hydrophobe ou lipophile) (Cabrera *et al.*, 2015 ; Khatem, 2017). Ainsi, afin d'augmenter la miscibilité de ces phyllosilicates avec les matrices organiques, il est nécessaire de les rendre plus organophiles. Cette modification se fait par le remplacement du cation échangeable inorganique par un surfactant cationique organique, tels que des ammoniums, des phosphoniums,... lors d'une réaction d'échange. Ces surfactants (molécules tensioactives) possèdent une tête polaire hydrophile et une chaîne aliphatique apolaire. Lors de la réaction d'échange, la tête polaire du tensioactif remplace le cation et le surfactant se loge dans l'espace interfoliaire rendant ainsi l'argile organophile. (Hermosin and Cornejo, 1989 ; Khatem, 2017). Les argiles organophiles sont donc des argiles échangées avec des agents de surfaces spécifiques pour acquérir des propriétés favorisant leur dispersion dans les milieux organiques. Elles présentent un intérêt considérable en raison de l'importance de leurs applications dans différents secteurs industriels (traitement des eaux, forage, peintures, fonderie, cosmétiques...) (Jayne and Boyd, 1991; Khatem, 2017). En réalité ces argiles organiques sont une reproduction du complexe organo-argileux du sol, et selon le type de cation organique, la charge laminaire de l'argile et le degré de saturation, le matériau résultant a une grande diversité (Hermosin and Cornejo, 1989). Cette substitution améliore, les propriétés adsorptives de l'argile vis-à-vis des composés ioniques hydrophobes (Cabrera *et al.*, 2015). Aussi, les argiles sont chargées négativement (Ruellan and Delétang, 1967 ; Caillère et al., 1982; Decarreau, 1990 ; Dyer and Gallardo, 1990). Généralement pour éliminer les espèces anioniques on a recours à des traitements de l'argile pour rendre sa charge globale de surface plutôt positive. Dans le domaine de l'adsorption, en milieu aqueux, ce sont surtout les argiles insérées par des espèces organiques cationiques, désignées par argiles organophiles (Yariv and Cross, 2001 ; Bouras, 2003 ; Khatem, 2017), qui ont été utilisées dans le traitement de polluants organiques anioniques (Yariv and Cross, 2001 ; Bouras, 2003 ; Khatem, 2017).

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

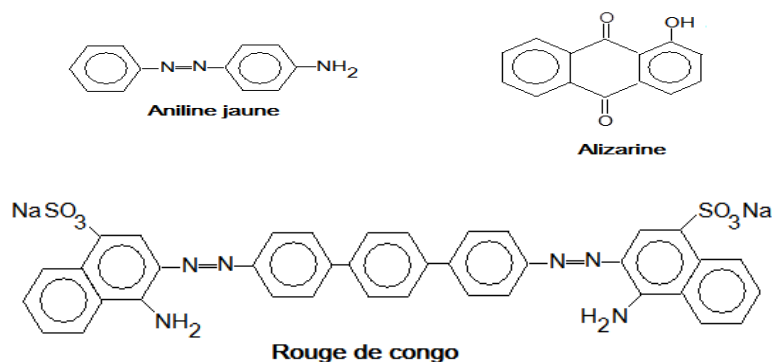
CHAPITRE II : LES COLORANTS DE SYNTHÈSE

Chapitre II : Les colorants de synthèse

II. 1. Introduction

On désigne par le terme de colorant toute substance colorée, d'origine organique ou minérale, capable de se fixer sur un support (textile, papier, aliment...) et de changer sa couleur. Un colorant peut être une teinture s'il est soluble dans le milieu qu'il colore ou un pigment s'il est insoluble dans ce milieu (Hammami, 2008). L'apparition des teintures naturelles remonte très loin. En Egypte, à l'époque pharaonique, on pratiquait déjà cet art, mais il semblerait que le véritable berceau de la teinture se trouvait en Mésopotamie, les gaulois et les germains commencèrent à utiliser des teintures au cours du dernier millénaire avant J.-C. (Errais, 2011). Aux fils des temps, les progrès considérables de la chimie donnent naissance à de nouveaux colorants synthétiques et l'on s'aperçut qu'ils résistaient aussi bien que les colorants naturels aux agressions du temps. Aujourd'hui, la quasi totalité des colorants et d'origine synthétique en raison de leur bon marché, de leur résistance à la lumière et à la putréfaction (Ncibi *et al.*, 2008 ; Errais, 2011). La coloration des substances résulte d'une absorption sélective de certaines radiations composant la lumière blanche. Cette absorption est due à la présence dans la molécule de colorant de groupements fonctionnels insaturés appelés chromophores, absorbant la lumière (Golka *et al.*, 2004). Comme exemple on peut citer: —N=N— , —NO_2 , —NO . Un chromophore est insuffisant pour faire apparaître la coloration: il absorbe dans l'UV, mais il doit être conjugué avec d'autres groupements chromophores pour que la molécule soit colorée (Pagga and Taegar, 1994 ; Robinson *et al.*, 2002 ; Golka *et al.*, 2004 ; Errais, 2011). D'autres groupements appelés auxochromes, groupements fortement polaires acides ou basiques (amine, carboxyle, sulfonés et hydroxyle), sont aussi responsables d'une manière indirecte de la coloration des substances (Pagga and Taegar, 1994 ; Golka *et al.*, 2004), puisque leur existence dans les molécules de colorants fait déplacer la longueur d'onde d'absorption vers les plus faibles énergies et rendent ainsi la coloration plus visible. Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes (Lefustec, 1979). Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques (Golka *et al.*, 2004 ; Khatem, 2017).

Exemples de structures de colorants (Lefustec, 1979) :



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).

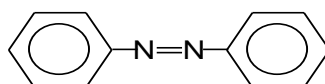
II. 2. 1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore (Lefustec, 1979 ; Bakhti, 2005 ; Khatem, 2017).

II. 2. 1. a. Les colorants azoïques

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

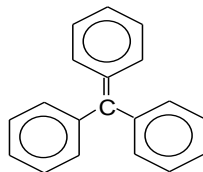
Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Ces composés organiques, cancérigènes (Golka *et al.* 2004), sont réfractaires aux procédés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



II. 2. 1. b. Les colorants triphénylméthanes

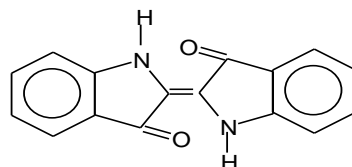
Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques ont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

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 ; Sayeh *et al.*, 2017).



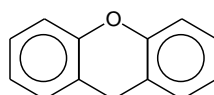
II. 2. 1. c. Les colorants indigoïdes

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).



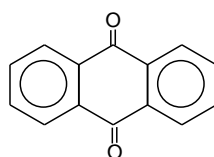
II. 2. 1. d. Les colorants xanthènes

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, textile et impression (Tahir *et al.* 2008).



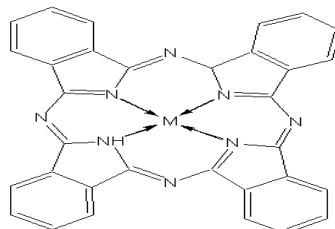
II. 2. 1. e. Les colorants anthraquinoniques

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



II. 2. 1. f. Les phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Différentes couleurs peuvent être créées par différents ions métalliques. Les colorants phtalocyanines ont beaucoup d'importance, en particulier lors de la coloration de matières plastiques (Lefustec, 1979).



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

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupement ($-\text{NO}_2$) en position ortho d'un groupement électrodonneur ($-\text{OH}$ ou $-\text{NH}_2$) (Lefustec, 1979).

II. 2. 2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. 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 ; Ben Mensour *et al.*, 2011).

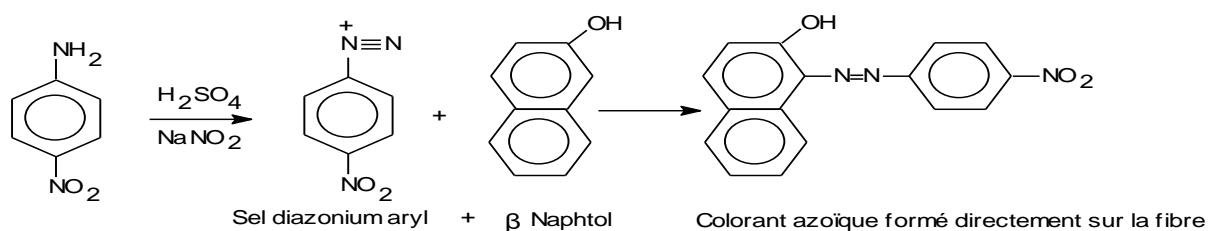
II. 2. 2. b. Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine

et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes (Crini, 2006).

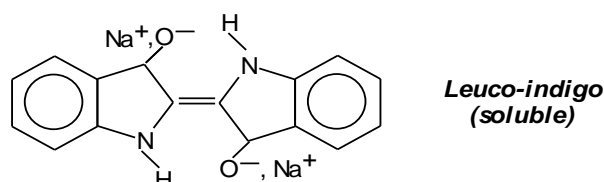
II. 2. 2. c. Les colorants développés ou azoïques insolubles

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



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

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leuco-dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la ré-oxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou les tissus utilisés notamment pour la confection des blue-jeans (Ben Mensour *et al.*, 2011).



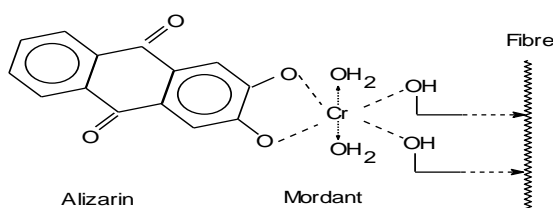
II. 2. 2. e. Les colorants réactifs

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

II. 2. 2. f. Les colorants à mordants

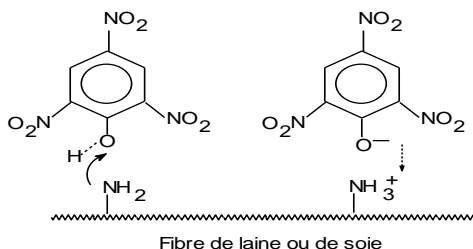
Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer

pour donner différents complexes colorés avec le textile (Ben Mensour *et al.*, 2011 ; Errais, 2011).



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 (Ben Mensour *et al.*, 2011).



