

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Université de 8 mai 1945



Faculté des Mathématiques e de l'Informatique et des sciences de
la Matière
Département des sciences de la Matière

Mémoire du projet de fin d'étude

Master 2



Spécialité : CHIMIE PHYSIQUE ET ANALYTIQUE

Présenté par :

Khalla Mohammed Attayib

**Elaboration et caractérisation des nanomatériaux à partir de
l'argile locale et application dans le traitement des rejets
industriels**

Sous la Direction de :

Pr . Fatima Zohra MAOUI.

Juillet 2021

Remerciements

En tout premier lieu, je remercie le bon Dieu, tout puissant, de m'avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Le travail présenté dans cette mémoire a été réalisé sous la direction du Madame FATMA ZOHRA MAOUI, professeur à l'université de Guelma, ma plus grande gratitude va à mon encadreur, pour sa disponibilité et la confiance qu'elle m'a accordée. J'ai profité pendant longtemps du savoir et du savoir-faire dont j'ai pu bénéficier au cours de nombreuses discussions. J'aimerais aussi la remercier pour l'autonomie qu'elle m'a accordée, et ses précieux conseils qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je désire remercier tous les professeurs qui m'ont donné cours durant ces cinq années et qui m'ont fourni les outils nécessaires à la réussite de mes études universitaires.

Mes remerciements iront également aux membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mon mémoire.

A tous ceux qui m'ont aidée de près ou de loin,

Par un geste,

Une parole ou un conseil,

Je leur dis Merci !

Dédicace

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

A ma très chère mère

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurais point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

A mon très cher père

Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager. Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.

A ma chère sœur et mes chers frères

Vous n'avez pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Que Dieu vous protège et vous offre la chance et le bonheur.

A ma fiancée

Ton amour ne me procure que confiance et stabilité. Tu étais toujours à mes côtés. Aucun mot ne pourrait exprimer ma gratitude, mon amour et mon respect.

Merci !

Mohammed Attayib Khassa

Sommaire

Remerciements	
Dédicace	
<i>Sommaire</i>	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction Générale	1

Chapitre I : Etude bibliographique

Partie I : Généralités Sur Les Argiles

I.1 Introduction	5
I.2 Les argiles	6
I.2.1 Définition	6
I.2.2 Structure des minéraux argileux	6
I.2.3 Classification des argiles	8
I.2.3.1 Les argiles phylliteuses	9
I.3 Les kaolins	11
I.3.1 L'origine du terme 'Kaolin'	11
I.3.2 Définition des kaolins	11
I.3.3 Structure des kaolins	11
I.3.4 Propriétés des kaolins	12
I.3.4.1 Couleur	12
I.3.4.2 Forme et taille	13
I.3.4.3 Capacité d'échange cationique	13
I.3.4.4 Cristallinité	13
I.3.4.5 Dureté	13
I.3.5 Les principaux usages des kaolins	14

Partie II : Les Effluents De L'industrie Textile

I.1 Introduction	15
I.2 Les origines des eaux usées	15
a Eaux usées domestiques	15
b Eaux usées industrielles	16
c Eaux usées agricoles	16
d Eaux de pluie et de ruissellement	16
I.3 Généralités sur les effluents industriels	17
I.3.1 Définition	17
I.3.2 Les effluents de l'industrie textile	17
I.3.2.1 Problèmes environnementaux issus de l'industrie textile	18
I.3.2.2 Les colorants textiles	18
I.4 Procédés De Traitement Des Effluents De L'industrie Textile	18
I.4.1 Les étapes de traitement	18

a	Prétraitement	19
b	Le traitement primaire.....	19
c	Le traitement secondaire	19
I.5	Coagulation et floculation.....	19
I.5.1	Les coagulants et les floculants chimiques	20

Partie III : Colorants et adsorption Colorants

I.1	Définition.....	21
I.2	Classification des colorants	22
I.2.1	Classification chimique	22
I.2.1.1	Les colorants azoïques.....	22
I.2.1.2	Les colorants anthraquinoniques.....	23
I.2.1.3	Les colorants indigoïdes	23
I.2.2	Classification tinctoriale	24
I.2.2.1	Colorants réactifs.....	24
I.2.2.2	Les colorants acides ou anioniques	24
I.2.2.3	Les colorants basiques ou cationiques	25
I.2.2.4	Les colorants à mordants	26
	Adsorption.....	26
I.1	Définition de l'adsorption	26
I.2	Types d'adsorption.....	26
I.2.1	L'adsorption physique (physisorption)	27
I.2.2	L'adsorption chimique (chimisorption).....	27
I.3	Description de mécanisme d'adsorption	27
I.4	Facteur influençant l'équilibre d'adsorption	28
I.5	Capacité d'adsorption	30
I.5.1	Pourcentage d'adsorption	30
	Bibliographie	32

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des matériaux étudiées (DD1 et DD3)

II.1	Choix des Matériaux	40
II.1.1	Le kaolin de Djebel Debagh ou kaolin DD	40
II.1.2	Traitement préliminaire	40
II.1.3	Préparation du kaolin (DD)	41
II.2	Modification du Kaolin DD.....	41
II.2.1	préparation de composite DD/ PVP « poly(N-vinylpyrrolidone) »	41
II.2.2	Mode opératoire	42
II.3	Le colorant étudié dans l'adsorption.....	42
II.4	Méthodes de caractérisation des matériaux	44
II.4.1	La diffraction des rayons X	44
II.4.2	Microscope électronique à balayage (MEB)	46
II.5	Caractérisation des kaolins à l'état brut (DD1 et DD3)	47

II.6. Caractérisation de kaolins DD modifiés	49
II.6.1. Composite DD3/PVP58000	49
II.6.2 Composite DD1/PVP58000	51
II.6.3 Composite DD1/PVP8000	53
Bibliographie	55

Chapitre III : Adsorption du Rouge Congo sur les composites DD/PVP

III.1 Détermination de λ_{max}	57
III.2 Traçage de courbe d'étalonnage	57
III.3 L'adsorption du Rouge Congo sur les Kaolins DD et composites DD/PVP.....	59
III.3.1 Mode opératoire	59
III.3.2 L'effet du temps de contact.....	59
III.3.2 L'effet de la masse du kaolin DD	61
III.3.4 L'effet de la concentration initiale du Rouge Congo.....	62
III.3.5 Influence du pH	63
III.3.6 Adsorption du RC sur composite DD/PVP	64
III.3.6.1 Adsorption du RC sur composite DD1/PVP8000.....	64
III.3.6.2 Adsorption du RC sur composite DD1/PVP58000.....	65
III.6.3 Adsorption sur composite DD3/PVP58000	66
III.7 Effet de la nature du kaolin sur l'adsorption du RC	66
Bibliographie	68
Conclusion générale	71
Résumé	

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure I-1	Les différents types d'argiles.	5
Figure I-2	Plans anioniques (O^{2-}, OH^{-}) de la charpente d'un feuillet selon les références La coordinence de ces groupes est de 4 dans le plan A et de 6 dans les plans B et C.	7
Figure I-3	Disposition des éléments dans les couches tétraédrique et octaédrique.	8
Figure I-4	Structure minérale argileuse (Kaolinite).	10
FigureI-5	Disposition des éléments dans les couches tétraédrique et octaédrique.	10
FigureI-6	Structure minérale argileuse (Chlorite).	11
FigureI-7	Représentation schématique de la structure de kaolinite.	12
FigureI-8	Les eaux usées.	15
FigureI-9	Coagulation et floculation.	20
FigureI-10	Formule chimique d'Azobenzène.	23
FigureI-11	Formule chimique d'Anthraquinone.	23
FigureI-12	Formule chimique d'Inigoïdes.	24
FigureI-13	Formule développée du rouge Congo.	25
FigureI-14	Formule développée du violet de gentiane.	25
Figure I-15	Comportement du colorant à mordant en présence du textile.	26
Figure I-16	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.	28
Figure II-1	Localisation de kaolins de Djebel Debagh.	39
Figure II-2	Traitement préliminaire de kaolins (DD).	40
Figure II-3	Structure chimique du polyvinylpyrrolidone (PVP).	41

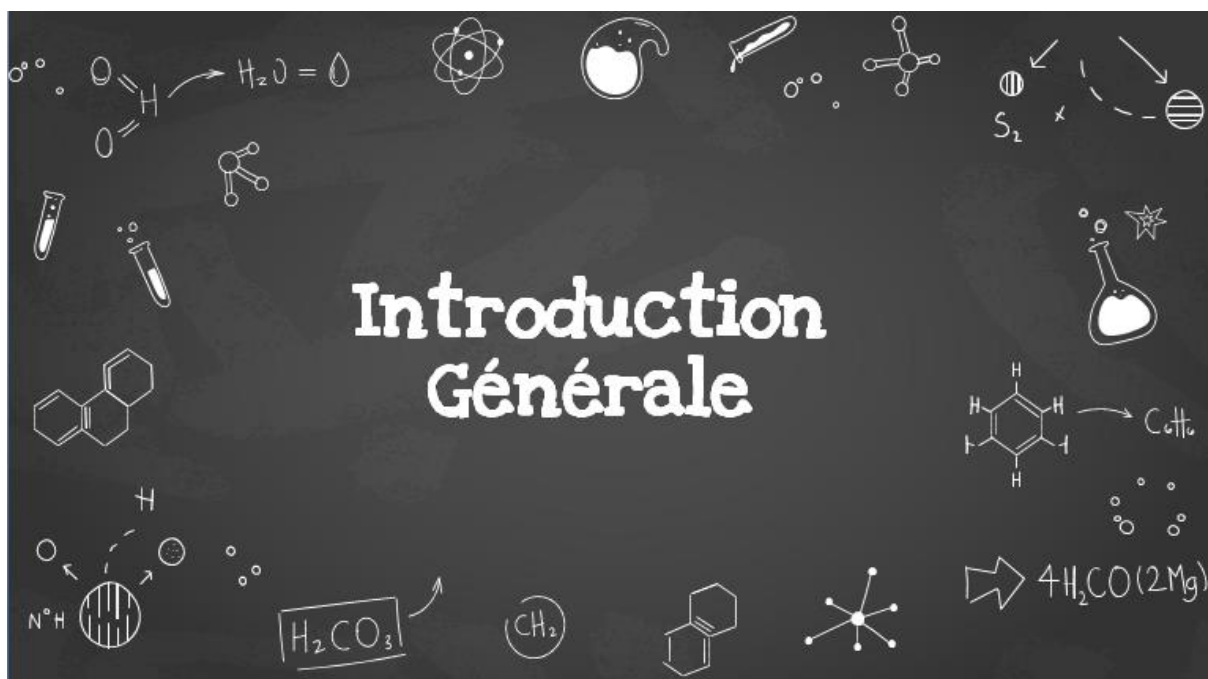
Figure II-4	Structure de la molécule du Rouge Congo.	42
Figure II-5	Appareil de diffraction des rayons X.	43
Figure II-6	Schéma de principe du diffractomètre en mode $\theta/2\theta$.	45
Figure II-7	Microscope électronique à balayage (MEB).	46
Figure II-8	Diffractogrammes des RX des kaolins « DD »	46
Figure II-9	Images MEB des kaolins DD.	47
Figure II-10	Diffractogrammes des RX du DD3 et du DD3/PVP58000.	48
Figure II-11	Images MEB du kaolin DD3 et du composite DD3/PVP58000.	49
Figure II-12	Diffractogrammes des RX du kaolin DD1 et du composite DD1/PVP58000.	50
Figure II-13	Images MEB du kaolin DD1 et du composite DD1/PVP58000.	51
Figure II-14	Diffractogrammes des RX du kaolin DD1 et du composite DD1/PVP8000.	52
Figure II-15	images MEB du kaolin DD1 et du composite DD1/PVP8000.	53
Figure III-1	Détermination de λ_{\max} du Rouge Congo.	57
Figure III-2	Courbe d'étalonnage du Rouge Congo.	58
Figure III-3	Spectrophotomètre PRIM visible (secomam).	59
Figure III-4	Influence du temps de contact sur l'adsorption du RC par DD1 (m = 0.1g, pH = libre, C _o = 20 mg/L, T=20 °C).	59
Figure III-5	Influence du temps de contact sur l'adsorption du RC par DD3 (m = 0.1g, pH = libre, C _o = 20 mg/L, T=20 °C).	60
Figure III-6	Influence de la masse de l'argile activée sur l'adsorption du Rouge Congo (DD1, DD3, C _o = 20 mg/L, pH= 4.66, T=21 °C, temps de contact = 120 min).	61
Figure III-7	Influence de la concentration initiale de Rouge Congo (m = 2 g, pH= 4.66, T=20 °C, temps de contact = 120 min).	62
Figure III-8	Influence de pH sur l'adsorption du Rouge Congo par les argiles DD1 et DD3 (m = 2g, C _o = 20 mg/L, T=20 °C, temps de contact = 120 min).	63
Figure III-9	Influence de la taille du PVP8000 sur l'adsorption de RC sur DD1 (m=0.1g, C _o = 20 mg/L, pH = libre, T=21C°).	64
Figure III-10	Influence de la taille du PVP58000 sur l'adsorption de RC sur DD1 (m=0.1g, C _o = 20 mg/L, pH = libre, T=21C°).	65

Figure III-11	Influence de la taille du PVP58000 sur l'adsorption de RC sur DD3 (m=0.1g, C _o = 20 mg/L, pH = libre, T=21C°).	66
Figure III-12	Influence de la nature d'adsorbant sur l'adsorption (m =0.1g,pH = libre ,Co =20 mg/L, T=22 °C).	67

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau I-1	Classification des principaux groupes de minéraux argileux.	9
Tableau I-2	Dérivés des sels d'aluminium et de fer.	20
Tableau I-3	Principaux groupes chromophores et auxochromes.	21
Tableau I-4	Principaux groupes chromophores et auxochromes.	22
Tableau II-1	Les propriétés chimiques et physiques du Rouge Congo.	42
Tableau III-1	Les valeurs d'absorbance en fonction de la concentration de rouge Congo.	58

Introduction Générale



Introduction Générale

L'argile est une matière première naturelle utilisée dans de nombreux domaines depuis l'antiquité. Ces matériaux argileux constituent généralement un mélange naturel complexe de minéraux, et leur granulométrie et leurs propriétés physico-chimiques varient considérablement.

De nos jours, l'utilisation de l'argile, notamment l'argile riche en SiO_2 et Al_2O_3 , connaît un nouvel essor industriel. Les matières premières issues de l'élaboration des matériaux du système silice-alumine sont très courantes dans la nature. Ceci explique en partie l'importance de leur utilisation. A l'exception de la phase principale, elles sont rarement pures. Nous avons constaté que d'autres composés peuvent avoir des pourcentages, tels que la kaolinite dans l'argile et le kaolin, et le quartz et le mica dans le kaolin[1]. L'intérêt accordé ces dernières années à l'utilisation des sources naturelles dans les synthèses par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature et l'importance de leurs surfaces et leur prix bas et surtout leur proximité [2,3].

Dans le cadre de « mieux produire et moins polluer », il y a une tendance envers l'application des matériaux naturels qui possèdent une porosité accessible aux polluants tels que les colorants organiques. Ces derniers sont l'une des catégories les plus importantes de polluants rejetés par l'industrie par les eaux usées, dont la plus grande quantité est produite par l'industrie textile et ensuite rejetée. Ce sont des produits chimiques qui sont nocifs pour l'écosystème et la santé humaine[4, 5]. A ce jour, on comptabilise environ 1.000.000 tonnes de colorants différents, produits à travers le monde [6]. Les colorants azoïques constituent la classe la plus importante des colorants synthétiques (60% -70%) [4,5]. Ils représentent également 50% de l'ensemble des colorants commerciaux [7], utilisés dans différents types d'industries tels que les textiles, les papiers, les impressions laser et autres. Plusieurs types de colorants sont très toxiques [8] et résistants à la biodégradation [9] en raison de leur structure chimique complexe, où certains de ces colorants peuvent être cancérigènes [6, 7, 10].

Un traitement particulier est donc indispensable pour éliminer ces matières néfastes à l'environnement. Plusieurs techniques ont été effectuées afin de réduire ou éliminer ces substances dangereuses telles que : les échanges d'ions [11], la floculation [7], la coagulation [12], l'adsorption sur différents supports [13], le traitement biologique [14] et l'oxydation classique.