II. 2. 2. h. Les colorants dispersés

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

II. 3. Toxicité des colorants de synthèse

Les industries textiles sont en général de grosses consommatrices d'eau et de réactifs chimiques dont les colorants synthétiques. Une partie non négligeable (10 à 15 %) de ces derniers se retrouve dans les eaux de rejet (Ben Mensour *et al.*, 2011). Or ces substances toxiques sont réfractaires aux procédés de traitement habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation (Lefustec, 1979). La toxicité des différents types de colorants a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires. Ces études ont montré que l'effet toxique des colorants est en fait dû à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sels de baryum et de plomb (Errais, 2011). Ces substances attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer. Des études faites sur divers colorants

commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues (Hammami, 2008 ; Ben Mensour *et al.*, 2011 ; Errais, 2011). Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides (Lefustec, 1979 ; Ben Mensour *et al.*, 2011 ; Errais, 2011; Khatem, 2017). Par ailleurs, il a été prouvé, chez les humains que certains colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques (Hammami, 2008). Aussi, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques (Errais, 2011).

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

La plupart des colorants de l'industrie textile sont conçus pour être récalcitrants aux conditions environnementales telles que la lumière, la température, l'attaque microbienne ainsi que les agents oxydants (Pagga et Taeger 1994 ; Ncibi *et al.*, 2008). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels (Hammami, 2008). Le rejet des eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire (Ben Mensour *et al.*, 2011).

II. 3. 2. Les dangers évidents

II. 3. 2. a. Eutrophisation

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

II. 3. 2. b. Sous-oxygénation

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Errais, (2011) 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 (Ben Mensour *et al.*, 2011).

II. 3. 2. c. Couleur, turbidité, odeur

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Des auteurs ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5×10^{-6} g/L (Hamsas, 2008). Ces substances colorantes ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes (Robinson *et al.*, 2002).

II. 3. 3. Les dangers à long terme

II. 3. 3. a. La persistance

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

II. 3. 3. b. Bioaccumulation

Les colorants, en général, sont considérés comme essentiellement non biodégradables dans des conditions aérobies. Après dispersion, ils se répandent dans le système aquatique principalement par la dispersion de fines particules en suspension. Ces polluants finissent par s'accumuler dans les couches aérobies des sédiments de surface où ils persistent. Golka *et al.*, (2004) présentent des valeurs expérimentales sur la bioaccumulation dans les poissons.

II. 3. 3. c. Cancer

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques d'après Golka *et al.*, (2004) et leuco-dérivé pour les triphénylméthanés selon Ben Mensour *et al.*, (2011).

II. 3. 3. d. Sous produits de chloration

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

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE I : CARACTÉRISATION DES ARGILES ETUDIÉES ET LE COLORANT TESTÉ

Chapitre I : Caractérisation des argiles étudiées et le colorant testé

I. 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 Tédelès, dans la wilaya de Mostaganem (Figure 4). 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 4 : Localisation du gisement de M'Zila

L'exploitation se fait à ciel ouvert, une unité de traitement et de valorisation permet d'obtenir un produit marchand, utilisé par l'ENAFOR pour la fabrication de boues de forages. L'échantillon argileux que nous avons utilisé, est extrait du gisement sous forme de blocs de diamètre supérieur à 1cm et inférieur à 15cm, il se présente en masse onctueuse, sa couleur est le vert-gris (Figure 5), non friable par temps sec et gonflante par temps humide. Après broyage et tamisage, L'échantillon est réduit en grains de diamètre inférieur ou égal à 0,1 mm.



Figure 5: L'échantillon argileux brut

I. 2. Purification de l'argile naturelle et préparation de l'argile organophile

L'échantillon brut, qui provient du milieu naturel, renferme de ce fait des impuretés qui doivent être éliminées. La majeure partie de l'argile se trouvant dans la fraction inférieure à 2 μm , la séparation se fait généralement par sédimentations successives à partir d'une suspension d'argile dispersée.

L'argile brute, de masse égale à 70 g, est d'abord délayée dans six litres d'eau distillée sous agitation pendant 4 heures puis, on l'acidifie, par une solution d'HCl 0,01N. La suspension obtenue est agitée pendant 4h. Après lavage à l'acide chlorhydrique, le pH de la suspension est ajusté à la valeur de 7 par une solution de NaOH 0,1N. Ensuite grâce à une série de lavage à l'eau distillée, on obtient une suspension stable dans l'eau. On effectue des prélèvements dans des éprouvettes hautes de 6 L, à des profondeurs et à des moments déterminés. Ces valeurs sont calculées selon la loi de Stokes (Aubert, 1978). 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 puis séchée à 70°C. Le matériau ainsi obtenu est désigné par la suite par l'argile sodique (noté **A-Na**).

La méthode la plus utilisée pour rendre l'argile organophile se fait par le remplacement du cation échangeable Na^+ par un surfactant cationique organique (Yariv and Cross, 2001 ; Bouras, 2003). Une quantité d'argile est mise dans une solution de Bromure d'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA-Br) avec une concentration équivalente à la CEC de l'argile utilisée, Le cation organique est dissout dans une solution d'eau/éthanol (50/50). Après 24 h d'agitation la suspension est séparée par centrifugation et ensuite lavée par des cycles de mise en suspension dans une solution aqueuse. L'élimination totale se fait par dialyse jusqu'à un test négatif de nitrate d'agent. L'argile organophile obtenue est séchée à 45°C. Dans notre étude, elle est dénommée **A-HDTMA**.



I. 3. Caractérisation de l'argile purifiée

I. 3. 1. 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).

I. 3. 1. a. Méthode

On met en suspension 0,3 g d'argile dans 50 ml d'eau distillée, on agite la suspension pendant 2 heures. On ajoute à la suspension 100 ml de la solution de BaCl₂ 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 de l'eau distillée. On agite au moyen d'un agitateur magnétique avec titrage classique à l'aide d'une solution de ZnSO₄ (0,0125M) on note après chaque addition de 0,5 ml de la solution titrante, la valeur de conductance après stabilisation. Les tableaux 2 et 3 regroupent 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.

I. 3. 1. 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 ZnSO₄ versé (Tableau 2 et Figure 6).

Tableau 2 : Variation de la conductivité électrique en fonction du volume de la solution du ZnSO₄ ajouté

Volume ZnSO ₄ (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

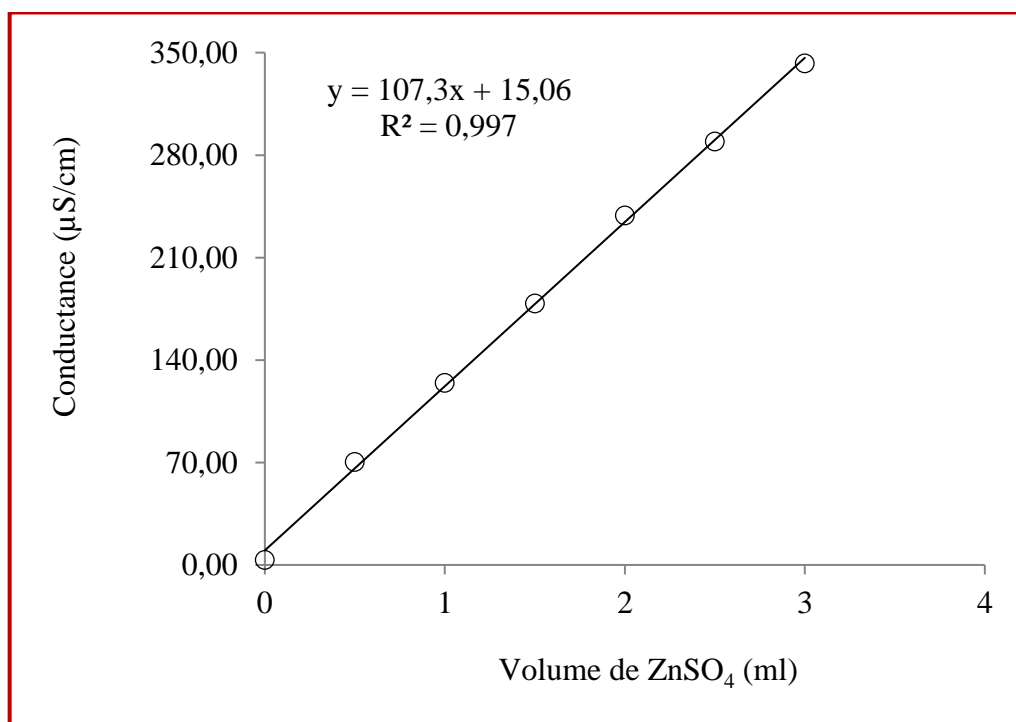


Figure 6 : Variation de la conductance en fonction du volume de ZnSO₄

Variation de la conductivité électrique en fonction du volume de ZnSO₄ en présence d'échantillon argileux : Dans ce cas, on a établi la courbe de titrage en présence de l'argile, pour déterminer la variation de la conductivité en fonction du volume de ZnSO₄ versé (Tableau 3 et Figure 7).

Tableau 3 : Variation de la conductivité électrique en fonction du volume de la solution du ZnSO₄ ajouté en présence de l'argile

Volume ZnSO ₄ (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
	94,20	100,10	107,10	145,00	184,00	229,00	303,00
	104,00	111,31	119,95	165,30	213,44	270,22	369,66
							478,80

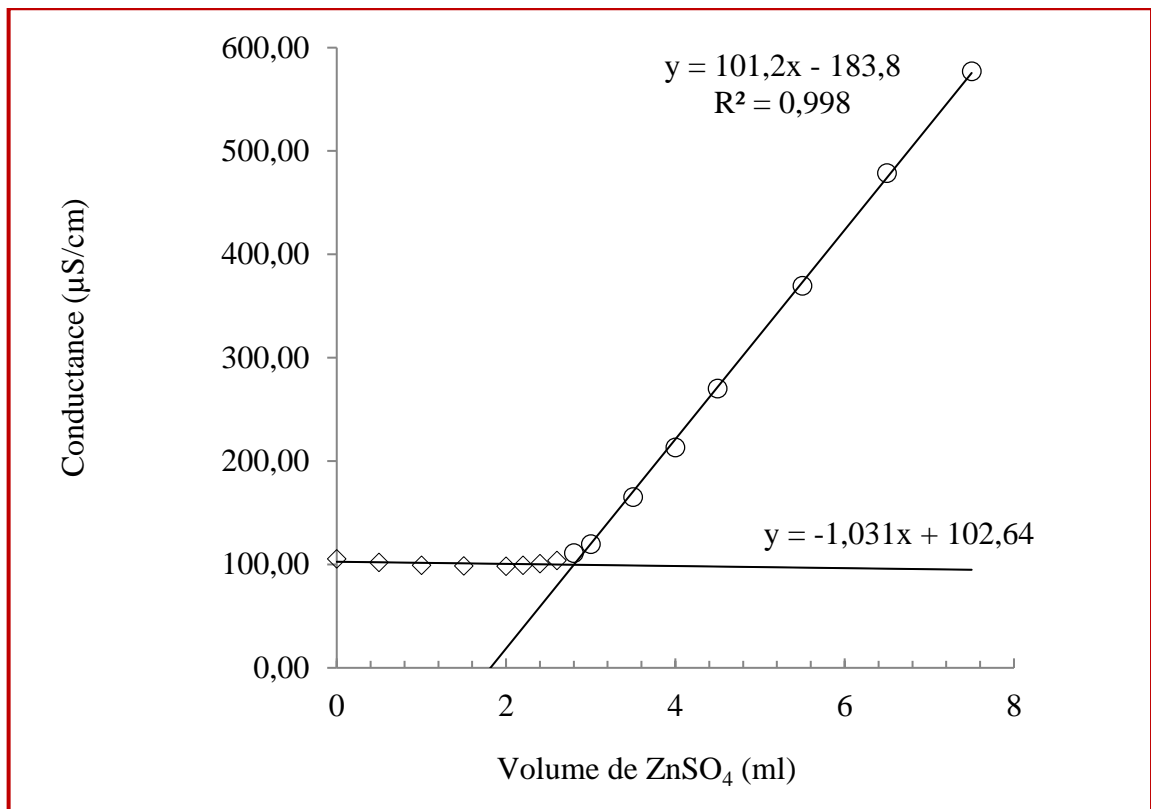


Figure 7 : Variation de la conductance en fonction du volume de ZnSO₄

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 7). Soit (v) le nombre de millilitres de la solution de sulfate de zinc de formule (ZnSO₄, 7H₂O) (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 7, que la valeur de la **c. e. c.** de l'argile étudiée est :