Cette étude a donc été menée dans un premier temps dans le but de préparer des composites kaolin/polymère, et dans un deuxième temps dans le but d'étudier l'adsorption d'un colorant anionique sur le kaolin en comparant cette adsorption avec celle d'un système adsorbant à base de kaolin/polymère. Pour cela le choix de polymère a été porté sur le poly

Introduction Générale

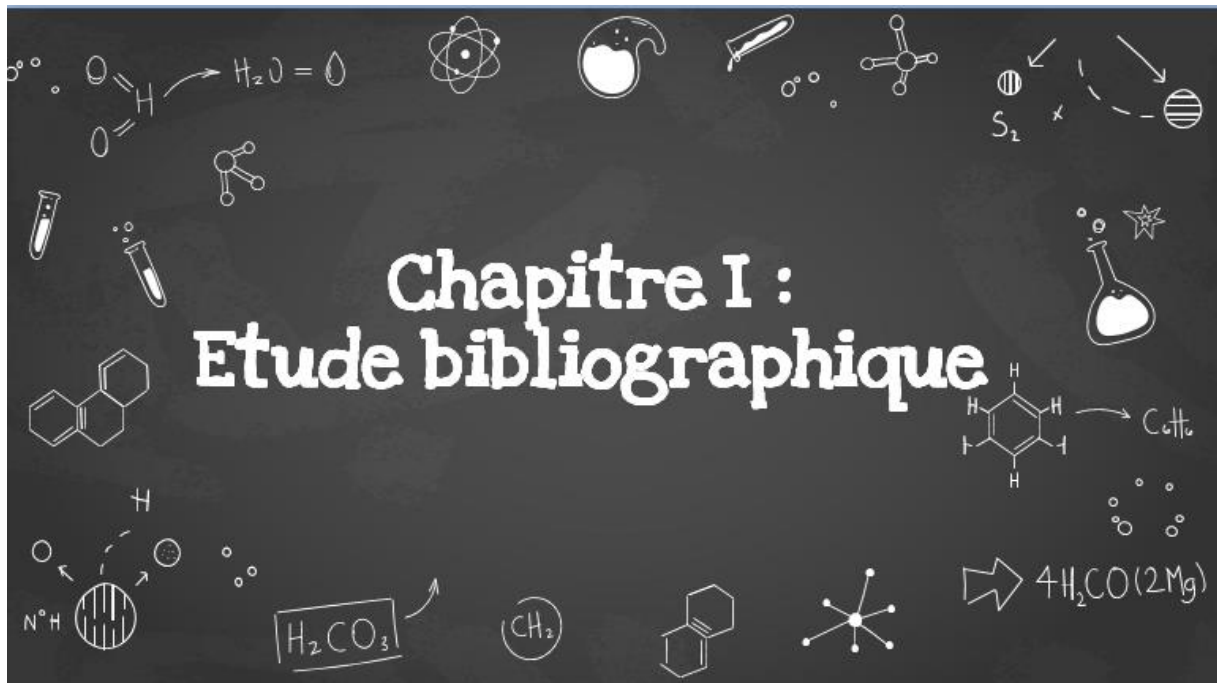
(N-vinylpyrrolidone) et le kaolin de Djebel Debagh. Un choix motivé par les propriétés d'adsorption intéressantes pour ce polymère et pour ce kaolin.

L'ensemble de ce travail intitulé «**Elaboration et caractérisation des nanomatériaux à partir de l'argile locale et application dans le traitement des rejets industriels**» est décrit dans trois chapitres dont nous précisons brièvement le contenu ci-dessous:

- Le premier chapitre est une synthèse bibliographique sur les argiles et leurs applications dans le traitement des effluents industriels.
- Le deuxième chapitre consiste à la préparation des kaolins modifiés par le polymère poly(N-vinylpyrrolidone) et leurs caractérisations.
- Le troisième chapitre est consacré à l'application à l'adsorption du colorant anionique le Rouge Congo par les composites préparées dans le chapitre II.
- Nous terminons le manuscrit par une conclusion générale.

Bibliographie

- [1] Tahani, C. A.: Mémoire de Matser, Université de Laarbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi. (2013).
- [2] MarceIo L. Mignoni, Diego I. Petkowicz ,Nádia R.C. Fernandes Machado b, SibeLe B.C. Pergher, Synthesis of mordenite using kaolin as Si and Al source, Applied Clay Science 41 (2008) 99–104].
- [3] M.M.Mohamed,F.I. Zidan,M.Thabet,Synthesis of ZSM-5 Zeolite from Rice Husk Ash: Characterization and Implications for Photocatalytic Degradation Catalysts, Microporous and Mesoporous Materials,2008,108(1):193-203.
- [4] Wang, Y., Lu K., Feng, C., J.Rare Earths.360-365, **31** (2013).
- [5] Rauf, M. A., Meetani, M. A., Hisaindee, S., Desalination.13-27, **276**(2011).
- [6] Peng, Y., Fu, D., Liu, R., Zhang F., Liang, X., Chemosphere.990-997, **71** (2008).
- [7] Azam, A., Hamid, A., J. Hazard. Mater.**133** (2006) 167-171.
- [8] El-Ghenymy, A., Centellas, F., Garrido, J. A., Rodríguez, R. M., Sirés, I., Cabot P. L., Brillas, E., Electrochim. Acta.568-576, **130**(2014).
- [9] Das, L., Chatterjee, S.,Naik, D. B.,Adhikari, S., J.Hazard. Mater.19-27, **298** (2015).
- [10] Thiam,A., Sirés, I.,Brillas, E.,Water Res.178-187, **81** (2015).
- [11] Dusart, O., Marmier-Dussoubs, D., Serpaud, B.,La tribune de l'eau. 15-22,**44** (1991).
- [12] Garcia-Montanõ, J., Domènech, X.,Garcia -Hortal, G. A., Torrades, F., Peral, J.,J.Hazard. Mater. 484-490,**154** (2008).
- [13] Wu, C. H., J.Hazard. Mater. 93-100, **144** (2007).
- [14] Kurbus, T., Slokar, Y. M.,Marechal, A. M. L.,DyesPigm. 67-78,**54** (2002).



Partie I : Généralités Sur Les Argiles



Fig. I-1 : Les différents types d'argiles.

I.1 Introduction :

L'origine des matériaux du système silice-alumine est très fréquente dans la nature, ce qui explique en partie leurs importantes utilisations : Parmi ces matériaux, ce sont l'argile et le kaolin, le quartzite (Source de silice) et matières premières riches en alumine, comme la sillimanite, l'andalousite Et la bauxite[1].

Les matières premières sont rarement pures et à côté des phases principales, par exemple la kaolinite dans les argiles et les kaolins, se trouve d'autres composés dans des pourcentages qui peuvent être élevés, par exemple le quartz et les micas dans les kaolins et les argiles[2].

Les composés à faible concentration, les plus courants étant les oxydes métalliques, sont considérés comme une impureté. La concentration et la nature de ces impuretés ont un effet très important sur les propriétés thermodynamiques et microstructurales des matériaux préciser, d'autant plus que leur élimination sélective ou complète est généralement difficile et coûteuse[1].

I.2 Les argiles

I.2.1 Définition :

Il existe de nombreuses définitions de l'argile, et le terme « argile » est utilisé dans des sens différentes en : mécanique des sols et des roches, ou physique des sols ; elle attribue, selon le cas, un groupe d'espèces minérales, une famille de roches, une catégorie de sols ou encore une classe granulométrique comprenant des particules minérales, où la taille de ces particules est inférieure ou égale à $2(\mu\text{m})$.

Ces dernières années, de nombreux laboratoires dans le monde se sont intéressés à la recherche sur l'argile grâce à [3]:

- ✚ Leur abondance dans la nature,
- ✚ La présence de charges électriques sur ces surfaces,
- ✚ L'échangeabilité des cations interfoliaires responsable de l'hydratation et du gonflement, ce qui confère à ces argiles des propriétés hydrophiles.

L'argile brute est généralement composée de composants minéraux basiques (kaolinite, Montmorillonite etc..) et certaines impuretés, Tel que :

- ✓ Oxydes et hydroxydes de silicium.
- ✓ Minéraux ferrifères.
- ✓ Carbonates.
- ✓ Oxydes et hydroxydes d'aluminium.
- ✓ Matières organiques...etc.

La définition des critères de classification et l'explication des propriétés sont permises à la fois par la composition chimique et la structure cristallographique [4].

I.2.2 Structure des minéraux argileux :

Les cristallites d'argile sont formées par un empilement parallèle de feuillets élémentaires dont le squelette est essentiellement constitué par des ions oxygène et hydroxydes, Les cations beaucoup plus petits se logent dans les cavités de squelette [5].

La feuille est formée par la répétition horizontale d'unités de base dans la couche plane : une couche tétraédrique centrée sur le silicium et une couche octaédrique centrée sur l'aluminium ou le magnésium.

Chapitre I : Etude bibliographique

Cela les fait apparaître comme de petites pièces minces et largement développées dans deux directions spatiales. La structure est organisée en un plan ionique continu. Le squelette anionique de la feuille est composé de trois types de plans anioniques superposés et parallèles (**Fig. I-2**), formés par O^{2-} ou OH^- [6].

Les atomes de silicium partageant leurs quatre charges positives avec quatre atomes d'oxygène et les atomes d'aluminium (ou de magnésium) liés à six oxygènes et groupements OH, ou oxhydroyles.

La formule structurale s'établit en plaçant Al^{3+} , Si^{4+} , Fe^{3+} dans la couche tétraédrique à concurrence de 4 atomes par unité $O_{10}(OH)_2$ puis en plaçant les cations Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Li^+ , Ti^{4+} , ... dans les sites octaédrique du feuillet.

Les sites inter-foliaires sont habituellement occupés par les cations : Na^+ , K^+ et Ca^{2+} d'où le caractère sodique, potassique ou calcique de l'argile.

La présence des charges électriques sur la surface des feuillets et surtout l'échangeabilité des cations inter-foliaires sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et propriétés hydrophiles des argiles [7].

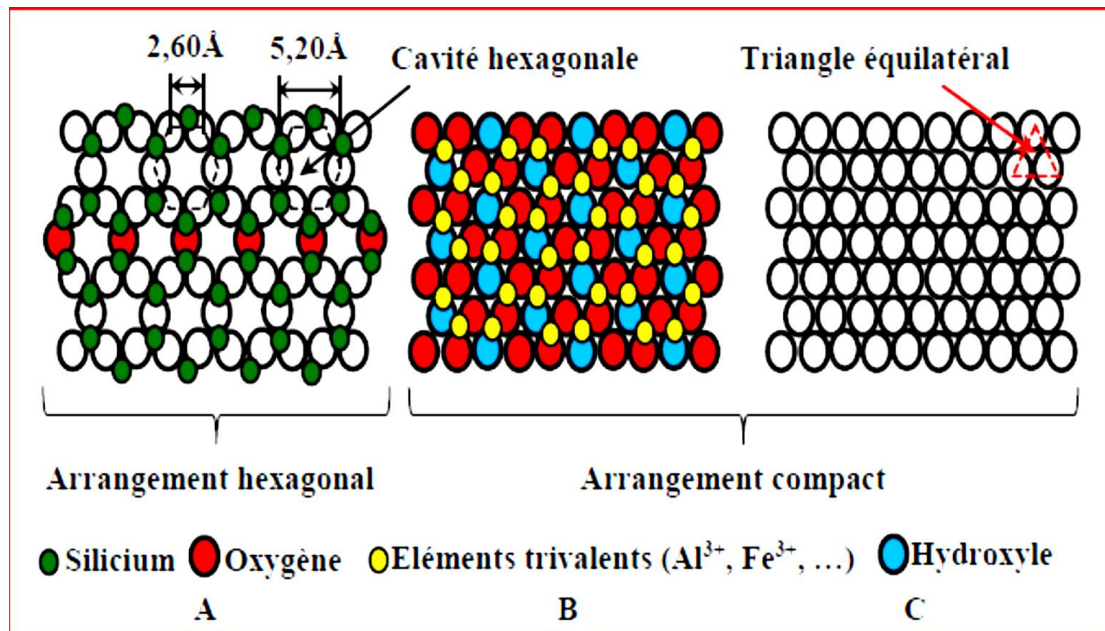


Fig. I-2 : Plans anioniques (O^{2-} , OH^-) de la charpente d'un feuillet selon les références La coordination de ces groupes est de 4 dans le plan A et de 6 dans les plans B et C [6].

I.2.3 Classification des argiles

La littérature montre différentes classifications des minéraux argileux. Ces classifications sont basées sur plusieurs paramètres en particulier l'épaisseur, la structure et la constitution du feuillet, le caractère di ou tri octaédrique, la charge interfoliaire et son origine, la nature du cation compensateur de la charge, la répartition des cations compensateurs, etc.

Le comité de nomenclature de l'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (AIPEA) essaye en 1972 de définir et standardiser une nomenclature commune à utiliser dans la science des argiles.

La classification la plus récente reportée dans le (**Tableau I-1**) ci-dessous, montre que les minéraux argileux forment deux grandes familles caractérisées par le type d'empilements des couches octaédriques et des couches tétraédriques (**Fig. I-3**)[8] :

- Les phyllosilicates 1:1 ou T:O (tétraèdre : octaèdre).
- Les phyllosilicates 2:1 ou T:O:T (tétraèdre : octaèdre : tétraèdre).

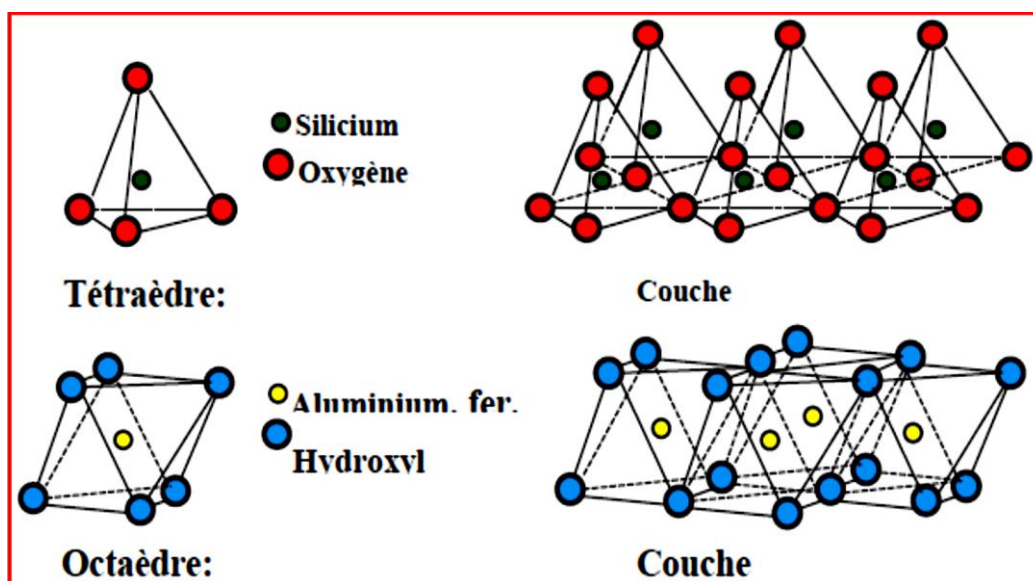


Fig. I-3 :Disposition des éléments dans les couches tétraédrique et octaédrique[8].

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I-1 : Classification des principaux groupes de minéraux argileux[9].

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce minéral	Structure T = couche de tétraèdres O = couche d'octaèdres
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à deux couches T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à trois couches T-O-TT-O-T
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	Minéraux à trois couches T-O-TT-O-T
Chlorites	Chlorite	Minéraux à quatre couches T-O- T-OT-O- T-O
Sepiolites Palygorskites	Sepiolite (écume de mer) Attapulgite	Minéraux en lattes T-O-TT-O-T T-O-T

I.2.3.1 Les argiles phylliteuses

La famille des minéraux phylliteux est celle à laquelle appartient le plus grand nombre d'espèces. Ce sont des silicates à structures en feuillets dans lesquelles, les tétraèdres occupés par des cations sont liés aux octaèdres par des atomes d'oxygène ou des groupements d'hydroxyles communs[4]. Selon la séquence d'empilement des plans, ils peuvent être répartis en trois groupes :

a. Minéraux à 7Å : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, il est qualifié de T:O ou 1:1 ; son épaisseur est d'environ 7Å. C'est l'exemple de la Kaolinite et de l'Halloysite(Fig. I-4)[10].

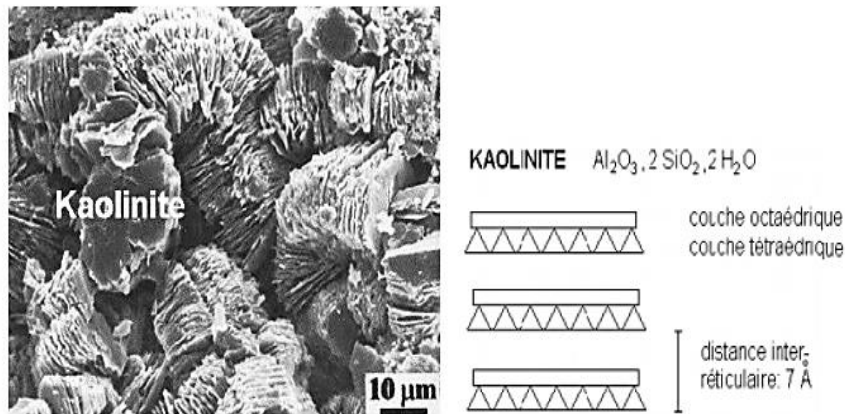


Fig. I-4 : Structure minérale argileuse (Kaolinite)[11].

b. Minéraux à 10 Å : Ce type de minéraux (type T:O:T) est constitué d'une couche octaédrique située entre deux couches tétraédriques. L'épaisseur de base du feuillet est de 10Å (Fig. I-5). Cette épaisseur varie en générale selon la nature du cation interfoliaire et sa sphère d'hydratation. On distingue deux grandes familles pour ce type de minéraux à savoir l'illite et les smectites[12].