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

I. 3. 2. 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 (Caillère *et al.*, 1982).

Dans cette étude, Les analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8- Advance (raie K_α du cuivre λ = 1,54 Å, 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 (Caillère *et al.*, 1982; Ben Hadj-Amara *et al.*, 1987).

Le diffractogramme RX de l'argile purifiée (Figure 8) met en évidence une raie de diffraction correspondant à une distance interréticulaire de 12,54 Å, raie généralement attribuée à une chlorite gonflante, smectite ou vermiculite, Minéraux argileux ayant des distances interfoliaires proches. Il fait apparaître aussi les raies caractéristiques de l'illite (10,08, 4,99 et 3,34 Å) et de la kaolinite (7,06 et 3,52 Å) (Chevalier and Dejou, 1982).

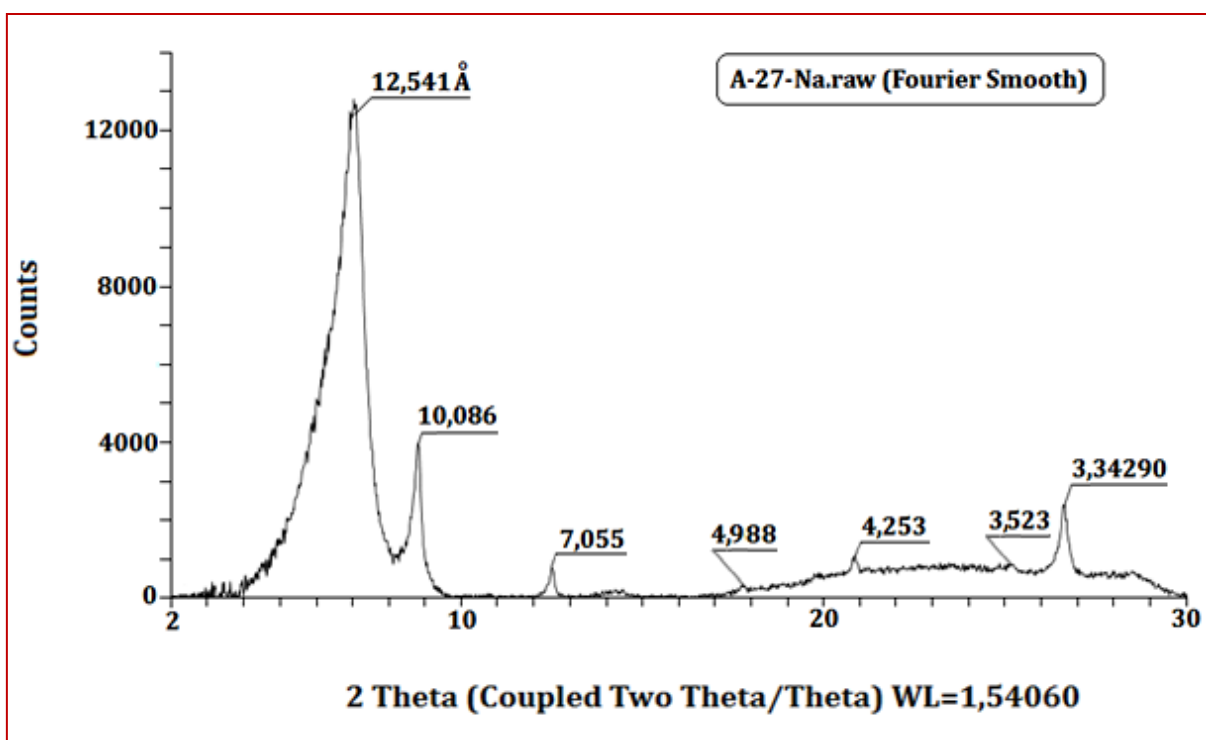


Figure 8 : DRX de l'argile purifiée

Cependant la saturation de l'argile par K^+ et séchage à 110 °C pendant 24 heures ramène la raie de base à 12,20 Å (Figure 9). Il s'agit donc d'une smectite. La chlorite gonflante et la vermiculite donnent des raies à 14 et 10,5 Å respectivement après ce test (Bakhti *et al.*, 2001). L'argile B-Na est donc constituée de smectite et d'une faible quantité d'illite et de kaolinite.

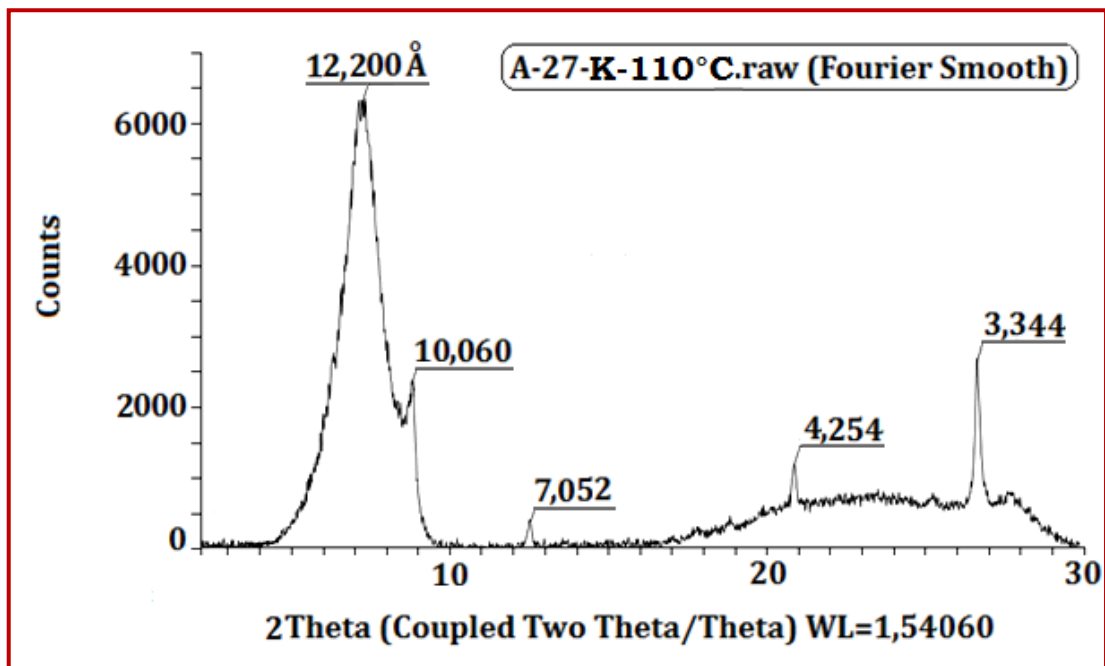


Figure 9 : DRX de l'argile purifiée saturée par K^+ et chauffée à 110 °C

Test Hofman-Klemen (1950) de réexpansion au glycérol (Bakhti *et al.*, 2001). 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 10, 11 et 12).

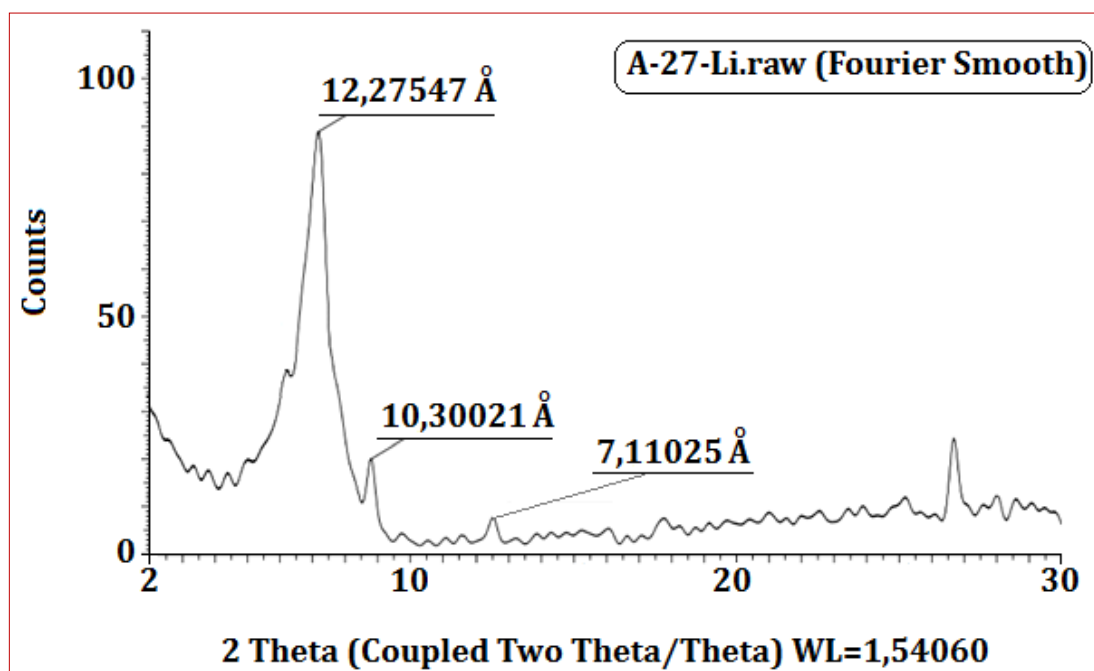


Figure 10 : DRX de l'argile purifiée saturée par Li^+

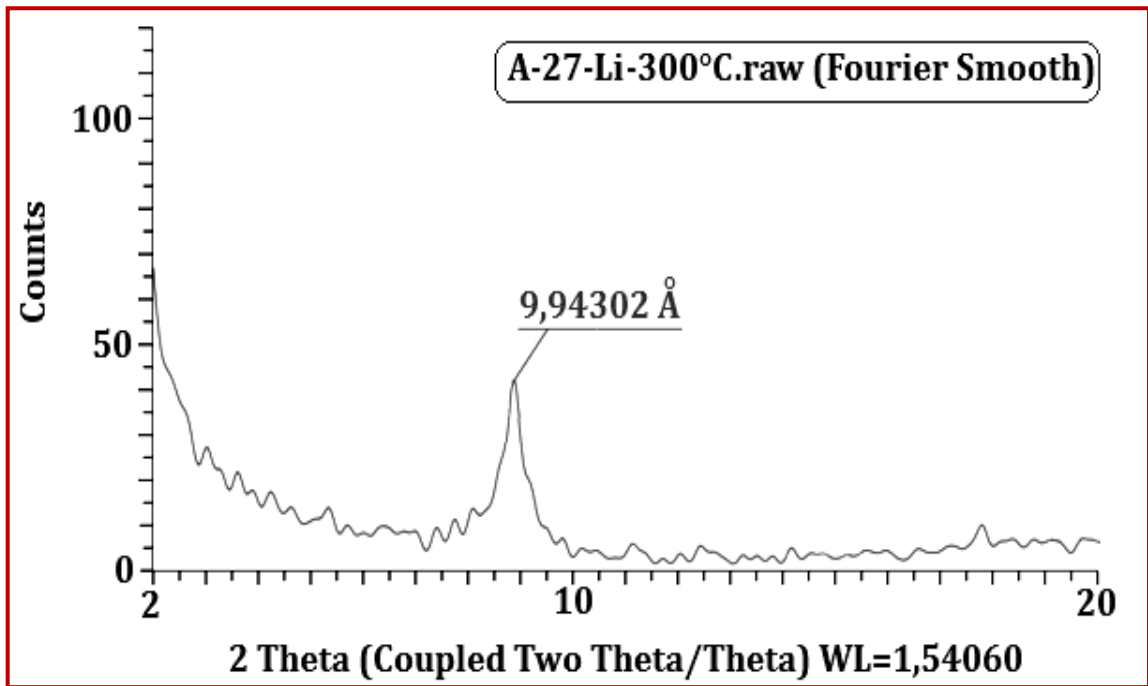


Figure 11 : DRX de l'argile purifiée saturée par Li⁺ et chauffée à 300 °C

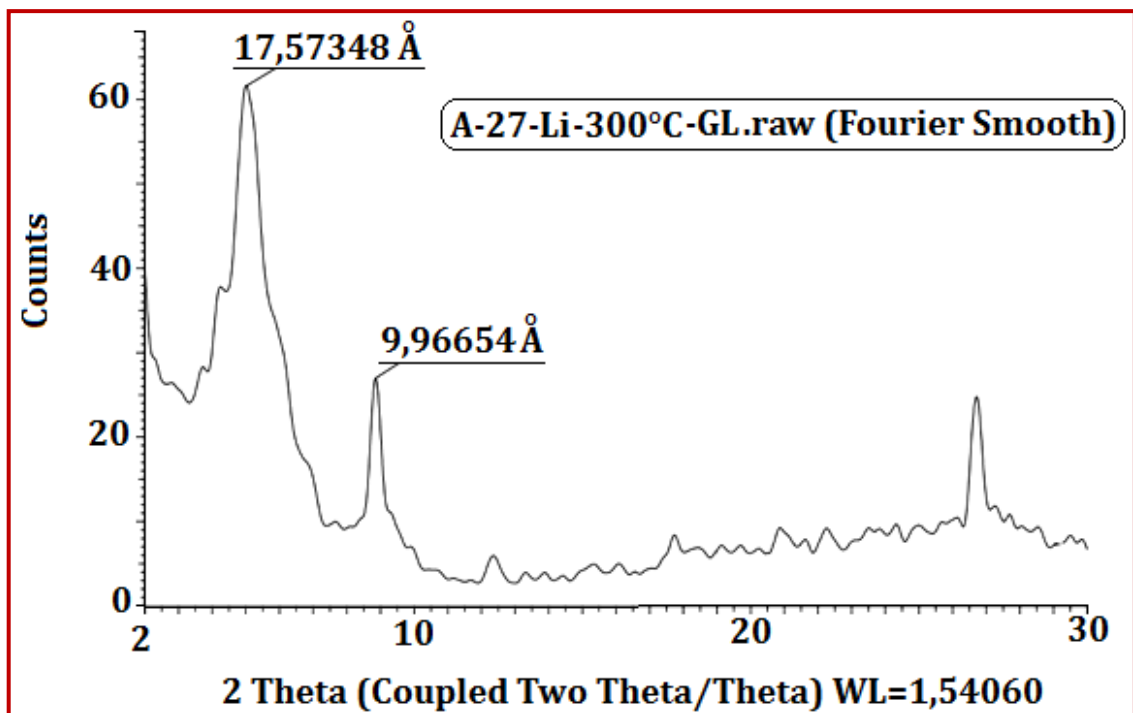


Figure 12 : DRX de l'argile purifiée saturée par Li⁺, chauffée à 300 °C et immersion dans le glycérol

Ces analyses confirment que la fraction fine de l'argile brute est une smectite renfermant l'illite et la kaolinite en faible quantité.

Le diffractogramme de RX obtenu après insertion des cations d'HDTMA entre les feuillets de l'argile A-Na (Figure 13) révèle la présence d'une raie de diffraction qui correspond à la

distance interfeuillet, d'une valeur de 20,52 Å. Cette valeur, en accord avec celle rapportée par d'autres auteurs (Cabrera et al., 2015), suggère que l'intercalation des cations HDTMA dans l'espace interfoliaire a bien eu lieu. Le matériau obtenu, on peut le considéré comme argile organophile.

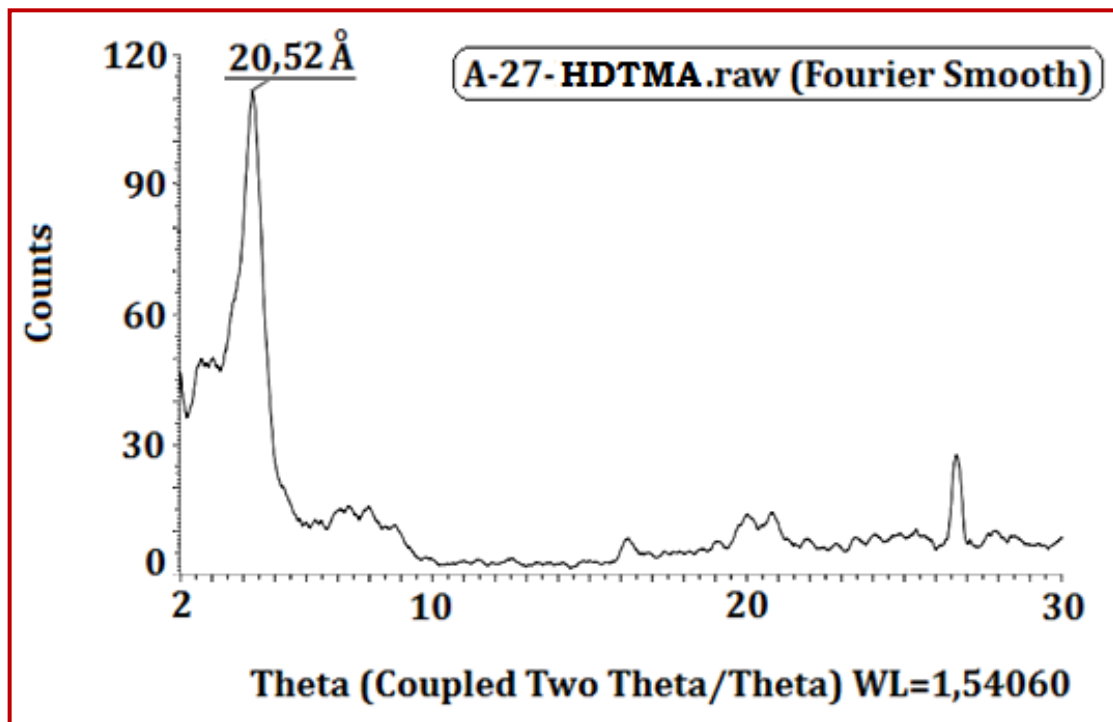


Figure 13 : Diffractogramme de l'argile organophile (A-HDTMA)

I. 4. Caractérisation du colorant étudié

Le colorant teste est connu sous le nom commercial **Acid Green**. Il se présente sous forme de cristaux verdâtres. Le réactif, de masse moléculaire 622,58 g·mole⁻¹ et de pureté ≥ 60 %. L'étude de son spectre visible a des longueurs d'onde comprises entre 400 et 700 nm, réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible type JENWAY 6305 muni d'une cuve de 1 cm de largeur, a permis de déterminer la longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorbance (λ_{\max}), elles sont de l'ordre de 608 et 640 nm. L'effet de la variation du pH sur la valeur de λ_{\max} et sur les variations du coefficient d'extinction moléculaire du réactif a été examiné à des valeurs de pH (4 < pH < 9). Les résultats montrent que le pH n'a pas d'influence sur l'absorbance du colorant. Dans un domaine compris entre 0 et 50 μmol·L⁻¹ en colorant, en accord avec la Loi de Beer-Lambert, la densité optique mesurée est linéairement proportionnelle à la concentration du colorant (Figures 14 et 15).