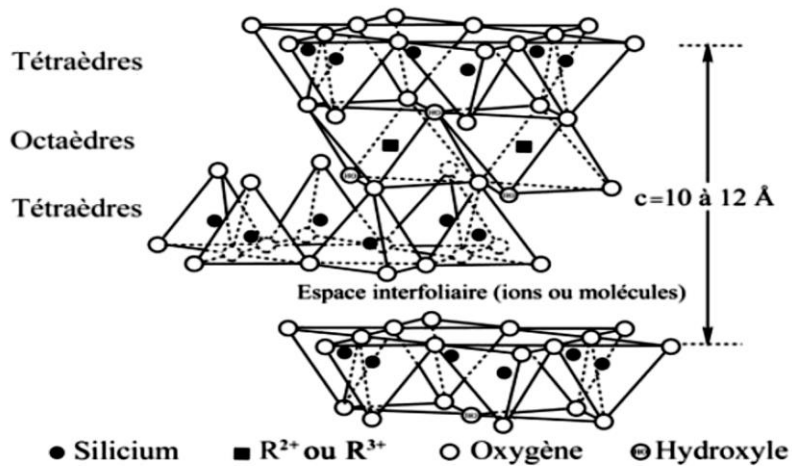


Fig. I-5 : Disposition des éléments dans les couches tétraédrique et octaédrique[12].

c. Minéraux à 14 Å : de type 2:1:1 (ou T:O:T:O) ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuillet constitué par une couche d'octaèdres ; l'équidistance caractéristique est alors d'environ 14Å; à ce type correspond le groupe du chlorite (Fig. I-6) [13].

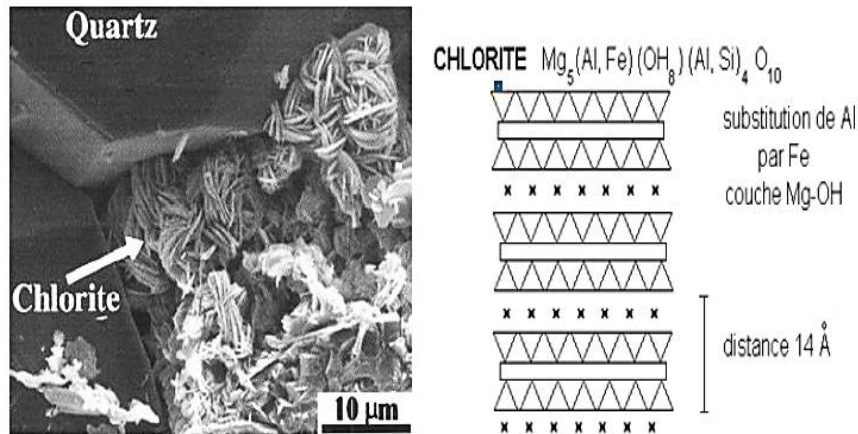


Fig. I-6 : Structure minérale argileuse (Chlorite)[11].

I.3 Les kaolins

I.3.1 L'origine du terme 'Kaolin'

Le terme kaolinite est dérivé du terme kaolin qui est une corruption du mot chinois "kauling" qui signifie haute crête[14]. Ce type d'argile, a été exploité à l'origine dans un terrain granitique altéré à proximité d'un village appelé Kauling[15].

I.3.2 Définition des kaolins

Les kaolins sont des roches composées en grande partie des minéraux du groupe du kaolin, qui sont la Kaolinite, l'Halloysite, la Dickite et la Nacrite ($d = 7 \text{ \AA}$). Le minéral le plus commun des kaolins est la kaolinite. Les autres membres du groupe du kaolin sont relativement rares, bien que quelques occurrences à Halloysite[16, 17, 18], à Dickite[19], et à Nacrite, soient, ou aient été, exploitées.

I.3.3 Structure des kaolins

La kaolinite est constituée d'une succession de couches alternées de feuillets en tétraèdre (Silice) et de feuillets en octaèdre (Aluminium), qui explique donc que l'on considère la kaolinite comme un minéral argileux 1/1. Sa formule théorique est $Si_4Al_4O_{10}(OH)_8$. Les deux feuillets sont liés de telle manière qu'ils forment une seule couche d'épaisseur d'environ 7 \AA (0,7 nm) qui s'étend indéfiniment dans les deux autres directions [20].

La liaison entre deux feuillets adjacents est assurée par des liaisons hydrogènes. Ces liaisons s'établissent entre les hydroxyles de la couche octaédrique et les oxygènes de la couche tétraédrique.

Elles entraînent un rapprochement des feuillets adjacents, empêchant toute pénétration de molécules d'eau, de molécules organiques ou d'ions minéraux [21, 22]. Il n'existe donc aucune possibilité de gonflement ou de rétraction des feuillets. La faible capacité d'échange des kaolinites est due à des sites de surface amphotères.

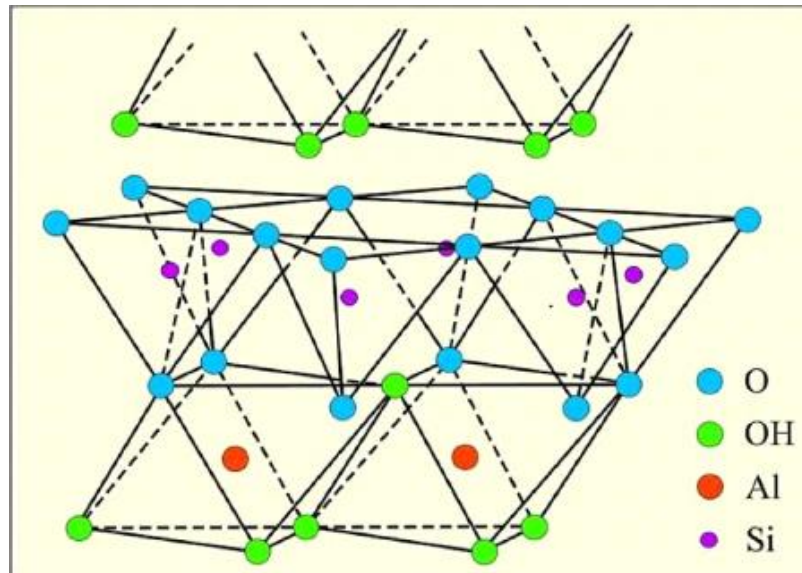


Fig. I-7 : Représentation schématique de la structure de kaolinite [23].

I.3.4 Propriétés des kaolins

Les utilisations du kaolin sont régies par plusieurs facteurs comprenant la composition minéralogique et les propriétés physiques et chimiques de l'ensemble, celles-ci étant déterminées par les conditions géologiques dans lesquelles le kaolin a été formé :

I.3.4.1 Couleur

Le kaolin a habituellement une couleur blanche ou proche du blanc. Cependant la plupart du temps, le kaolin est associé à une quantité mineure de minéraux auxiliaires contenant des éléments de transition tels que le fer et le titane dans des oxydes, hydroxydes, oxyhydroxydes, sulfures et carbonates, on parle alors de fer libre [24, 25]. Le fer peut être présent dans le réseau de la kaolinite, on parle alors de fer structural.

La couleur donnée au kaolin blanc par le couple fer-titane compromet son application dans des industries de la peinture et du papier. Une connaissance de l'état du fer et du titane est très importante pour choisir la méthode de traitement. Le broyage peut changer les propriétés optiques du kaolin [26, 27, 28, 29].

I.3.4.2 Forme et taille

Les cristaux de kaolinite sont plats en forme de minces feuillets de $\sim 2\mu$ d'épaisseur et quelques microns de diamètre, pseudo-hexagonaux, quelques fois en forme de livres ou de piliers vermiculés. Le paramètre utilisé pour quantifier la morphologie d'un kaolin a varié au fil du temps [30]: en 1980 il s'agissait de l'épaisseur des cristaux, mais dès 1990 l'aspect ratio (rapport du diamètre à l'épaisseur) est devenu plus important.

I.3.4.3 Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange de cation (CEC) est définie par le nombre de charges échangeables par une masse donnée d'argile. Elle s'exprime en milléquivalent par 100 g d'argile. Cette caractéristique est fonction de la nature de l'argile (type d'argile), de ses caractéristiques cristallographiques, de ses cations et du pH du milieu. Pour une kaolinite idéale la valeur de la CEC à un pH donné va dépendre uniquement du degré de dissociation des différents sites amphotères situés sur les faces latérales [31].

I.3.4.4 Cristallinité

Le niveau d'organisation structurale de la kaolinite est un paramètre utile dans l'industrie du kaolin. Diverses relations ont été employées pour déterminer des « indices de cristallinité », à partir des diagrammes de diffraction X, de courbes d'analyses thermiques différentielles ou de spectres infrarouges. Les indices calculés par diffraction de rayon X sont les plus couramment employés [32].

Les relations entre les propriétés cristallographiques et les propriétés morphologiques de la kaolinite montrent que la cristallinité diminue lorsqu'augmente la surface spécifique et l'importance des superficies latérales [33].

I.3.4.5 Dureté

La kaolinite est tendre avec une dureté entre 1 et 2 (de ~ 1.5) sur l'échelle de Mohs ce qui signifie que les kaolins relativement purs ne sont pas abrasifs.

Cette propriété est très importante dans beaucoup d'applications industrielles. Puisque le kaolin est plus tendre que presque tous les matériaux avec lesquels il entre en contact, l'usure et l'abrasion de l'équipement sont minimal [34]. La présence de quartz résiduel dans un kaolin industriel modifie bien évidemment ce paramètre.

I.3.5 Les principaux usages des kaolins

Depuis l'Antiquité, le kaolin est la matière première de base de la céramique fine, à cause de sa température de fusion élevée et de sa couleur blanche. Cependant, au fil des ans, les propriétés particulières du kaolin liées à sa blancheur et à sa finesse de broyage ont amené de nouveaux usages[35]:

- ❖ matière première dans la fabrication des céramiques fines et des produits réfractaires (briques, ciments, mortier);
- ❖ charge minérale ou additif dans la fabrication du papier;
- ❖ charge inerte dans les peintures, les plastiques et le caoutchouc;
- ❖ source d'alumine et de silice dans la fabrication du ciment et de la fibre de verre;
- ❖ préparation de produits pharmaceutiques;
- ❖ additifs alimentaires et agents de blanchiment;
- ❖ fabrication de plâtre, de granules pour revêtements de toiture;
- ❖ fabrication de textiles.

Partie II : Les Effluents De L'industrie

Textile



Fig. I-8 : Les eaux usées.

I.1 Introduction

Une eau usée, appelée encore eau résiduaire ou effluent est une eau qui a subi une détérioration après usage .La pollution des eaux dans son sens le plus large est définie comme tout changement défavorable des caractéristiques naturelles (biologiques ou physicochimiques) dont les causes sont directement ou indirectement en relation avec les activités humaines. Les eaux usées urbaines sont d'abord formées par un mélange d'eau usées domestiques et d'eaux usées industrielles. Il s'y ajoute une troisième composante formée par les eaux de pluie et les effluents des installations collectives (hôpitaux, commerces, casernes, etc.).

I.2 Les origines des eaux usées

Les charges polluantes contenues dans les eaux résiduaires ont des origines diverses. Le rejet de ces eaux dans le milieu naturel est la principale pollution qui affecte nos cours d'eau et plus généralement tout le milieu naturel. Ces substances polluantes peuvent avoir différentes origines[36] :

a. Eaux usées domestiques :

Elles sont essentiellement porteuses de pollution organique. Elles se répartissent en eaux ménagères, qui ont pour origine les salles de bains et les cuisines et sont généralement chargées de détergents, de graisses, de solvants, de débris organiques,... etc.

Chapitre I : Etude bibliographique

Et en eaux 'vannes' sont les rejets des toilettes, chargés de diverses matières organiques azotées et de germes fécaux.

b. Eaux usées industrielles :

Ces eaux ont une grande variété et peuvent être toxiques pour la vie aquatique, ou pour l'homme. Les liquides résiduaux sont des liquides résultant des fabrications ; c'est le cas des solutions de produits chimiques, des solutions de sous-produits, ou le cas des liquides acides provenant de la vidange des cuves de décapage des métaux. Les rejets industriels peuvent suivre trois voies d'assainissement :

- soit directement rejetés dans le réseau domestique.
- soit prétraités puis rejetés dans le réseau domestique.
- soit entièrement traités sur place et rejetés dans le milieu naturel.

c. Eaux usées agricoles:

Ces sont des eaux qui ont été polluées par des substances utilisées dans le domaine agricole. Dans le contexte d'une agriculture performante et intensive, l'agriculteur est conduit à utiliser divers produits d'origine industrielle ou agricole dont certains présentent ou peuvent présenter, des risques pour l'environnement et plus particulièrement pour la qualité des eaux. Il s'agit principalement :

- Des fertilisants (engrais minéraux du commerce ou déjections animales produites ou non sur l'exploitation) ;
- Des produits phytosanitaires (herbicides, fongicides, insecticides,..).

d. Eaux de pluie et de ruissellement :

Les eaux pluviales et de ruissellement sont pris en compte dans le cas où le système de collecte des eaux usées est unitaire, ceci lors du traitement en station d'épuration. Les eaux de pluie sont susceptibles d'entraîner les polluants atmosphériques et de contaminer par infiltration et ruissellement les eaux superficielles et souterraines. Les principaux polluants en cause sont le SO_2 , le NO et ses dérivés, les poussières.

I.3 Généralités sur les effluents industriels

I.3.1 Définition

Les effluents industriels ou les eaux usées industrielles, ils regroupent toutes les eaux qui sont en principe rejetées par l'usine dans le milieu extérieur, après avoir contribué à la fabrication, au nettoyage, au transport, au refroidissement [37]. De façon générale, elles se composent des :

- ❖ eaux de fabrication,
- ❖ eaux des circuits de refroidissement,
- ❖ eaux de lavage des sols et des machines,
- ❖ rejets des services généraux.

On peut catégoriser les établissements industriels sur la base des secteurs d'activité industrielle de la classification SIC (Standard Industriel Classification) en les répartissant en neuf secteurs qui sont [38]:

- Les fabriques de pâtes et papiers ;
- Les raffineries de pétrole ;
- Les industries de la métallurgie primaire ;
- Les industries de chimie (organique et inorganique à l'exception des raffineries de pétrole) ;
- Les industries de transformation du bois (scieries, fabrication de meubles, ...etc.) ;
- Les industries diverses non classées dans les secteurs précédents par exemple (transformation de la pierre, de l'argile, de l'imprimerie...etc.) [39].

I.3.2 Les effluents de l'industrie textile

Les eaux usées industrielles issues de la fabrication des textiles sont généralement alcalines et ont des charges en DBO et DCO très élevées. Les polluants présents dans les effluents de l'industrie textile englobent des solides en suspension, des huiles minérales (des agents anti-moussants, de la graisse, des huiles d'ensimage) et des composés organiques. Ainsi les flots d'effluents produits par les processus de teinture sont généralement chauds, colorés et peuvent renfermer des concentrations importantes de métaux lourds et des produits toxiques [38].

I.3.2.1 Problèmes environnementaux issus de l'industrie textile

La présence de couleur et d'anneaux aromatiques sous forme d'amine aromatique dans les rejets de l'industrie textile, pose un problème pour l'environnement, car ces colorants sont dans la plupart du temps toxiques, non biodégradable et résistants à la destruction par les méthodes de traitement physico-chimique classiques[40].

I.3.2.2 Les colorants textiles

Les colorants sont apparus, il y a plus de 4000 ans, afin de teindre des pièces d'art confectionnées à cette époque. Jusqu'à 1850, les colorants sont obtenus à partir d'éléments naturels tels que les extraits de plantes, de fruits, de mûres, de fleurs, de racines ou d'animaux. Ils sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions[41]. L'industrie des colorants est utilisée dans plusieurs domaines industriels tel que :

- L'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire...) [42,43] ;
- L'industrie des plastiques (pigments) [44];
- L'industrie du bâtiment : peintures, matériaux de construction, céramiques...etc.;
- L'industrie pharmaceutique (colorants) ;
- L'industrie cosmétique (dont les colorations capillaires) ;
- L'industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires...) [45].

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion[36].

I.4 Procédés De Traitement Des Effluents De L'industrie Textile

I.4.1 Les étapes de traitement

Les stations d'épuration des eaux résiduaires, indépendamment du type de traitement, réduisent la charge organique et les solides en suspension et enlèvent les constituants chimiques des eaux usées qui peuvent être toxiques aux récoltes ainsi que les constituants

Chapitre I : Etude bibliographique

biologiques (microbes pathogènes) qui concernent la santé publique en général. Les différents degrés de traitements conventionnels sont :

a. Prétraitement

Elle permette de retenir les matières volumineuses grâce à des grilles (dégrillage), les sables (dessablage), les matières flottantes grossières (écumage) et les liquides moins denses que l'eau (désuilage). Les déchets solides peuvent être déchiquetés (dilacération), cette opération facilitant leur dispersion [46].

b. Le traitement primaire

Enlèvement des solides organiques et inorganiques sédimentables ainsi que les matériaux flottants [47]. Les procédés de traitement primaire sont physiques (par exemple, décantation plus au moins poussée) ou éventuellement physico-chimiques, et produisent des boues primaires [48].

c. Le traitement secondaire

Enlèvement des matières organiques solubles et des matières en suspension des eaux usées traitées primaires [47]. Les procédés d'épuration secondaire (ou biologique) comprennent des procédés biologiques, naturels ou artificiels, faisant intervenir des microorganismes aérobies pour décomposer les matières organiques dissoutes ou finement dispersées. Dans certains cas, un traitement faisant intervenir des microorganismes anaérobies (digestion anaérobie des boues résiduelles) est annexé au traitement secondaire [46].

I.5 Coagulation et floculation

En traitement des eaux, la coagulation et la floculation sont des traitements qui visent à optimiser l'élimination des particules en suspension par les procédés de décantation et de filtration.

Ces traitements favorisent l'agrégation des particules colloïdales en larges et denses agrégats. Ils se déroulent en deux étapes principales à savoir la déstabilisation des particules et la cohésion des particules déstabilisées pour former des agrégats volumineux.

La déstabilisation et l'agrégation sont des phénomènes physicochimiques. La séparation par décantation et filtration met en jeu des phénomènes essentiellement physiques [49, 50].



Fig. I-9 :Coagulation et floculation [51].

I.5.1 Les coagulants et les floculants chimiques

Plusieurs agents chimiques peuvent être employés dans le procédé de coagulation-floculation. Les sels métalliques sont indéniablement les coagulants les plus utilisés dans le monde actuellement. Récemment, plusieurs types de coagulants et de floculants inorganiques sous formes de polymères ont été développés et sont maintenant largement utilisés en Chine, au Japon, en Russie et Europe de l'Est [52]. D'autres recherches montrent que l'utilisation de polymères d'origine biologique est une avenue forte prometteuse.

Tableau I-2 : Dérivés des sels d'aluminium et de fer :

Sels d'aluminium	Formule chimique	Sels de fer	Formule chimique
Sulfate d'aluminium (alun)	$Al_2(SO_4)_3$	Chlorure ferrique	$FeCl_3$
Chlorure d'aluminium	$AlCl_3$	Sulfate ferrique	$Fe_2(SO_4)_3$
Aluminate de sodium	$NaAlO_2$	Sulfate ferreux	$FeSO_4$

Les produits les plus utilisés sont l'alun et le chlorure ferrique. Ces coagulants, une fois introduits dans l'eau, forment des produits d'hydrolyse qui déterminent l'efficacité de la coagulation. Par exemple, lorsque l'alun est utilisé, plusieurs radicaux hydroxyalumineux monomères ou polymères sont formés [53].

Partie III :

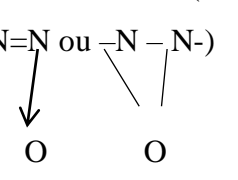
Colorants et adsorption

Colorants

I.1 Définition

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées [54] (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc...). Ces groupements sont capables de d'absorber la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) en lumière colorée. Le (Tableau I-4) représente les groupes chromophores et auxochromes [55].

Tableau I-3 : Principaux groupes chromophores et auxochromes.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (Amine -NH ₂)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	Amine secondaire (Méthylamine -NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	Amine tertiaire (Diméthylamino -N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons NH ₃ , -COOH, -SO ₃ H.
Méthine (-CH=, -CR=)	Iodi (Γ)
Azométhine (-Ch=NH)	Bromo (Br ⁻)
Azométhine N substitué (-CH=N-)	Chloro (Cl ⁻)
Azoxy (-N=N ou )	

L'utilisation d'une matière colorante doit répondre à un certain nombre de critères [56] :

- ✓ Résistance à l'abrasion,
- ✓ Stabilité photolytique des couleurs,

Chapitre I : Etude bibliographique

- ✓ Résistance à l'oxydation chimique (notamment des détergents) et aux attaques microbiennes.

I.2 Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon deux aspects (**Tableau I-5**):

Tableau I-4 : Principaux groupes chromophores et auxochromes[57].

Classification chimique	Classification selon le mode d'utilisation
Les colorants anthraquinoniques	Les colorants acides ou anioniques
Les colorants indigoïdes	Les colorants basiques ou cationiques
Les colorants xanthènes	Les colorants de cuve
Les phtalocyanines	Les colorants directs
Les colorants nitrés et nitrosés	Les colorants à mordants
	Les colorants réactifs
	Les colorants azoïques insolubles
	Les colorants dispersés

I.2.1 Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore, on peut citer les colorants suivants :

I.2.1.1 Les colorants azoïques

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo ($-N=N$) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques liés par un groupe chromophore azo.

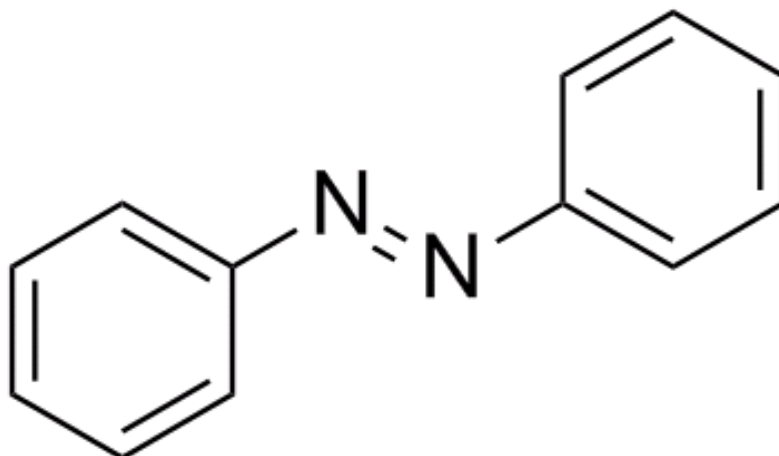


Fig. I-10 : Formule chimique d'Azobenzène[58].

I.2.1.2 Les colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont 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 amines.

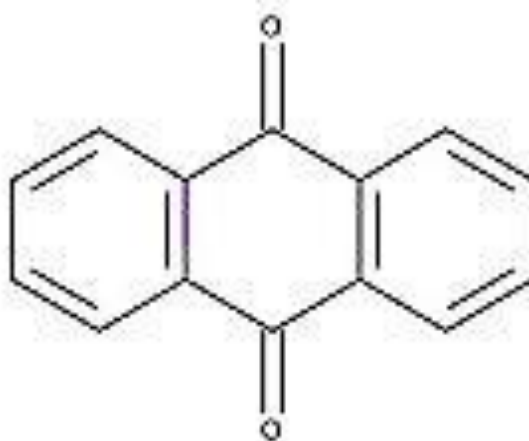


Fig. I-11 : Formule chimique d'Anthraquinone[57].

I.2.1.3 Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent de changement de coloration pouvant aller de l'orange au turquoise etc...[59].

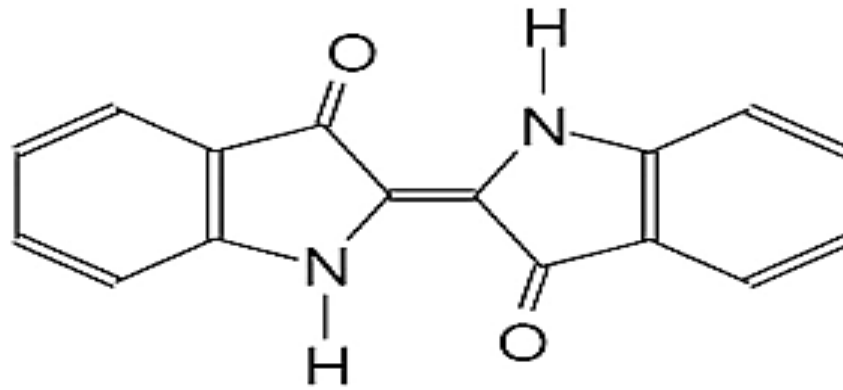


Fig. I-12 : Formule chimique d'Indigoïdes.

I.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.

I.2.2.1 Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement (la solidité à la lumière n'est suffisante que pour des applications en ameublement).

Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactif(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH_2 et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine [60].

La réaction entre le colorant et la cellulose est obtenue par l'action d'un agent alcalin (soude caustique, carbonate de sodium, ... etc.) qui absorbe l'atome ou le groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose [61].

I.2.2.2 Les colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou, 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

Chapitre I : Etude bibliographique

le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles[62].

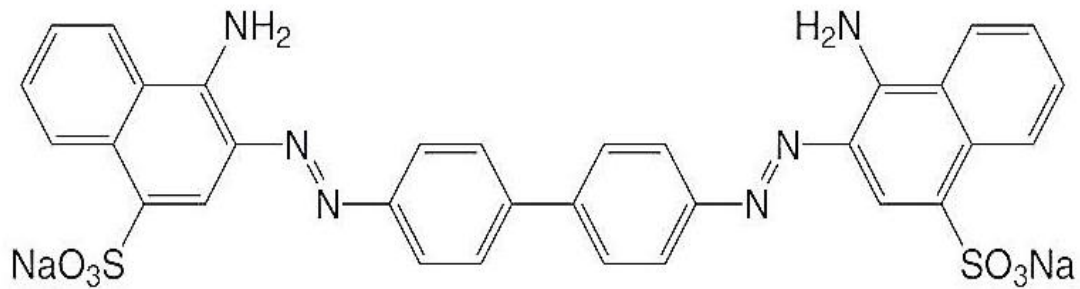


Fig. I-13 : Formule développée du rouge Congo[63].

I.2.2.3 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.

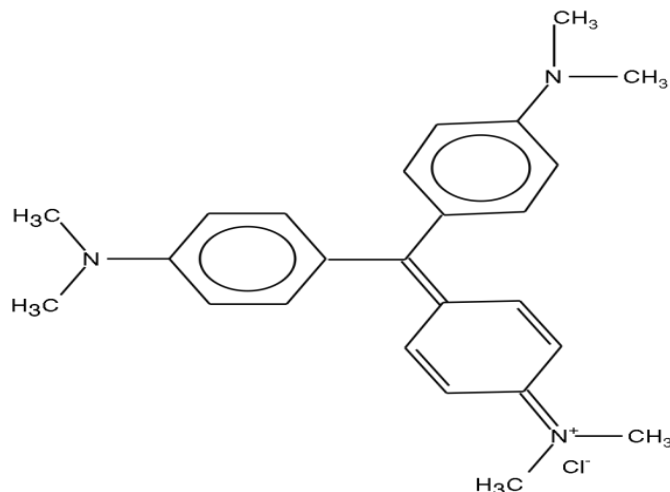


Fig. I-14 : Formule développée du violet de gentiane [64].

I.2.2.4 Les colorants à mordants

Chapitre I : Etude bibliographique

Les colorants à mordants (ou aussi colorants à complexe métallique) 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.

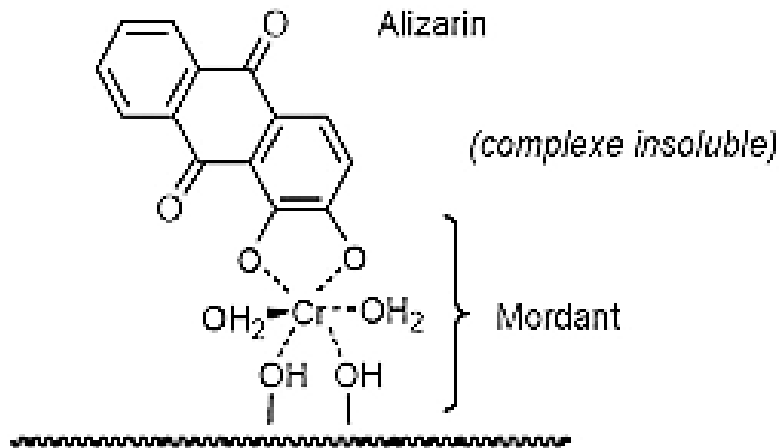


Fig. I-15 : Comportement du colorant à mordant en présence du textile [65].

Adsorption

I.1 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, se fixent sur une surface solide, dite adsorbant. C'est un processus physicochimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles.

L'adsorption par un solide peut être définie aussi comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface géométrique du solide mais aussi à sa surface interne développée dans sa porosité [66].

L'adsorption est un processus réversible. Le phénomène inverse, appelé désorption, dépend très étroitement du mécanisme de l'adsorption.

I.2 Types d'adsorption

Le processus d'adsorption peut donner lieu à diverses formes d'interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ce qui permet d'établir la différence entre les deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

I.2.1 L'adsorption physique (physisorption)

Ce type d'adsorption, met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. La chaleur d'adsorption mis en jeu est assez faible (5-40 kJ/mol) [67].

La physisorption est un phénomène non spécifique donnant lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat. L'adsorption physique est réversible, rapide et fait intervenir des forces intermoléculaires relativement faibles: la désorption peut donc être totale.

I.2.2 L'adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques de type covalente entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

De plus, ce phénomène est spécifique car la formation de liaisons chimiques a lieu entre une molécule de l'adsorbat et une position particulière de l'adsorbant, appelée site actif. L'adsorption chimique se fait uniquement en monocouche car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires.

Ce processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. La chaleur d'adsorption est assez grande, en général, comprise entre 40 et 800 kJ/mol [67].

I.3 Description de mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La (Fig. I-13) représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

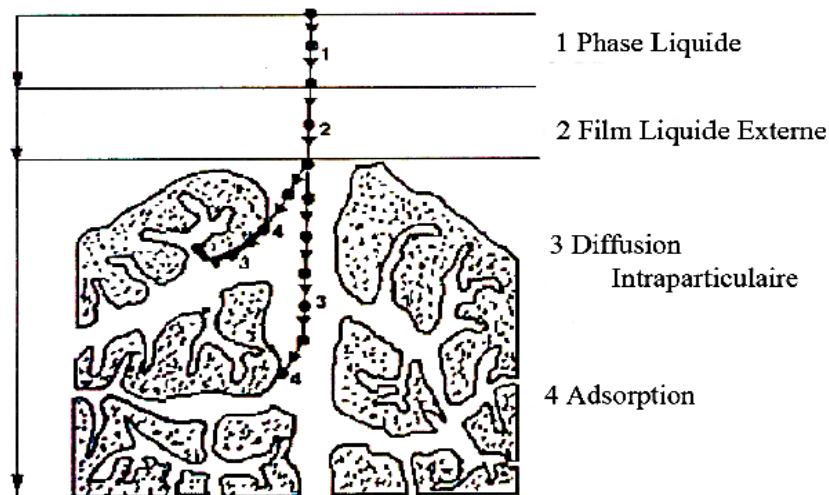


Fig. I-16 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [68].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2)- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3)- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- 4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I.4 Facteur influençant l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbé, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

➤ Solubilité

D'après la règle de Lundeniu : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée. » D'après la règle de Traube, l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croît lorsqu'on parcourt une série d'homologues [69].

➤ Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solution aqueuses, hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est important avec les adsorbants hydrophobes (charbon actif, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, aluminium..., etc) [70].

➤ pH

Le pH a un effet non négligeable sur le processus d'adsorption. Dans la plupart des cas et surtout pour les substances acides, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles.

➤ La température

L'adsorption est un phénomène exothermique. En pratique, il n'ya pas de modification significative dans l'intervalle de température 5-20 °C[71].

➤ La concentration

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend de la concentration initiale des substances adsorbables, car l'adsorption est plus intense pour une concentration initiale plus élevée.

➤ Nature de l'adsorbant

Les caractéristiques de l'adsorbant ont des effets sur l'adsorption physique (distribution de la taille des pores, surface accessible) mais aussi sur l'adsorption chimique à cause des groupements fonctionnels situés à la surface de l'adsorbant pour un même couple solvant/soluté, les écarts d'adsorption des adsorbants peuvent être dus à une différence de l'aire spécifique et de la porosité. Les interactions de nature physique incluent l'exclusion de taille et les effets de porosité[72].

➤ Surface spécifique

La surface spécifique est généralement proportionnelle à l'adsorption. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale

pour l'utilisation de l'adsorbant pourtant elle ne représente qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption [73].

I.5 Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption, Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien de l'adsorbé (taille des molécules, solubilité dans l'eau) que de l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules). Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante : [74, 75]:

$$Q = \frac{(C_0 - C_t)}{m_{\text{adsorbant}}} V$$

Q : Capacité d'adsorption du support (mg/g).

C_0 : Concentration initiale (mg/l) à $t=0$.

C_t : Concentration du colorant (mg/g) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (substrat) (litre).

$m_{\text{adsorbant}}$: Masse du support (g).

I.5.1 Pourcentage d'adsorption

$$P\% = \frac{100 \times (C_0 - C_t)}{C_0}$$

$P\%$: le pourcentage d'adsorption.