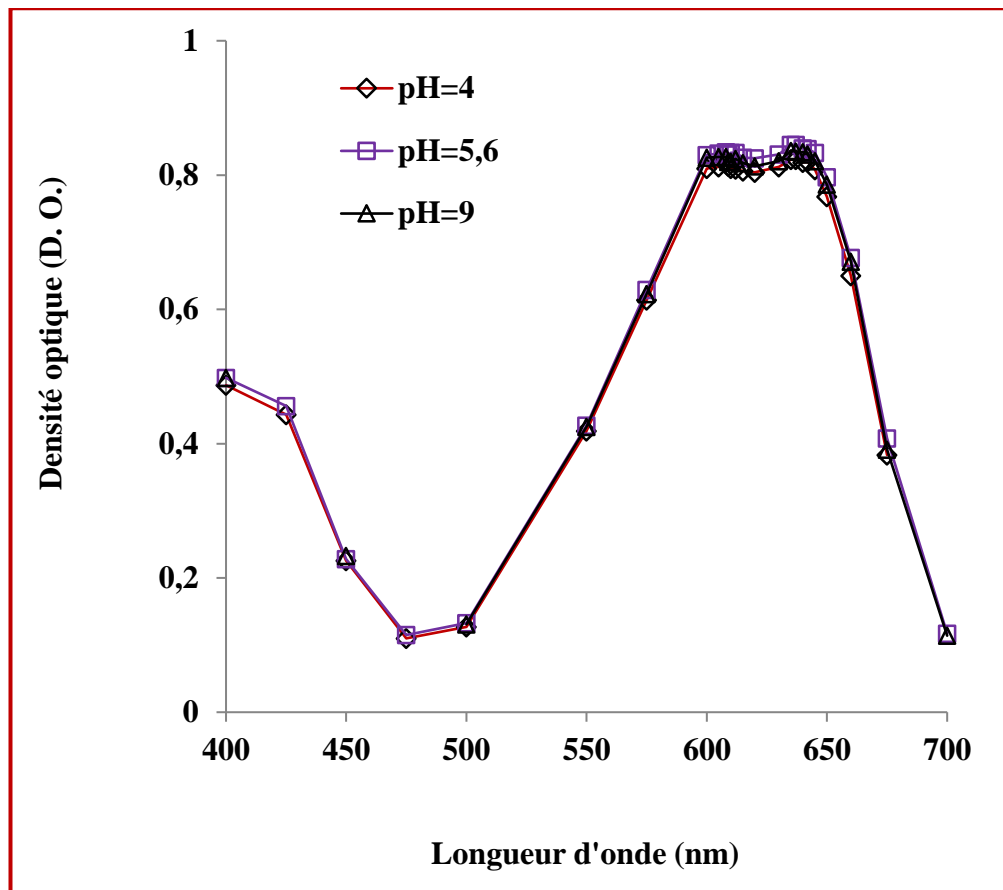


Figure 14 : Détermination de λ_{max}

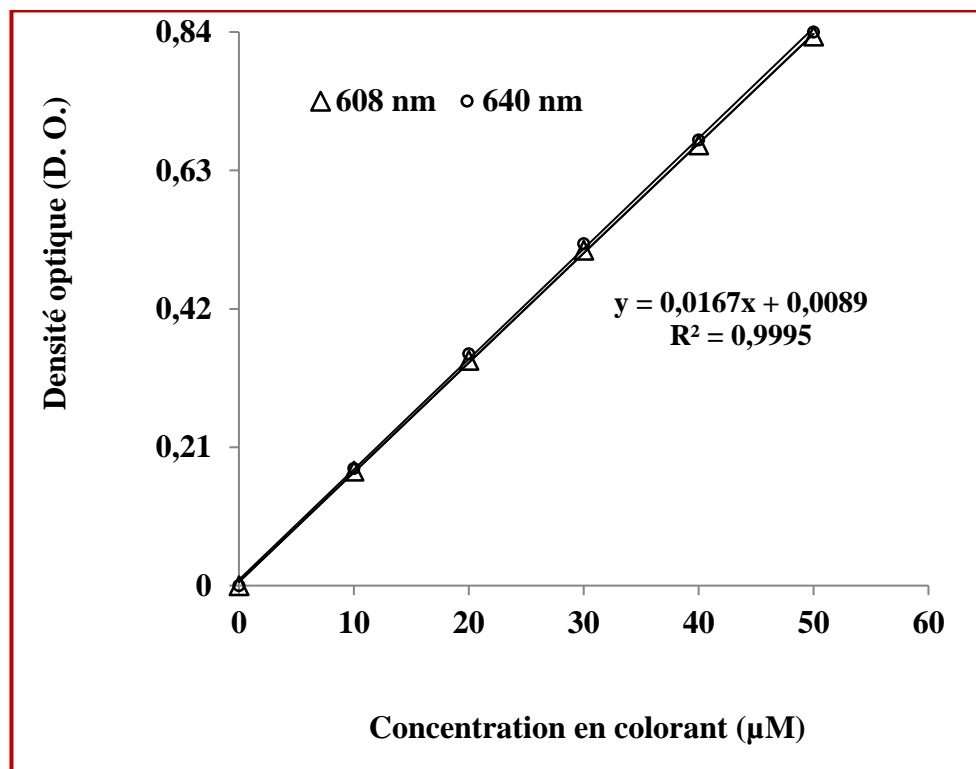


Figure 15 : Courbes d'étalonnages

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE II : ÉTUDE DE L'ÉLIMINATION D'UN COLORANT ACIDE PAR LES ARGILES ETUDIÉES

Chapitre II : Etude de l'élimination d'un colorant acide par les argiles étudiées

Dans cette partie, nous nous sommes proposé d'étudier l'élimination de la couleur des solutions aqueuses d'un colorant acide « Acid Green » par adsorption sur une argile issue du gisement de M'Zila (Mostaganem) modifiée. 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.

II. 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 25 mg d'argile dans 50 ml de solution aqueuse de colorant à concentration initiale (C_0) de (0,1 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 (équation 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.

II. 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 (Sayah *et al.*, 2017) (équation 4) :

$$dQ/dt = K_1 (Q_e - Q_a), \quad (4)$$

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 (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 $\log (Q_e)$.

II. 1. 2. Modèle cinétique de second ordre

Ce modèle peut être exprimé par une équation de la forme (équation 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) :

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

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 . min), la constante de vitesse apparente du second ordre et t (mn), le temps de contact (Sayah *et al.*, 2017).

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} .

II. 2. Influence du pH

L'influence du pH a été étudiée dans la gamme des valeurs de 4 à 9 sur des suspensions de 25 mg de solide dans 50 ml de solution de colorant à 0,1 mmole/l dont le pH est ajusté à la valeur désirée par des solutions décimolaires d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde de sodium. Les suspensions sont agitées 5 heures puis, elles sont centrifugées. Dans le surnageant on mesure la concentration résiduelle en colorant.

II. 3. Effet du rapport solide /solution

Afin d'étudier l'effet du rapport solide/solution sur l'adsorption du colorant, des volumes de 50 ml de la solution de colorant à 0,1 mmole/l ont été mis en contact avec des masses de l'adsorbant comprises entre 10 et 40 mg sous agitation durant 5 heures.

II. 4. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été établies, à la température ambiante, en utilisant des suspensions de 10 mg de l'adsorbant (argile purifiée), dans 50 ml de solution à teneur croissante en Acid Green (0 à 0,1 mmole/l). Les suspensions obtenues sont agitées pendant 5 heures, puis centrifugées. Dans le surnageant, on mesure la concentration totale d'équilibre en colorant. Les modèles les plus couramment cités dans des travaux de la littérature, concernant des études se rapportant aux phénomènes qui régissent les interactions entre ce type d'argile et des espèces chimiques organiques ou minérales (Bakhti *et al.*, 2001), sont ceux de Freundlich et de Langmuir.

II. 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 (Khatem, 2017). L'équation se présente sous la forme (Equation 7)

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

où, C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mmole/l) ; Q_e : quantité adsorbée du soluté par g d'adsorbant (mmole/g) ; $1/n$; K : constante de Freundlich.

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

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

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

II. 4. 2. Modèle de Langmuir

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

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

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

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

où, 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 10) :

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

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

II. 5. Etude de l'élimination du colorant Acid Green

II. 5. 1. Cinétique

L'examen des résultats des expériences relatives à l'effet du temps de contact sur la sorption d'Acid Green l'argile purifiée et modifiée (Tableau 4 et Figure 16) mettent tout d'abord en évidence que l'élimination du colorant par l'argile purifiée (A-Na) est presque nulle (Figure 16). Ceci est lié à la difficulté pour une argile naturelle de fixer des anions. Ce résultat va dans le même sens que ceux des travaux effectués par d'autres auteurs (Cabrera et al., 2015). En revanche, les résultats révèlent que sur l'argile modifiée (Argile organophile A-HDTMA) la rétention du colorant est plus rapide à son début qu'à sa fin; phénomène dû

probablement à la résistance au transfert de matière à l'intérieur des grains des solides. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par d'autres auteurs (Khatem, 2017). 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.

Tableau 4 : Etude de l'élimination de la couleur des solutions aqueuses d'Acid Green

Temps (minutes)	30	60	90	120	150	180	210	240	300
Matériau	Argile purifiée (A-Na)								
D. O. à l'équilibre	0,768	0,784	0,768	0,773	0,789	0,778	0,768	0,774	0,774
Dilution	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Quantité fixée (mmole/g)	0,002	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002
Matériau	Argile organophile (A-HDTMA)								
D. O. à l'équilibre	0,543	0,513	0,486	0,456	0,432	0,426	0,405	0,405	0,401
Dilution	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Quantité fixée (mmole/g)	0,071	0,079	0,086	0,093	0,099	0,102	0,105	0,105	0,106

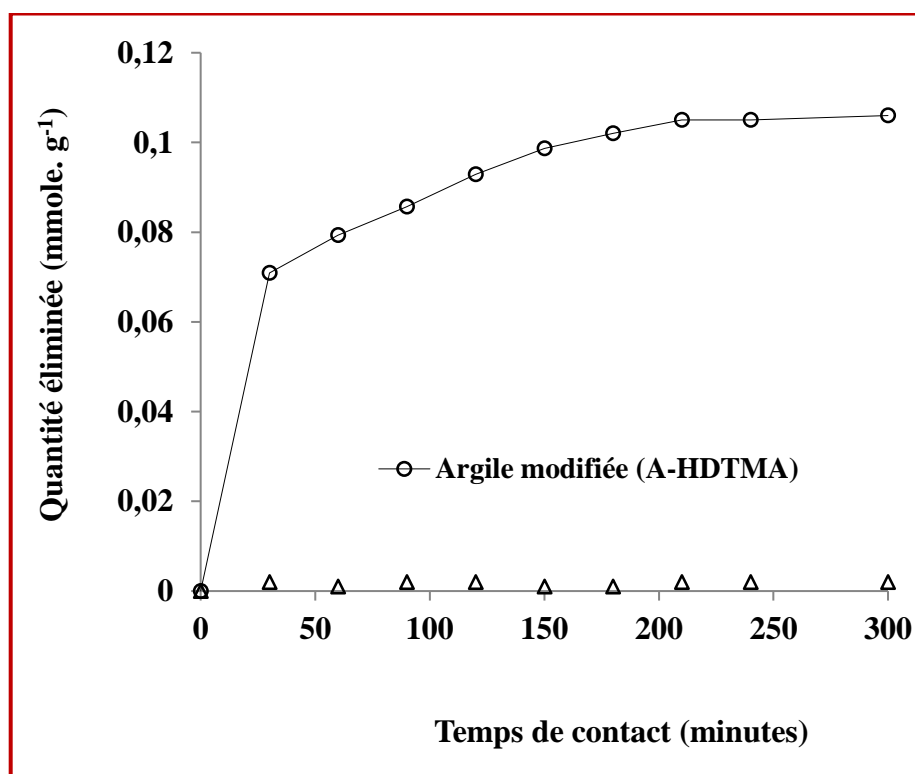


Figure 16 : Etude de l'élimination de la couleur des solutions aqueuses d'Acid Green

Il ressort enfin, de la figure 16 que l'adsorption sur l'argile modifiée est relativement rapide. En effet, l'équilibre est atteint en moins de 4 heures de contact. Ce résultat a été confirmé par de nombreuses expériences (Bouras, 2003; Khatem, 2017).