La capacité d'adsorption d'un solide dépend d'un certain nombre de paramètres, on peut citer que la capacité d'adsorption augmente lorsque :

- La concentration du soluté adsorbable augmente ;
- La surface spécifique de l'adsorbant augmente ;
- Le poids moléculaire du soluté augmente ;

Chapitre I : Etude bibliographique

- Le pH diminue, pour autant que cette diminution de pH s'accompagne d'une diminution de la solubilité des solutés [76].

Bibliographie

- [1] Belamri, Zehira.:Mémoire de Magister, Université de MENTOURI, Constantine. (2008)
- [2] Norton, F. H., Ed., Krieger, Robert E.: USA, **27** (1978)
- [3] Koulouchi, S.: « Etude expérimentale des mélanges sable-bentonite leur performance comme barrières de confinement dans CET ». Thèse de doctorat, Université de Mentouri, Constantine. (2007)
- [4] Desprairies, A.: Relation entre le parameter b des smectites et leur contenu en fer et magnesium. Application à l'étude des sediments. Clay Minerals : **165 – 175**, 18, (1983).
- [5] Koffi Léon, KONAN.: Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium. Thèse de doctorat, Université limoges, (2006).
- [6] Bouras, Omarr.: « Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation », Thèse de Doctorat, Université limoges, (2003).
- [7] Benguella, B., al.: Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. Science direct. C. R. Chimie, **762-771**, (2009).
- [8] Caillère, S.: Minéralogie des argiles: Classification et nomenclature. Edition Masson. (1982).
- [9] DECAREAU, A.: Mtériaux argileux structur, propriété et application, ouvrage collectif, Société française de mineralogy des argiles. France. (1990).
- [10] Ferg, J., Xu, B., Jiang, W. D., Xiong, W., Wang, J. B.: Hydrogenolysis of glycerol on supported Ru-Co bimetallic catalysts, Adv. Mater. Res, **297-300**, 549, (2012).
- [11] Bentahar, Y.: Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Université Côte d'Azur et Abdelmalek Essaâdi. (2015-2019).
- [12] Olphen, H. Van.: An introduction to clay colloidal chemistry 2nd Ed. Florida. 64–76, (1991).
- [13] Dana D.J., Hurlbut, C. S., Jr., Klein, C.: « Manual of mineralogy ». New York. **532**, (1977).

Chapitre I : Etude bibliographique

- [14] Chen, P.Y., Lin, M.L., Zhi, Z.: «On the origin of the name kaolin and the kaolin deposits of the Kauling and Dazhou areas, Kiangsi, China ». *Applied Clay Science*, Volume 12, Issues 1- 2, Pages **1-25**. June (1997).
- [15] MURRAY, H. H., HARVEY, C., M. SMITH, J.: « Mineralogy and geology of the Maungaparerau halloysite deposit in New Zealand ». pp. **1-5, 25**, (1977).
- [16] WILSON, I. R.: « Kaolin and halloysite deposits of China ». pp. **1-15, 39**, (2004).
- [17] WILSON, I. R., SOUZA SANTOS, H. DE., SOUZA SANTOS, P. DE.: « Kaolin and halloysite deposits of Brazil ». pp. **697-716**, 41, (2006).
- [18] CHOO, C. O., KIM, S. J.: (2004), « Dickite and other kaolin polymorphs from an Al-rich kaolin deposit formed in volcanic tuff, southeastern Korea ». pp. **749-759**, 52, December (2004).
- [19] CARTY, W. M., *Am. Ceram. Soc. Bull.* pp. **72-78** Aug. (1999).
- [20] BAUDET, G., *Ind. Céram.* N° 753, pp. **627-723**, (1981).
- [21] BRINDLEY, G. W., BROWN, G., *Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification*, Mineralogical society. (1980).
- [22] Rivera, O., Pavez, O., Li Kao, J., Nazer, A.: **Metallurgy and materials • REM**, *Int. Eng. J.* 69 (4) • Oct-Dec (2016).
- [23] Lima de Sousa, D.: « Etude pétrologique et cristallographique du kaolin de la Rivière Capim pour implications industrielles », Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure de Géologie de Nancy. (2005).
- [24] Delineau, T.: « Les argiles kaoliniques du bassin des Charentes (France): Analyses typologique, cristallographique, spéciation du fer et applications », Thèse de doctorat (Sous la direction de J. Cases), Ecole Nationale Supérieure de Géologie de Nancy, France. (1994)
- [25] Breen, C., Ille's, J., Yarwood J., Skuse, D.R.: « Variable temperature diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopic investigation of the effect of ballmilling on the water sorbed to kaolin », *Vibrational Spectroscopy*, Vol 43, pp **366–379**. (2007).

Chapitre I : Etude bibliographique

- [26] Reynolds, R.C., Bish, D.L.: « The effects of grinding on the structure of a lowdefect kaolinite », *American Mineralogist*, Vol. 87, pp. **1626–1630**. (2002).
- [27] Kaloumenou, M., Badogiannis, E., Tsivilis, S., Kakali, G.: « Effect of the Kaolin Particle Size on the Pozzolanic Behaviour of the Metakaolinite Produced », *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 56, N° 2, pp. **901-907**. (September 1999).
- [28] Kristof, E., Zoltan, Juhasz A., Vassanyi, I.: « The effect of mechanical treatment on the crystal structure and thermal behavior of kaolinite », *Clays and Clay Minerals*, Vol. 41, N° 5, pp **608-512**. (1993).
- [29] Wilson, I.: « Engineered Kaolin », *IM ,Industrial Mineral*, pp. **36-42**. October (2006).
- [30] Cases, J.M., Cunin, P., Grillet, Y., Poinson, C., Yvon, J.: « Methodes of analysing morphology of kaolinites : relations between crystallographic and morphological properties », *Clay Minerals*, Vol. 21, pp. **55-68**. (1986).
- [31] Galan, E., Aparicio, P., Gonzalez, I., La Iglesia, A.: « Influence of associated components of kaolin on the degree of disorder of kaolinite as determined by XRD », dans : « *Geologica Carpathica Clays* », Vol. 3, N° 2, p. **59-75**. (1994).
- [32] Aparicio, P., Perez-Bernal, J.L., Galan, E., Bello, M. A.: « Kaolin fractal dimension. Comparison with other properties », *Clay Minerals*, Vol 39, pp **75–84**. (2004)
- [33] Murray, H. H.: « Applied clay mineralogy today and tomorrow », *Clay Minerals*, N° 34, pp. **39-49**. (1999).
- [34] <https://mern.gouv.qc.ca/mines/industrie/mineraux/mineraux-proprietes-kaolin.jsp>
- [35] ALEM, S.: Mémoire de Matseren Hydraulique, Université Abderrahmane MIRA, Bejaia.
- [36] Woodard, F.: *Industrial Waste Treatment Handbook*, WOODARD & CURRAN. ed, Waste Management. Butterworth–Heinemann, United States of America. (2001).
- [37] LARAB, S.: Mémoire de Matser, Université Mohamed khider, Biskra. (2019).
- [38] AZRO, M., MASTER, (2017).
- [39] Bouaziz, A.: Biosorption du nickel par la biomasse *Pleurotus mutilus*, Ecole Nationale polytechnique, Juin (2009).

Chapitre I : Etude bibliographique

- [40] SOKOLOWSKA-GAJDA, J., FREEMAN, H S., REIFE, A.: Synthetic dyes based on environmental considerations: 2. Iron complexed formazandyes, *Dyes Pigm.*, Vol 30, **1-20**, (1996).
- [41] IVANOV, K., GRUBER, E., SHEMP, W., KIROV, D.: Possibilities of using zeolite as filler and carrier for dyestuffs in paper, *das paper*, Vol 50, **456-60**, (1996).
- [42] TUNAY, O., KABDASLI, I., OHRON, D., CANSEVER, G.: Use and mineralization of water in leather tanning processes, *Water Sci. Technol.*, Vol 40/1, **237-44**, (1999).
- [43] GUPTA, G-S., SHUKLA, S-P., PRASAD, G., SINGH, V-N.: China clay as an adsorbent for dye house wastewaters, *Environ. Technol.*, Vol 13, **925-36**, (1992).
- [44] BHAT, R-V., MATHUR, P.: Changing scenario of food colours in india, *Curr. Sci.* Vol 74, **198-202**, (1998).
- [45] <https://www.veolia.com/fr/solution/traitement-des-effluents-industriels>
- [46] Desjardins, R.: *Le traitement des eaux*. 2^{ème} édition. Ed. Ecole polytechnique de Montréal, Canada, **303p**, (1997).
- [47] FAO, : *L'irrigation avec des eaux usées traitées : Manuel d'utilisation*. FAO Irrigation and Drainage paper, **65p**, (2003).
- [48] Vaillant, J.R.: *Perfectionnement et nouveautés pour l'épuration des eaux résiduaires : eaux usées urbaines et eaux résiduaires industrielles*. Ed. Eyrolles. Paris, **413p**, (1974).
- [49] Desjardins, R.: *Le traitement des eaux*, Édition de l'École Polytechnique de Montréal, **317p**, (1997).
- [50] Yves, M.: *Coagulants et floculants*, Texte de la 2792 conférences de l'Université de tous les savoirs, (5 octobre 2000).
- [51] <http://www.eautex.com/produits/traitement-des-rejets/>
- [52] Wang, D., Sun, W., Xu, Y., Tang, H., Gregory, J.: Speciation stability of inorganic polymer flocculant-PACl. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* 243 (1-3): 1-10, (2004).
- [53] Lengo, K.M.: *Effets comparés de divers coagulants sur l'enlèvement de la matière organique des eaux à potabiliser - influence de la préhydrolyse*. Mémoire de maîtrise - Département de Génie Civil. École Polytechnique de Montréal. 120 p, (1994).

Chapitre I : Etude bibliographique

- [54] Encyclopédie UNIVERSALIS. Les colorants (2003).
- [55] Shore, J.: Historical Development and classification of colorants & Dye structure and application properties (Chapters 1 & 3), in Colorants and auxiliaries: Organic chemistry and application properties, Vol.1, Colorants, Shore J., Ed., Society of Dyers and Colourists: Bradford (1990).
- [56] Zille, A.: These Doctorat, University do Minho Escola, Engenharia. (2005).
- [57] Capon, M., Courilleu, V., Valette, C., Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique. (1999).
- [58] https://www.chemsrc.com/en/cas/103-33-3_661820.html
- [59] Berkane, N.: Thèse de doctorats en chimie, Université de MOULOUD MAMMARI, Tizi-Ouzou. (2019).
- [60] Rosenberg, N., Rousselin., X.: Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs. Document pour le médecin de travail, vol 34, ppl 11-114, (1988).
- [61] Hedyatullah, M.: Les colorants synthétiques. 4^{ème} trimestre, 1^{ère} édition. (1976).
- [62] Aka, B. R.: Mémoire de Master, Université de Nangui Abrogoua, Cote d'Ivoire. (2015).
- [63] <https://www.carlroth.com/fr/fr/indicateurs-de-ph/rouge-congo-%28c-i-%C2%A022120%29/p/0322.3>
- [64] https://fr.wikipedia.org/wiki/Violet_de_gentiane
- [65] Chebli, D.: Thèse de Doctorat, Université de Ferhat Abbas, Sétif. (2012).
- [66] Vannice A. (2005). Kinetic of catalytic reaction. Edition Springer, New York.
- [67] Boparai, H. K., Joseph, M., O'Carroll, D. M.: Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. Journal of hazardous materials, 186(1), 458-465, (2011).
- [68] Weber, W. J., Vanvliet, B. M.: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire 1.
- [69] Edeline, F.: l'épuration physico chimique , theorie et technologie des eaux. Ed. cebedoc sprl , liège , (1998).
- [70] NAIB, N.: Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de gripon d'olive , modélisation par les plans d'expérience, mémoire de magistère, université m'Hamed bougara, Boumerdes . (2006).
- [71] Cardot, C.: Génie de l'environnement, les traitements de l'eau procédés physicochimiques et biologiques , cours et problèmes résolus. Ed.Ellipses, (1999).

Chapitre I : Etude bibliographique

- [72] Lecloirec, C., Lecloirec, P., Elmaghari, M., Morvan, J., Martin, G., journal.Envi. 27 (1983).
- [73] Jimmy, L., Humphre, Y., George, E., Keller, L.: Techniques sélection , dimensionnement, Dunod. (2001).
- [74] Bellir, K.: Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisé dans l'imperméabilisation des décharges, Thèse Magistère, Université Mentouri, Constantine. (2002).
- [75] Monarrez, I., Rétentio, M.: les pesticides dans les sols, des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques, Thèse Doctorat, institue agronomique Paris-Grignon.(2004).
- [76] Boutchiche, M.: Etude de la capacité d'adsorption d'un charbon actif végétal sur le méthyle parabène, Mémoire de Master, Université TAHAR MOULAY, SAIDA. (2018).

Chapitre II :
Synthèse et caractérisation
des matériaux étudiés
(DD1 et DD3)

The graphic features a central title on a dark background, surrounded by white hand-drawn chemical symbols and diagrams. At the top left, there is a reaction showing $\text{H}_2\text{O} = \text{O}$ and $\text{H}_2\text{O} = \text{O}$ with arrows. To the right are a Bohr-style atomic model, a beaker with a flame, a test tube, and a molecular structure. Further right is a diagram with S_2 and arrows. Below the title, on the left, is a fused ring system and a test tube. On the right, there is a benzene ring with four hydrogens, a star, and a C_6H_6 label. At the bottom, there is a diagram with N^+H , a box containing H_2CO_3 , a CH_2 circle, a fused ring system, a molecular structure, and a large arrow pointing to $4\text{H}_2\text{CO}(2\text{Mg})$.

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des matériaux étudiées (DD1 et DD3)

Le but de ce chapitre est de présenter les techniques de caractérisation ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés pour caractériser les kaolins DD et les kaolins modifiés par le PVP (poly(N-vinylpyrrolidone)). En premier lieu, une présentation des matériaux étudiés les kaolins de Djebel Debagh DD1 et DD3. Ensuite, une description de différentes techniques d'analyse pour la caractérisation des matériaux avant et après le traitement, en l'occurrence la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

II.1 Choix des Matériaux

II.1.1 Le kaolin de Djebel Debagh ou kaolin DD

Le Gisement de Djebel Debagh s'étale sur une superficie de 391 hectares. Il se trouve à 17 Km de la ville Hammam Debagh, chef-lieu de daïra. Les villes de Guelma et d'Annaba sont respectivement à 35 km au Sud-Est et à 90 Km au Nord-Est.

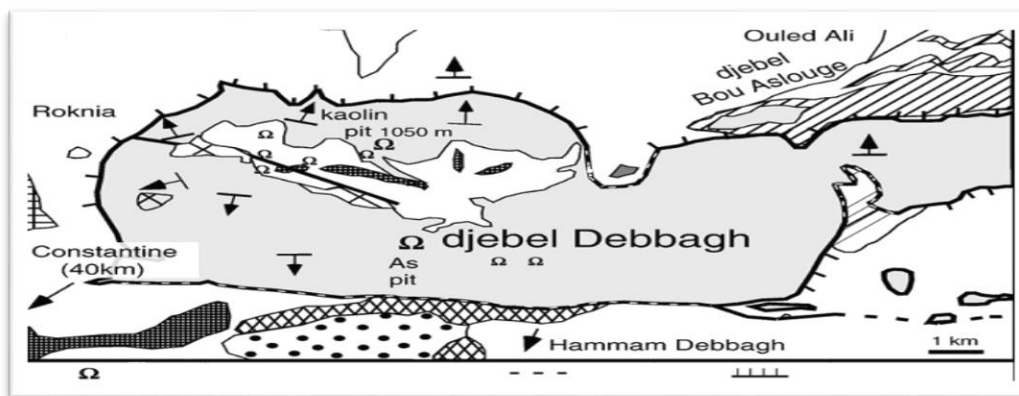


Fig. II-1 : Localisation de kaolins de Djebel Debagh.

Notre choix s'est fixé sur ce minerai de fait de ses propriétés particulières à absorber et fixer de nombreuses substances ainsi sa disponibilité en Algérie.

II.1.2 Traitement préliminaire

Avant de commencer le processus, les Kaolins est prétraitée comme suit :

- 1- Concassage des Kaolins dans un mortier.
- 2- Broyage.
- 3- Tamisage de la poudre d'argile (0,02mm).

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des matériaux étudiées (DD1 et DD3)

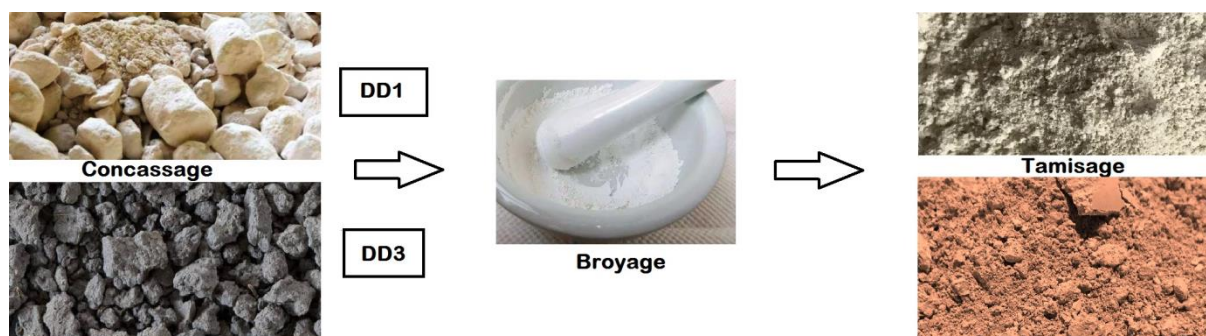


Fig. II-2 : Traitement préliminaire de kaolins (DD)

II.1.3 Préparation du kaolin (DD)

Le traitement comprend l'élimination de toutes les phases cristallines (quartz, calcite, feldspath, etc.). L'argile a subi les opérations préliminaires suivantes :

Broyage : Utilisé pour obtenir des graines de kaolins (DD) uniformément réduites.

Tamisage : Après broyage, la taille des particules d'argile utilisées pour la synthèse est séparée à l'aide d'un tamis de maille 0,125 mm. Seule la qualité de la matière passant au tamis est prise en compte.

Séchage : Utiliser un four MEMMERT pour sécher l'argile à $T=100^{\circ}\text{C}$ pendant 3 heures à poids constant.

II.2 Modification du Kaolin DD

II.2.1 préparation de composite DD/ PVP « poly(N-vinylpyrrolidone) »

L'adsorption ou l'enrobage de polymères neutres sur des supports minéraux (alumine, gel de silice) a été largement étudié. Contrairement à la plupart des études sur ce sujet, notre objectif est d'améliorer les propriétés d'adsorption de kaolin (DD) en incorporant des polymères dans le kaolin (DD).

Le polymère de choix est la poly (N-vinylpyrrolidone) (PVP), qui est un polymère hydrophile aux propriétés très intéressantes, et son introduction dans de nouveaux matériaux peut leur apporter un large éventail d'applications.

En effet, la poly (N-vinylpyrrolidone) est un polymère qui a la capacité de complexer certains réactifs [1]. Il peut former des liaisons hydrogène, présente une excellente biocompatibilité et une très faible toxicité [2].

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des matériaux étudiées (DD1 et DD3)

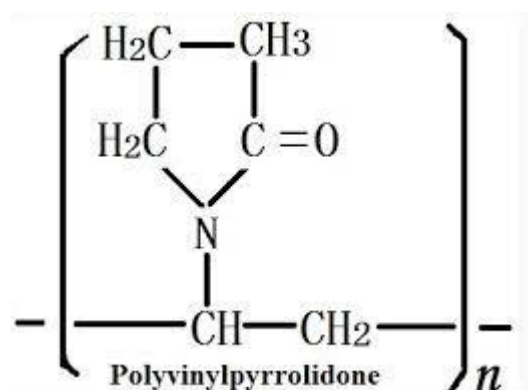


Fig. II-3 : Structure chimique du polyvinylpyrrolidone (PVP).

II.2.2 Mode opératoire

Les composites DD-poly(N-vinylpyrrolidone) sont préparés à pH libre. Une concentration de DD constante de 200 g/L et une PVP de 60 g/L ont été utilisées. Après que DD (DD1 et DD3) ont été agités pendant 24 heures, la solution de poly(N-vinylpyrrolidone) a été ajoutée goutte à goutte, et le mélange a été modérément agité pendant 24 heures. En fin de réaction, la phase solide est séparée par centrifugation à 4500 rpm pendant 20 minutes. Le composite obtenu a été lavé plusieurs fois, placé à l'air libre jusqu'à séchage, et broyé après séchage. [zerolo mémoire comme référence] Deux masses molaires du poly (N-vinylpyrrolidone) 58000g/mole et 8000g/mole ont été utilisées pour la préparation des composites kaolin/PVP [3].

II.3 Le colorant étudié dans l'adsorption

(RC) est un colorant anionique (acide) appartenant au groupe azoïque. Sa formule chimique est $C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2$ (Fig. II-4) et sa masse molaire est de 696,7 g.mol⁻¹. Il a de nombreuses utilisations dans les produits chimiques industriels. En utilisant le spectrophotomètre UV 1700 PRIM (SECOMAM) pour étudier son spectre ultraviolet visible dans la gamme de longueurs d'onde de 200 à 750 nm, il est possible de déterminer la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorbance, max = 500 nm. Les colorants chimiques sont répertoriés dans le **Tableau II.1**

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des matériaux étudiés (DD1 et DD3)

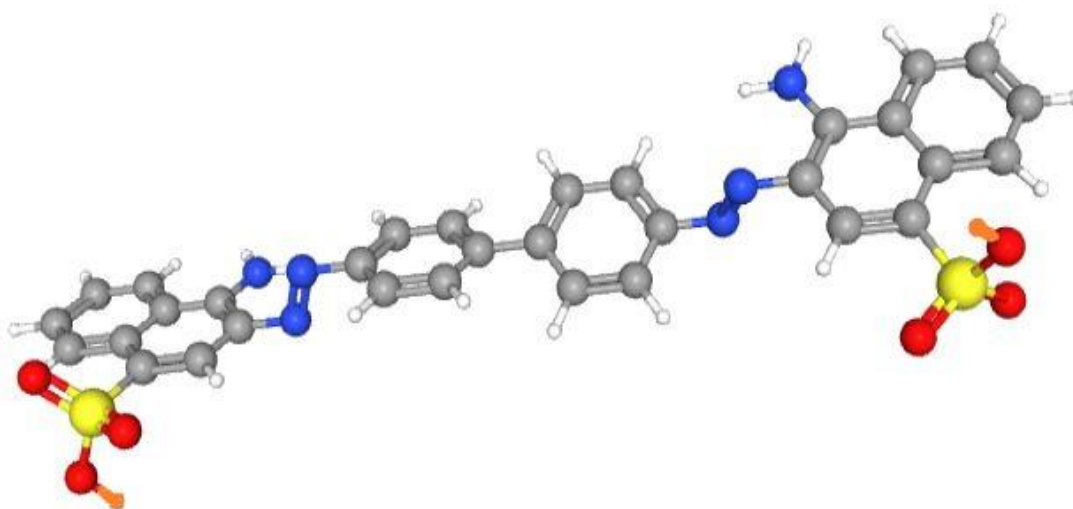


Fig. II-4 : Structure de la molécule du Rouge Congo

Tableau II.1 : Les propriétés chimiques et physiques du Rouge Congo.

Nom	Rouge Congo
Famille	colorant anionique
Formule brute	$C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2$
Masse molaire (g/mol)	$696,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\lambda \text{ max}$	500 nm
Structure	

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des matériaux étudiées (DD1 et DD3)

II.4 Méthodes de caractérisation des matériaux

II.4.1 La diffraction des rayons X

La technique de diffraction des rayons X (**Fig. II-5**) a pour but la détermination de l'état de cristallisation des matériaux et leur état d'amorphisation [WILSON, M.J., (1987)] [4]. Un faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg [5].

Cette technique est basée sur le phénomène de diffusion cohérente des rayons X par les couches électroniques des atomes. Les rayons X proviennent de la désexcitation des atomes ionisés par interaction avec un rayonnement ou une particule.

Ce processus d'interaction conduit à l'excitation et / ou l'ionisation des atomes de la matière. La désexcitation de l'atome conduit à l'émission d'électrons Auger ou de rayons X. Chaque espèce cristalline donne un diagramme de rayons X spécifique. Donc Elle permet l'identification des phases argileuses, des minéraux associés (impuretés), des répartitions entre les phases et des empilements entre les feuillets [6].

Cette méthode a été utilisée dans cette étude pour caractériser les argiles avant et après activation et pour identifier les modifications structurales induites par ces interactions.

Les argiles sont formées d'empilements de feuillets eux-mêmes constitués de séries de couches de cristaux. La distance entre les feuillets et le nombre de couches formant ceux-ci est caractéristique de chaque minéral.

Chaque minéral est caractérisé par une série de pics en des places bien déterminées du diffractogramme. Le diffractogramme d'un échantillon réel est la somme de ceux de ses constituants [7].

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des matériaux étudiées (DD1 et DD3)

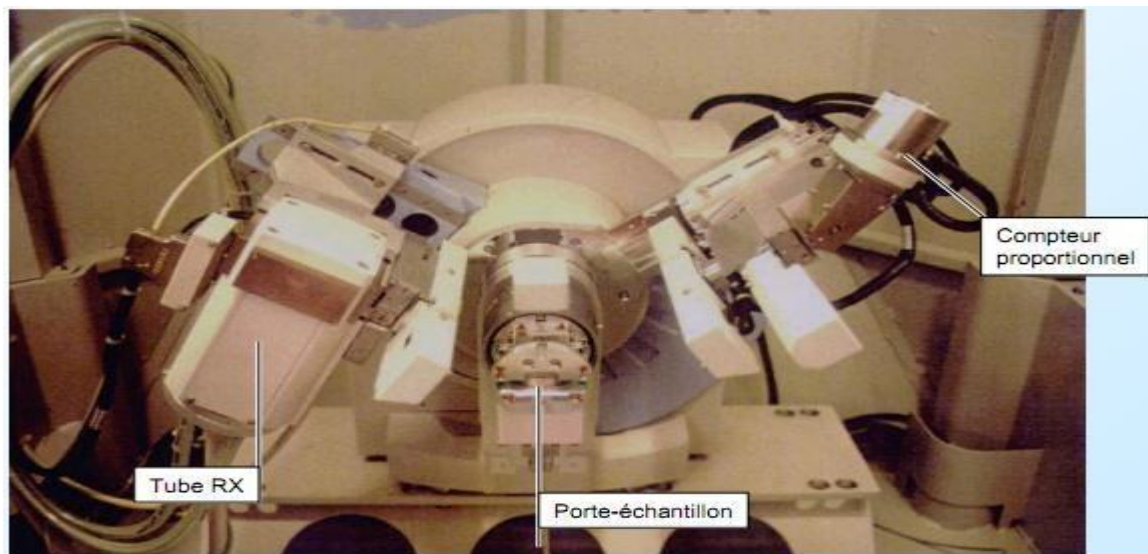


Fig. II-5 : Appareil de diffraction des rayons X.

La technique de la diffraction des Rayon X consiste à envoyer un faisceau de rayons X vers l'échantillon et à mesurer l'intensité du faisceau diffracté. Lorsque la longueur d'onde du faisceau incident est un multiple entier de la distance inter-réticulaire d , l'interférence devient constructive et donne lieu à un pic de diffraction.

L'observation d'un rayonnement diffracté est donc soumise à des conditions relatives à l'existence d'interférences constructives ou cohérentes. La loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction, à savoir : deux rayons diffusés par un cristal sont en phase et s'additionnent si la différence entre leurs chemins parcourus au sein du cristal est égale à n fois

($n =$ nombre entier) leur longueur d'onde :

$$2d\sin\theta = n\lambda \text{ Avec}$$

λ : la longueur d'onde du rayonnement utilisé ;

θ : l'angle de réflexion. ;

d : la distance réticulaire entre deux plans atomiques adjacents d'une même famille ;

n : l'ordre de réflexion.

En utilisant la raie K_{α} d'une longueur d'onde $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, fonctionnement en mode $\theta / 2 \theta$. Le schéma de principe du diffractomètre est donné sur la **Fig. II-6**

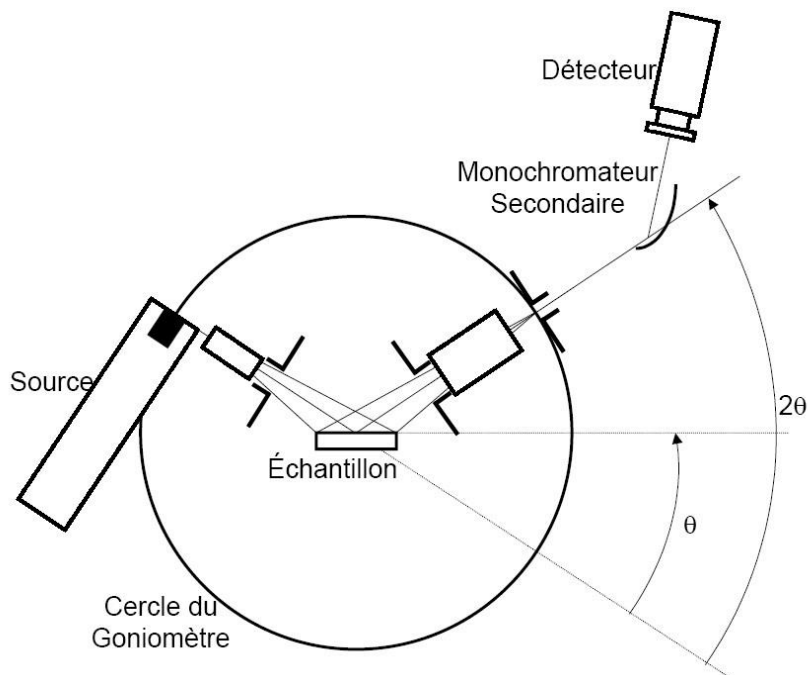


Fig. II-6 : Schéma de principe du diffractomètre en mode $\theta / 2 \theta$ [8]

Cette relation permet, à partir des valeurs de l'angle d'incidence, de déterminer les équidistances des différentes familles de plans caractéristiques du matériau analysé. Les imperfections de la périodicité peuvent cependant limiter l'étendue des domaines diffractants en phase.

II.4.2 Microscope électronique à balayage (MEB)

L'observation a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage type « SDD Apollo 10 ». Le microscope électronique à balayage est utilisé afin de déterminer la morphologie et les dimensions moyennes des cristaux. Les mesures des dimensions sont faites directement sur les images agrandies des différentes particules [9,10].

Cette technique est basée sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et une matrice cristalline ou non. Le faisceau d'électrons secondaire, celui des électrons rétro diffusés est utilisé pour obtenir une image de l'échantillon irradié avec une résolution de 0.01 micron.

Cette technique donne des informations sur le relief de l'échantillon, la morphologie des grains et leur agencement.

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des matériaux étudiés (DD1 et DD3)



Fig. II-7: Microscope électronique à balayage (MEB).

II.5 Caractérisation des kaolins à l'état brut (DD1 et DD3)

Les matériaux de kaolins DD ont été caractérisés par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage MEB.

a. Kaolins DD : DD1 et DD3

DRX:

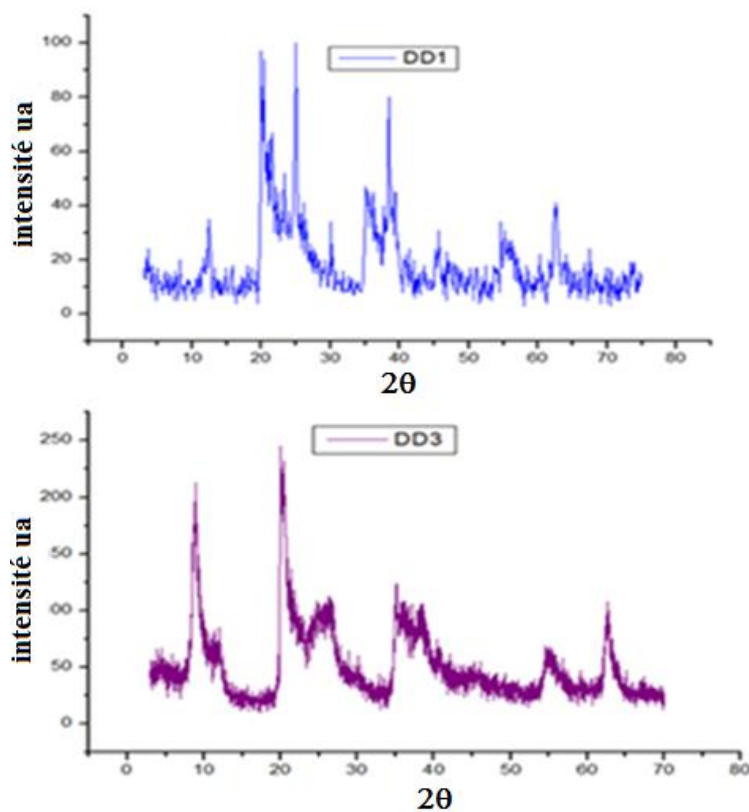


Fig. II-8 : Diffractogrammes des RX des kaolins « DD »

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des matériaux étudiés (DD1 et DD3)

Les principaux pics des diffractogrammes des kaolins DD1 et DD3 (**Fig. II-8**) met en évidence la structure des kaolins par la présence d'une raie intense caractéristique à la kaolinite à des valeurs 2 θ plus importantes pour le DD1 et à l'halloysite pour le DD3, nous avons la présence de la calcite et du quartz pour les 2 θ plus élevées.