L'application du modèle du pseudo second ordre (Equation 7) (Sayeh et al., 2017) à l'ensemble des points expérimentaux indique que la cinétique d'adsorption est correctement décrite par ce modèle, avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,99 (Figure 17).

Ces résultats ont permis aussi de déduire la constante de vitesse apparente k_2 du matériau argileux modifié pour la concentration initiale choisie. La constante de vitesse déduite est égale à $0,32 \text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

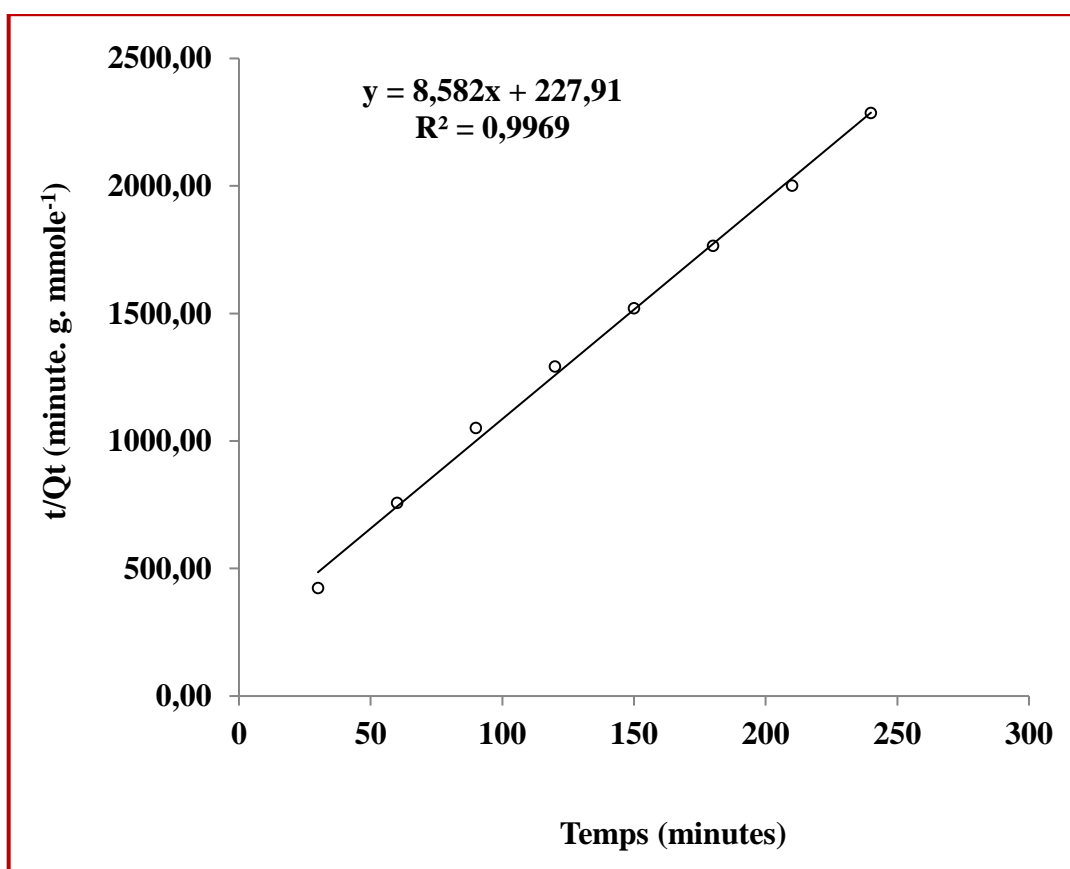


Figure 17 : Courbe pour la constante de vitesse de fixation du colorant Acid Green sur l'argile organophile

II. 5. 2. Influence du pH

Les résultats de l'étude de l'influence du pH sur l'adsorption du colorant sont regroupés dans le tableau 5 et représentés sur la figure 18. Nous constatons que dans le domaine des pH basiques, le matériau utilisé présente un faible pouvoir de rétention des ions du colorant. Ceci pourrait être dû à la présence dans la solution des ions OH^- et CO_3^{2-} qui réduisent le nombre de sites accessibles à ces ions. Lorsque le pH de la solution diminue de 7

à 4, la capacité de fixation croît. Ce qui suggère, en accord avec plusieurs observations antérieures (Inacio *et al.*, 2001), qu'une diminution du pH favorise l'augmentation de la concentration des ions bicarbonate au dépens des ions carbonate. Dans le cas de ces ions, de valence moins élevée, leur effet compétitif vis-à-vis des sites d'adsorption est moins prononcé.

Tableau 5 : Effet du pH sur la rétention de l'Acid Green sur l'argile organophile

Matériau	Argile organophile (A-HDTMA)					
	4	5,5*	6	7	8	9
pH _(initial)	4	5,5*	6	7	8	9
pH _(final)	4,05	5,99	6,12	6,7	6,42	7,02
D. O. à l'équilibre	0,322	0,390	0,426	0,443	0,533	0,547
Dilution	2	2	2	2	2	2
Quantité fixée (mmole/g)	0,125	0,109	0,100	0,096	0,074	0,071

* pH naturel

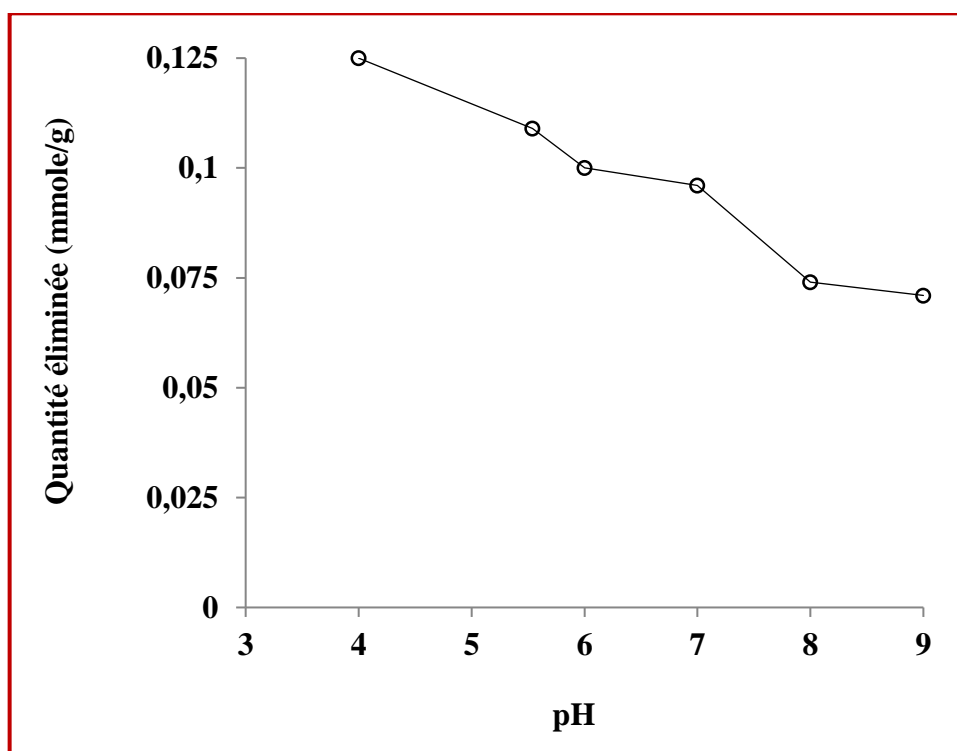


Figure 18 : Effet du pH sur l'élimination du colorant par l'argile A-HDTMA

II. 5. 3. Influence du rapport solide/solution

La figure 19 montre l'effet du rapport solide/solution sur la sorption du colorant sur l'argile organophile (Tableau 6). Elle montre que la fixation du colorant est affectée par une variation de la masse de l'adsorbant. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par d'autres auteurs (Khatem *et al.*, 2017). Ceci provient du fait que lorsque la masse de l'adsorbant augmente les cristallites tendent à s'agglomérer, ce qui engendre une diminution de la surface totale des particules du matériau disponibles à la rétention des matières colorantes.

Tableau 6 : Influence du rapport solide/solution (R) sur la sorption du colorant

Matériau	Argile organophile (A-HDTMA)				
	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8
Rapport solide/solution (g . L ⁻¹)	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8
D. O. à l'équilibre	0,591	0,430	0,392	0,329	0,181
Dilution	2	2	2	2	2
Quantité fixée (mmole/g)	0,152	0,124	0,108	0,103	0,099