MEB :

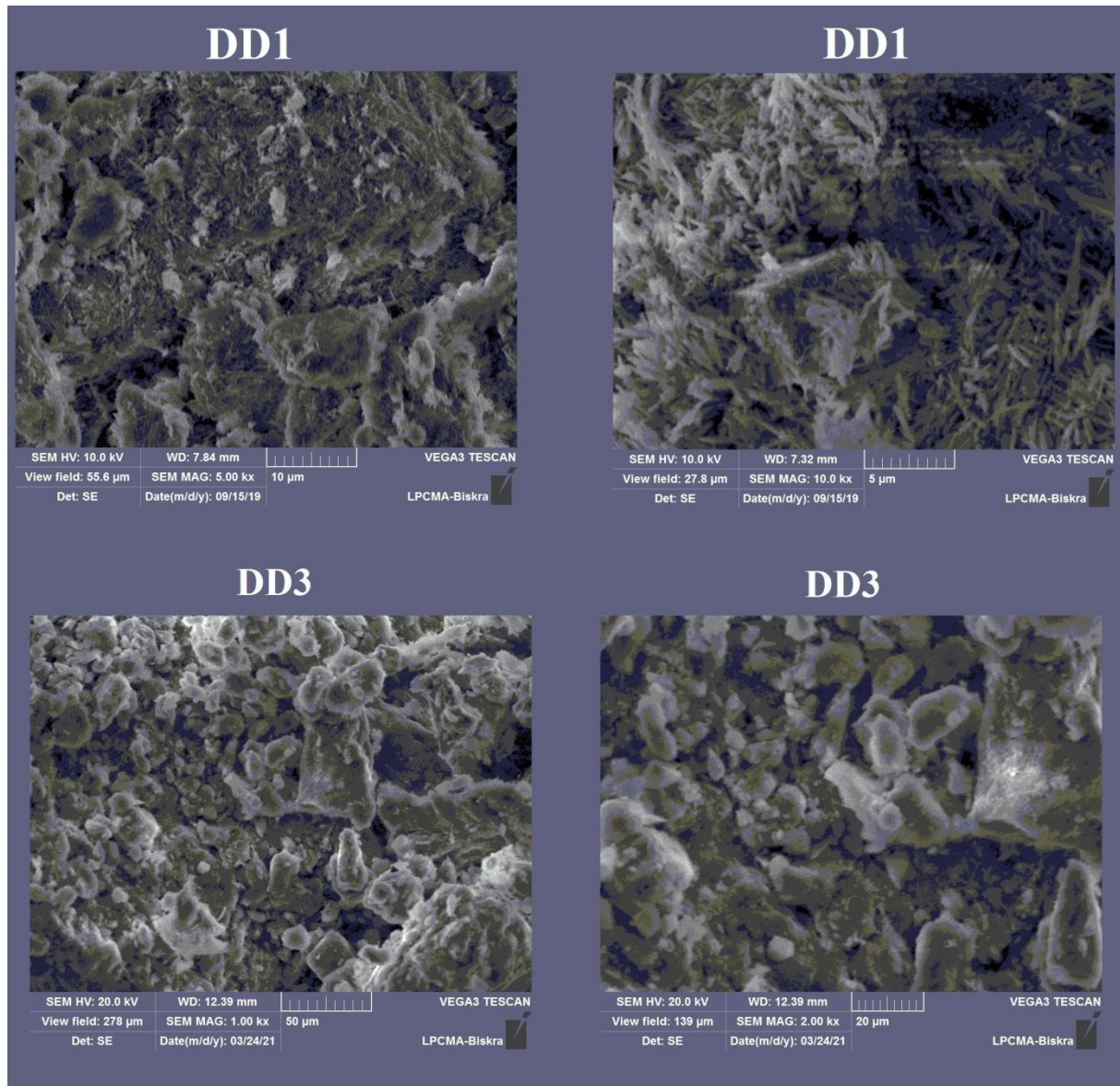


Fig. II-9 : Images MEB des kaolins DD

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des matériaux étudiés (DD1 et DD3)

La morphologie du kaolin DD est dense. Nous avons également observé dans les kaolins DD1 et DD3, des pores entre les particules qui sont très petits avec une dispersion non uniforme des particules.

II.6. Caractérisation de kaolins DD modifiés :

II.6.1. Composite DD3/PVP58000 :

DRX :

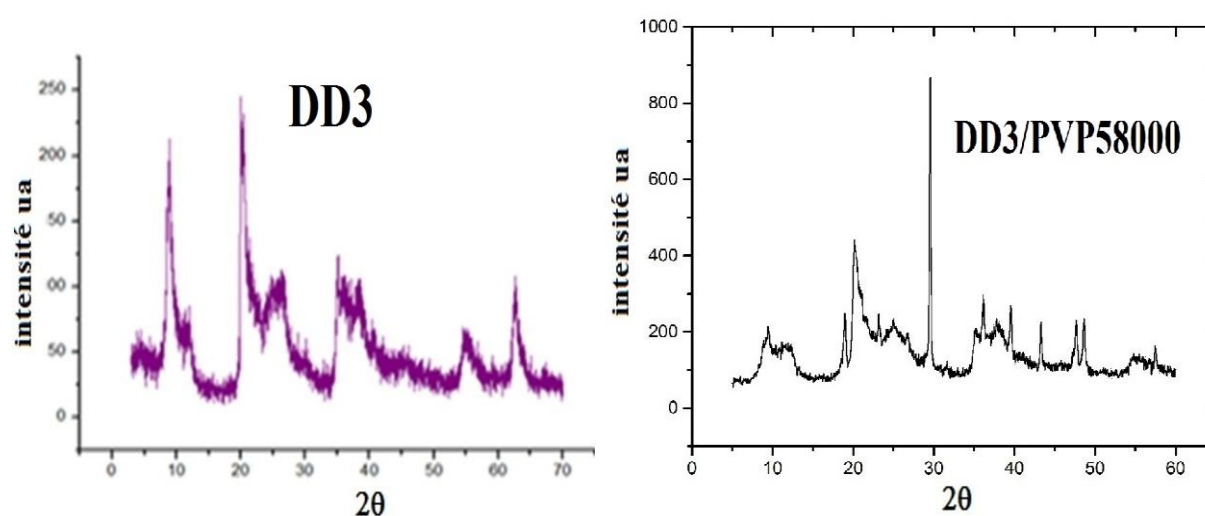


Fig. II-10 : Diffractogrammes des RX du DD3 et du DD3/PVP58000.

L'analyse des diffractogrammes du kaolin DD3 et du composite DD3/PVP 58000 montre un déplacement du pic principal (100) du kaolin après insertion du polymère vers les faibles angles 2θ de 10° pour le kaolin DD3 à 8° pour le composite DD3/PVP 58000 et par conséquent une augmentation de la distance interfoliaire d_{100} pour le composite. Cela peut être expliqué par une intercalation du kaolin DD3.

En effet, le diffractogramme de DD3/PVP58000 montre un élargissement du pic de réflexion d_{100} dû à la forte diminution de la structure cristalline ou à la présence d'un début d'exfoliation de la matrice argileuse. Alexandre et al. montrent un arrangement moins régulier du composite PVP/argile dû à la présence d'une structure exfolié dans l'étude de la préparation de composite PVP/bentonite [11].

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des matériaux étudiés (DD1 et DD3)

MEB :

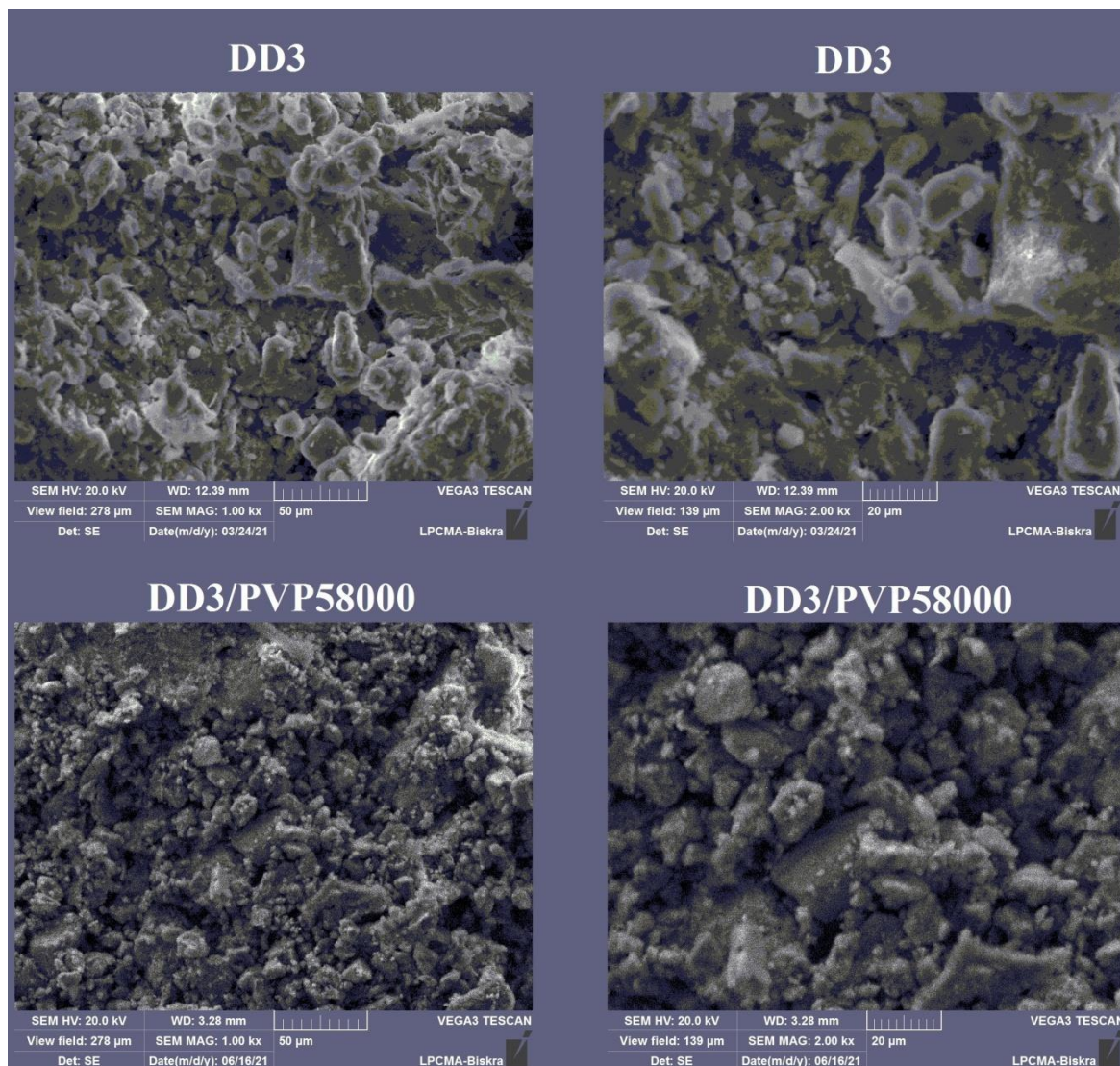


Fig. II-11 : Images MEB du kaolin DD3 et du composite DD3/PVP58000.

L'imagerie au microscope électronique à balayage (**Fig. II-11**) montre que le matériau composite DD3/PVP58000 montre clairement qu'il est chargé en PVP et est masqué par une couche sur toute la surface de DD3. Les molécules de PVP semblent former un film mince sans vides, qui masquent le relief des particules et la porosité des agrégats. Cette image prouve les résultats du chapitre 3 que par rapport à DD3 naturelle, le composite DD3/PVP58000 a une capacité d'adsorption plus faible.

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des matériaux étudiés (DD1 et DD3)

II.6.2 Composite DD1/PVP58000 :

DRX :

D'après la **Fig. II-12** le diffractogramme DRX du composite DD1/PVP 58000 montre un élargissement du pic de réflexion d_{001} dû à la forte diminution de la structure cristalline ou à la présence d'un début d'exfoliation de la matrice argileuse. Nous avons remarqué également une exfoliation importante de la structure due à un arrangement irrégulier de l'argile après incorporation du polymère poly (vinylpyrrolidone).

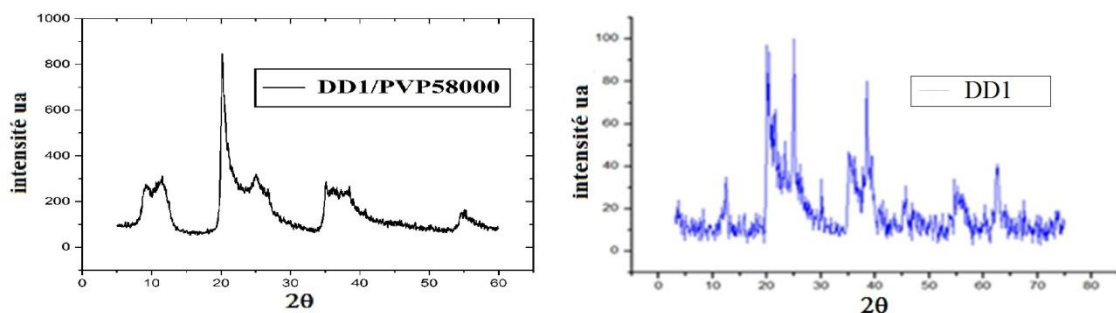


Fig. II-12: Diffractogrammes des RX du kaolin DD1 et du composite DD1/PVP58000.

MEB :

Les images de microscopie électronique à balayage à basse résolution au microscope électronique à balayage (**Fig. II-13**) montre que le composite DD1/PVP58000 est chargé en poly (vinylpyrrolidone) et masqué par une couche importante sur toute la surface de DD1.

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des matériaux étudiés (DD1 et DD3)

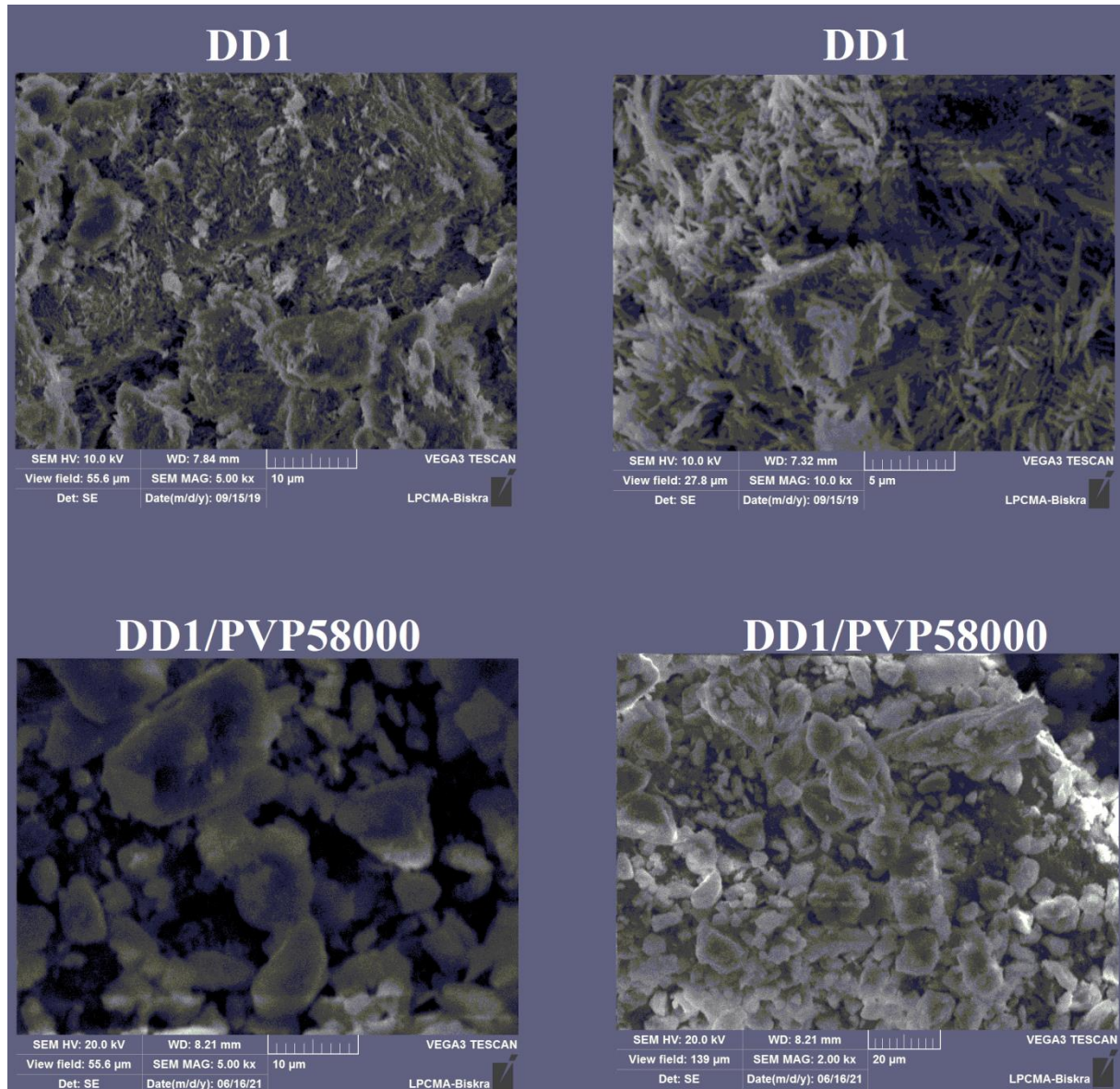


Fig. II-13 : Images MEB du kaolin DD1 et du composite DD1/PVP58000.