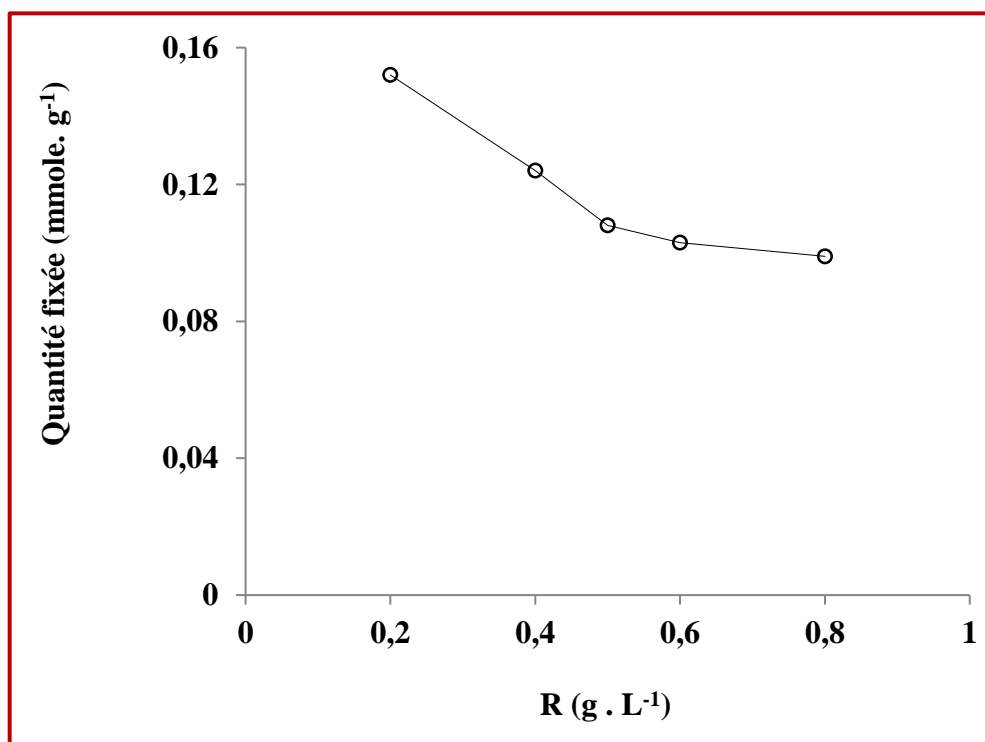


Figure 19 : Effet du pH sur l'élimination du colorant par l'argile A-HDTMA

II. 5. 4. Isotherme d'adsorption du colorant

Les isothermes de fixation de l'Acid Green sur l'argile organophile sont regroupées dans le tableau 7 et portées sur la figure 20. A partir des résultats expérimentaux obtenus, on note que la rétention du colorant augmente avec sa concentration initiale sur l'argile testée. Nous constatons aussi, il y a probablement même sorption du colorant, c'est-à-dire pénétration à l'intérieur du réseau de l'argile modifiée pour des concentrations en colorant est forte ($\geq 50 \mu\text{M}$), la pression des ions du colorant provoque la pénétration, L'étude cristallographique des argiles organophiles a en effet montré que certaines smectites intercalées par HDTMA étaient capables de fixer des espèces organiques anioniques (telles que certains pesticides) à l'intérieur de leur réseau cristallin (Khatem, 2017).

Tableau 7 : Isotherme de fixation de l'Acid Green sur l'argile organophile

Concentration initiale C_0 (μM)	10	20	25	30	40	45
D. O. à l'équilibre	0,006	0,008	0,080	0,149	0,308	0,379
Dilution	0	0	0	0	0	0
Concentration à l'équilibre C_e (μM)	0,000	0,000	4,257	8,749	17,910	22,162
Quantité fixée Q_e (mmole/g)	0,05	0,100	0,104	0,106	0,110	0,114
$\text{Ln}(C_e)$ (μM)	-	-	1,449	2,169	2,885	3,098
$\text{Ln}(Q_e)$ (mmole/g)	-2,996	-2,303	-2,263	-2,244	-2,207	-2,172
C_e/Q_e (g/L)	0,000	0,000	0,041	0,083	0,163	0,194

Concentration initiale C_0 (μM)	50	60	80	100	110	120
D. O. à l'équilibre	0,446	0,573	0,445	0,602	0,682	0,766
Dilution	0	0	2	2	2	2
Concentration à l'équilibre C_e (μM)	26,174	34,497	52,228	71,030	80,611	90,671
Quantité fixée (mmole/g)	0,119	0,128	0,139	0,145	0,147	0,147
$\text{Ln}(C_e)$ (μM)	3,265	3,541	3,956	4,263	4,390	4,507
$\text{Ln}(Q_e)$ (mmole/g)	-2,129	-2,056	-1,973	-1,931	-1,917	-1,917
C_e/Q_e (g/L)	0,220	0,270	0,376	0,490	0,548	0,617

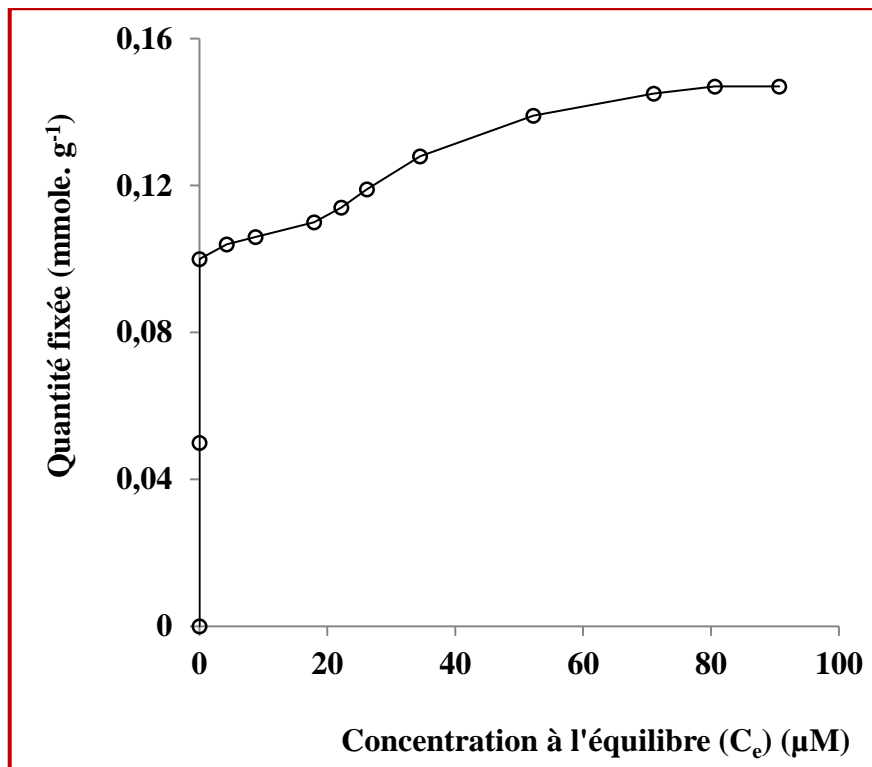


Figure 20 : Isotherme d'adsorption de l'Acid Green sur l'argile organophile

Les isothermes de ce type peuvent être expliquées par les modèles de Freundlich et de Langmuir (équations 8 et 10) (Bakhti, 2005) et c'est pourquoi nous avons appliqué ces modèles à nos expériences d'adsorption.

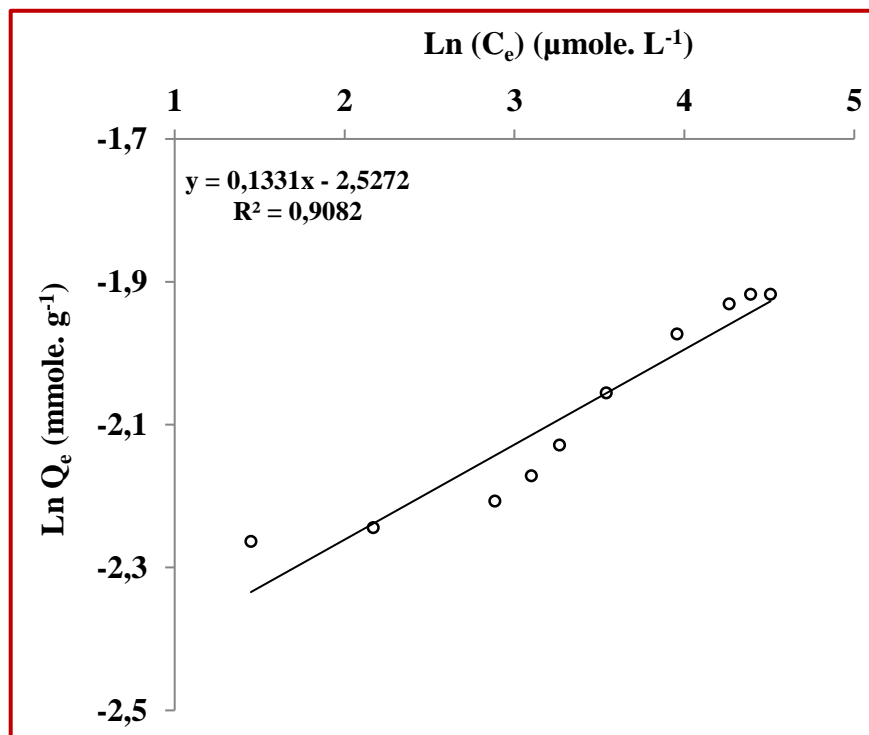


Figure 21 : Transformation linéaire de l'isotherme de Freundlich

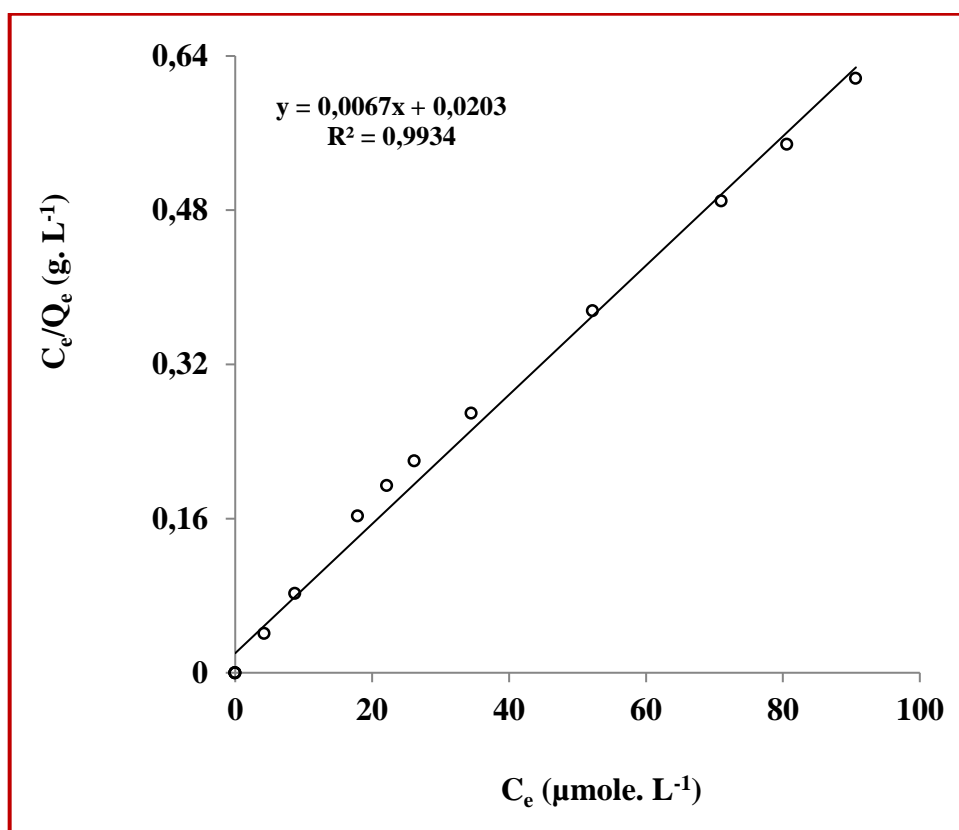


Figure 22 : Transformation linéaire de l'isotherme de Langmuir

La courbe C_e/Q_e en fonction de C_e (Figure 22) est une droite avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,99. L'isotherme d'adsorption l'Acid Green par le matériau étudié est décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir. L'exploitation de l'équation de la droite de Langmuir permet de calculer les paramètres Q_0 et b (Tableau 8).

Tableau 8 : Constantes de Langmuir pour le matériau argileux organophile A-HDTMA

Concentration	pH	Température	Q_0	b	r
$0 < C_0 < 0,12 \text{ mmole. L}^{-1}$	$\approx 5,5$	$\approx 20^\circ\text{C}$	$149 \mu\text{mole. g}^{-1}$	0,33	0,99

Conclusions générales

Cette présente étude a porté sur l'étude des interactions entre une argile de gisement, très disponible et faiblement exploitée, et un polluant de l'industrie textile toxique susceptible d'être présent dans l'environnement. Elle a pour objectif la valorisation des propriétés adsorbantes d'une argile, locale dans le domaine de la décoloration des effluents de l'industrie textile d'une part et d'autre part, de contribuer à une meilleure compréhension du mouvement de ce polluant organique persistant dans le sol.

L'argile naturelle utilisée est extraite du gisement de M'Zila (Mostaganem). Elle est purifiée par sédimentation ensuite homoionisée par le sodium. Elle est caractérisée par des études cristallographiques et physico-chimiques. Les résultats obtenus ont montré que la fraction fine de l'argile brute est une smectite renfermant l'illite et la kaolinite en faible quantité et sa capacité d'échange cationique est de l'ordre de 70 meq/100g.

L'opération de la modification de l'argile purifiée a été menée dans les meilleures conditions. En effet, l'analyse cristallographique a confirmé que l'intercalation des cations HDTMA dans l'espace inter-lamellaire du matériau a bien eu lieu. Les caractéristiques obtenues de ce dernier correspondent bien à celles d'une argile organophile.

Le colorant testé est l'Acid Green. Cette substance colorante figure parmi les colorants de synthèse les plus présents dans les rejets et présentant de sérieux problèmes de pollution en raison de la présence dans sa molécule de noyaux aromatiques.

L'étude des phénomènes qui régissent l'interaction de l'argile purifiée et son produit modifié avec l'Acid Green a révélé que :

- ✓ la capacité de l'élimination du colorant Acid Green par la fraction fine de l'argile du gisement est presque nulle. Cependant, son produit modifiée par intercalation d'HDTMA dans son espace interfoliaire a donné des résultats encourageants ;
- ✓ la cinétique de fixation de ce réactif sur l'argile sodique est relativement rapide et suit une expression de vitesse de deuxième ordre ;
- ✓ l'élimination du colorant par adsorption sur l'argile organophile est affectée par une variation du pH et du rapport masse de l'adsorbant/ volume de la solution (R). Nous avons observé que dans le domaine des pH acides ($4 \leq \text{pH} \leq 6$) et qu'une diminution du rapport R de 0,8 à 0,2 g/l favorisent l'augmentation du pouvoir rétention de l'argile du colorant ;

✓ Les résultats de l'application des modèles de Freundlich et de Langmuir à l'ensemble des points expérimentaux indiquent que le processus de fixation de ce colorant sur l'argile semble bien corrélé avec le modèle de Langmuir.

✓ Que l'argile testée pourrait constituer d'intéressant support pour l'élimination du colorant Acid Green. En effet, le traitement de solutions contenant de 10 à 120 $\mu\text{mole/l}$ a donné des résultats prometteurs. La capacité d'élimination est d'environ 9,03 g/100 g d'argile organophile.

Enfin, cette étude va constituer une source importante d'informations sur l'argile de M'Zila et son application dans le domaine d'élimination de polluants organiques.

Références bibliographiques

- Aubert, G.** 1978, Méthodes d'analyses des sols. 2ème Edition, Centre régional de Documentation Pédagogique, CRDP Marseille.
- Bakhti, A., Derriche, Z., Iddou A., Larid, M.** 2001, A study of the factors controlling the adsorption of Cr (III) on modified montmorillonites, *European Journal of Soil Sciences*, **52**, 683-692.
- Bakhti, A.** 2005, Elimination des polluants minéraux et organiques par des argiles modifiées. Thèse de doctorat d'état, Université de Sidi Bel Abbes, Algérie.
- Barka, N., Assabbane, A., Nounah, A., Aït Ichou, Y.** 2008, Adsorption of Disperse Blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxyapatite. *J. Hazard. Mater.* **152**, 1054-1059.
- Ben Hadj-Amara, A., Besson, G., Tchoubar, C.** 1987, Caractéristiques structurales d'une smectite dioctaédrique en fonction de l'ordre-désordre dans la distribution des charges électriques: I. Etudes des réflexions 00l. *Clay Miner.*, **22**, 305-318.
- Ben Mansour, H., Boughzala, O. Dridi, D., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., Mosrati R.** 2011, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. *J. Water Sci.*, **24**, 209-238.
- Bouras, O.** 2003, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- Brindley, G. W., Brown, G.** 1980, Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Monograph No 5, Mineralogical Society London, pp. 305-356.
- Cabrera, A., Celis, R., Hermosin, M. C.** 2015, Imazamox-clay complexes with chitosan- and iron(III)-modified smectites and their use in nanoformulations, *Pest Manag Sci*, **72**, 1285–1294.
- Caillère, S., Hénin S., Rautureau, M.** 1982, Minéralogie des argiles: II. Classification et nomenclature, Editions INRA et Masson, Paris, France.
- Chiu, Y. C., Huang, L. N., Uang, C. M., Huang, J. F.** 1990, Determination of cation exchange capacity of clay minerals by potentiometric titration using divalent cation electrodes, *Colloids and Surfaces*, **46**, 327-337.
- Chevalier, Y. and Dejou, J.** 1982, Etude d'une smectite magnésienne transition, a caractéristiques di-tri octaédriques et dérivée de l'évolution superficielle d'une trachydolerite de Provence. *Clay Miner.*, **17**, 349-357.
- Chevalier, S., Franck, R., Suquet, H., Lambert, J. F. & Barthomeuf, D.** 1994, Al-pillared saponites. 1. IR studies. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, **90**, 667-674.

- Crini, G.** 2006, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, **97**, 1061-1085.
- Decarreau, A.** 1990, Matériaux argileux, structure, propriétés et applications, Edition Masson, Paris, France.
- Dos Santos, R. M. M., Goncalves, R. L., Constantino, V. R. L., Da Costa, L. M., Da Silva, L. H. M., Tronto, J., Pinto, F.G.** 2013, Removal of Acid Green 68:1 from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci.*, **80-81**, 189-195.
- 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* (P. A. Williams and M. J. Hudson, Eds). Elsevier Applied Science, London, 75-84.
- El Hachmi, A.** 2013, Argile et minéraux argileux: propriétés physico-chimiques et propriétés et propriétés colloïdes. Thèse de doctorat, Université Abdelmalek Essaadi Tétouan.
- Errais, E.** 2011, Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg.
- Extremera, R., Pavlovic, I., Perez, M. R., Barriga, C.** 2012, Removal of acid orange 10 by calcined Mg/Al layered double hydroxides from water and recovery of the adsorbed dye. *Chem. Eng. J.*, **213**, 392-400.
- Farmer, C.** 1974, Layered silicates, *The Infrared Spectra of Minerals*, Monograph No 4, Mineralogical Society, London, pp. 331-363.
- Fripiat, J. J., Chaussidon, J., Jelli, A.** 1971, *Chimie-physique des phénomènes de surface. Applications aux oxydes et aux silicates.* Edition Masson, Paris.
- Golka, K., Kopps, S., Myslak, Z. W.** 2004, Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavailability. *Toxicology Letters*, **151**, 203-210.
- Gumel, S. M., Usman, M. T., Ado, A.** 2015, Colouration industry wastewater treatments in Nigeria - Hazard and treatment. *Int. J. Chem. Biomol.*, **1**, 27-33.
- Guo Y., Zhu, Z., Qiu, Y., Zhao, J.** 2013, Enhanced adsorption of acid brown 14 dye on calcined Mg/Fe layered double hydroxide with memory effect. *Chem. Eng. J.*, **219**, 69-77.
- Hammami, S.** 2008, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat de l'Université Paris-Est et Tunis El Manar.
- Hermosin, M. C., Cornejo, J.** 1989, Assessing factors related to pesticide adsorption by soils. *Toxicol. Environ. Chem.* **25**, 45-55.

- Hang, P.T., Brindley, W.G.** 1970, Methylene blue absorption by clay minerals: Determination of surface areas and cation exchange capacities. *Clays Clay Miner.*, **18**, 203-212.
- Inacio, J., Taviot-Guého, C., Forano, C., Besse, J. P.** 2001, Adsorption of MCPA pesticide by MgAl-layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci.* **18**, 255-264.
- Jayne, W. F., Boyd, S. A.** 1991. Clay mineral type and organic compound sorption by hexadecyltrimethylammonium exchanged clays. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **55**, 43-48.
- Khatem R.** 2017, Etude des propriétés adsorbantes des argiles modifiées vis à vis de polluants organiques. Cas des pesticides et des produits pharmaceutiques. Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem
- Lefustec, M.** 1979, Technologie des matières et industries textiles. Eyrolles, Paris.
- Morel, R.** 1989, Les sols cultivés, Edition Technique et documentation–Lavoisier, Paris.
- Ncibi, M. C., Mahjoub, B., Seffen, M.** 2008, Adsorption de colorant métallifère par les fibres de *Posidonia oceanica*. *Journal of Environmental Engineering and Science*, **7**, 645-650.
- Pagga, U., Taegar, K.** 1994, Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge. *Water Research*, **28**, 1051-1057.
- 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.
- Ruellan, A., Delétang, J.** 1967, Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols. Initiations - Documentations Techniques n° 5, ORSTOM, Paris.
- Sayah, N., Bakhti, A., Fagel, N.** 2017, Étude de l'adsorption du rouge de chlorophénol sur une hydrotalcite calcinée. *Revue des sciences de l'eau*, **30**, 103–112.
- Tahir, H., Sultan, M., Jahanzeb, Q.** 2008, Removal of basic dye methylene blue by using bioabsorbents *Ulva lactuca* and *Sargassum*. *African Journal of Biotechnology*, **7**, 2649-2655.
- 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.
- Yariv, S., Cross, H.** 2001, Staining of clay minerals and visible absorption spectroscopy of dye-clay complexes, In: *Organo-clay complexes and interactions*. (S. Yariv, H. Cross., Eds). Marcel Dekker, New York, 463-566.