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des matériaux étudiés (DD1 et DD3)

II.6.3 Composite DD1/PVP8000 :

DRX :

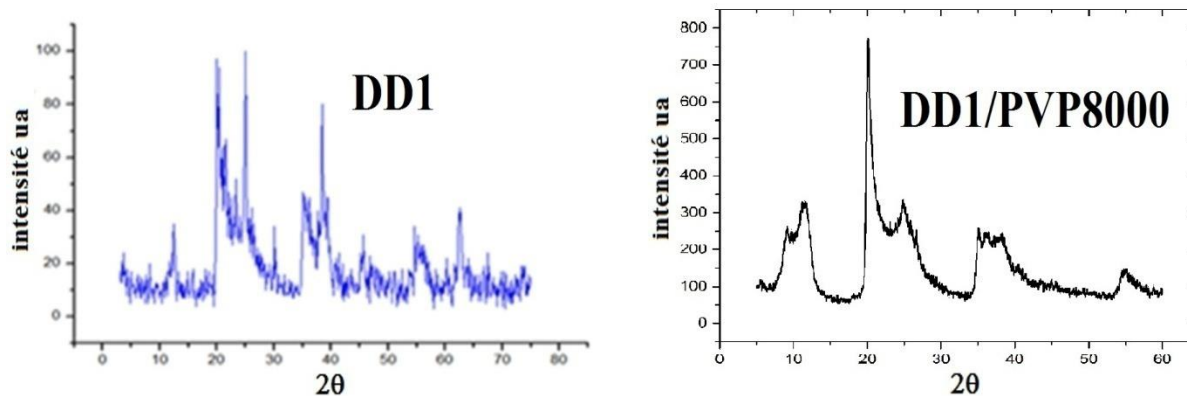


Fig. II-14 : Diffractogrammes des RX du kaolin DD1 et du composite DD1/PVP8000.

Les diffractogrammes du composite DD1/PVP8000 et le kaolin DD1 sont donnés dans la Fig. II-14. L'analyse DRX du composite montre une structure exfoliée du composite qui s'est construite lorsque l'amas d'argile a été dispersé en feuillets unitaires dans la matrice du polymère. La pénétration du polymère conduit à l'éclatement de la structure périodique des feuillets, cela conduit à une diminution de la distance interfoliaire.

MEB :

Les images de microscopie électronique à balayage du composite DD1/PVP 8000 à basse résolution (Fig. II-15) montrent que les particules du composite sont plus grandes que celles du kaolin (Fig. II-13). D'autre part, la morphologie du kaolin DD3 est plus compacte que celle du composite. Ceci est expliqué par l'effet du PVP qui fragmente les particules d'argiles en permettant d'augmenter la surface spécifique des argiles.

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des matériaux étudiés (DD1 et DD3)

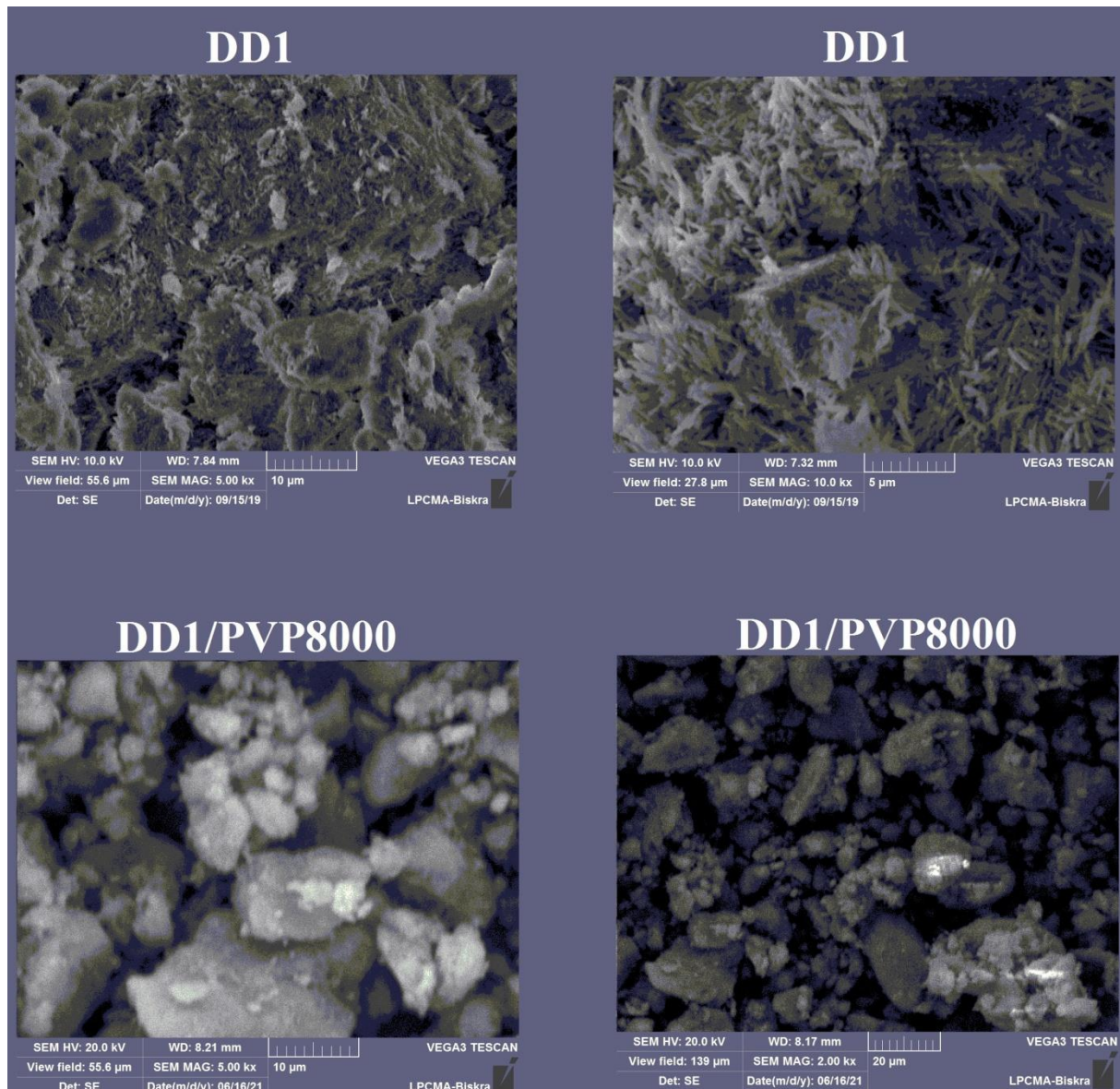
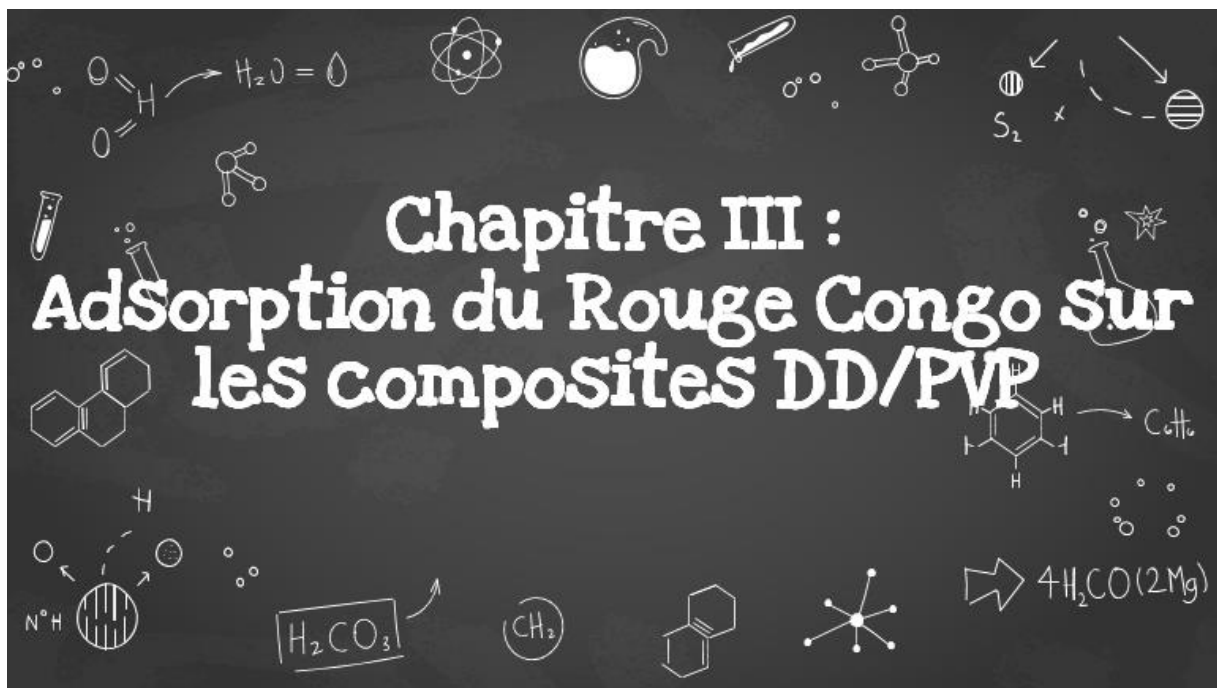


Fig. II-15 : images MEB du kaolin DD1 et du composite DD1/PVP8000.

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des matériaux étudiées (DD1 et DD3)

Bibliographie

- [77] Gao, H., Min, K., Matyjaszewski, K., *Macromol.:Chem. Phys.***208** (2007).
- [78] Vachaudez, M., Suriano, F., Gerbaux, P., Coulembier, O., Degée, P., Flammang, R., Dubois, P.: *Macromol Rapid Commun.*, 28, **2151** (2007).
- [79] Séquaris J.M., Decimavilla, S.C., Corrales Ortega, J.A *Journal of. Colloid ad interface science* 252: 93 (2002)
- [80] Belamri, Zehira.: *Mémoire de Magister, Université de MENTOURI, Constantine.* (2008)
- [81] Ch, Bich.: *Contribution à l'étude de l'activation thermique du Kaolin: Evolution de la structure cristallographique et activité Pouzzolonique. Thèse de Doctorat, Lyon.* (2005).
- [82] Ghayaza. M.: *Réactivité argiles-polluants métalliques : simulation des barrières argileuse des sites de stockages déchets. Thèse de Doctorat, Orléans.* (2012).
- [83] Harrat, M.: *Contribution à l'amélioration du procédé de Fabrication de la céramique. Etude sur site : unité Mergheb céramique de Touggourt. Mémoire de Magister, Ouargla.* (2007)
- [84] Auzende, A.L: *Technique analytiques en science de la terre, quelque techniques de la minéralogie. Université de Paris, 7-Denis Diderot.*
- [85] Garcia Sanchez, A., Alastuey, A., Querol, X.: *Heavy metal adsorption by different minera application to the remediation of polluted soils, Journal of The Science of the Total Environnement.* 179-188, **242** (1999).
- [86] *Elaboration de catalyseurs Faujasitiques contenant des cations multivalents dont l'ion Uranyle en vue de l'obtention de solvants aromatiques et d'amines lourdes, Thèse de Magister, USTHB.*(1990).
- [87] M. Alexandre, P. Dubois. *Materials Science and Engineering R* 28 2000 1–63



Chapitre III : Adsorption du Rouge Congo sur les composites DD/PVP

Avant de commencer à étudier la cinétique et l'équilibre d'adsorption des DD naturelles et des composites de DD, la première méthode consiste à déterminer les caractéristiques spectrophotométriques visibles du colorant, c'est-à-dire déterminer l'absorbance maximale λ_{max} et vérifier la loi de Beer-Lambert pour la gamme de concentration étudiée. Efficacité.

III.1 Détermination de λ_{max}

Pour déterminer λ_{max} , une série de sous-solutions ont été mesurées, qui ont été préparées en diluant 1 g/l de la solution mère du colorant utilisé dans l'étude. La mesure de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde (330-850 nm) permet de déduire le max du colorant. La courbe représente l'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde du colorant utilisé pour étudier la cinétique d'adsorption.

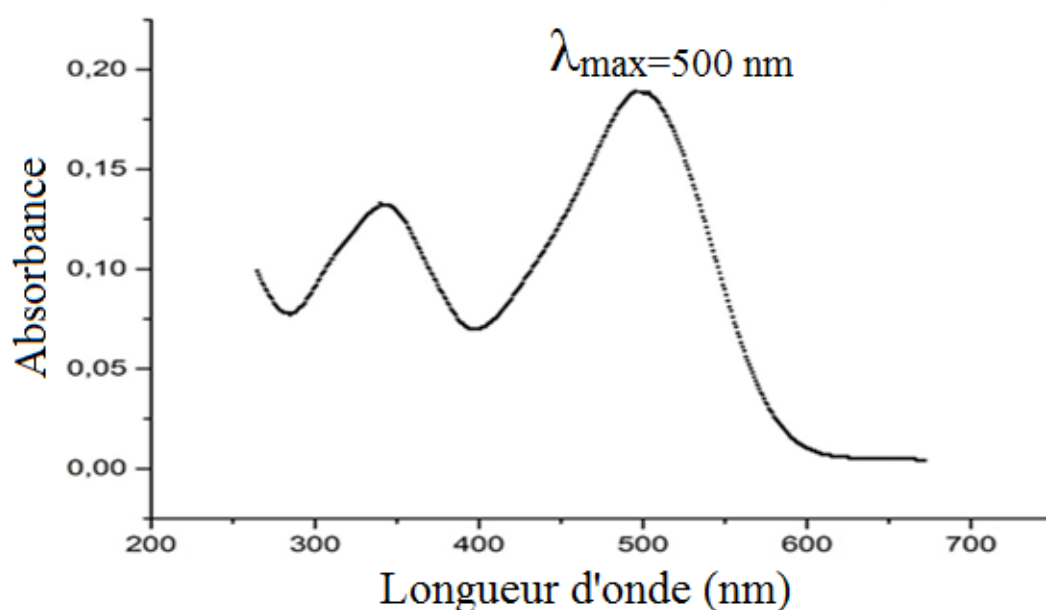


Fig. III-1 : Détermination de λ_{max} du Rouge Congo.

III.2 Traçage de courbe d'étalonnage

En se basant sur les résultats précédents, nous avons tracé la courbe d'étalonnage pour le Rouge Congo utilisée afin de déterminer les domaines de concentration pour lesquels la loi de

Chapitre III : Adsorption du Rouge Congo sur les composites DD/PVP

Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite) [1]. L'étalonnage est effectué à partir des solutions de différentes concentrations, préparés à partir d'une solution mère (1g/L).

Le tableau III.1 donne les valeurs des absorbances en fonction des solutions à différentes concentration préparées par dilution pour le Rouge Congo. La Fig. III-2 donne la courbe d'étalonnage qui est bien une droite et vérifie la loi de Beer-Lambert.

Tableau III-1 : Les valeurs d'absorbance en fonction de la concentration de rouge Congo.

C mg/L	5	10	15	20	25	30	35	40	45
A	0,155	0,273	0,457	0,622	0,768	0,958	1,119	1,285	1,439

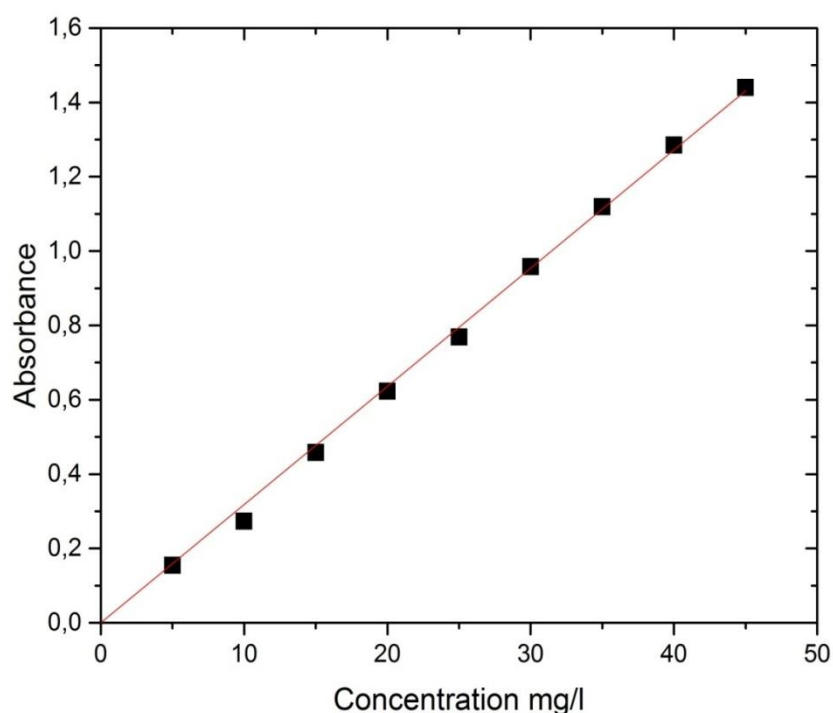


Fig. III-2 : Courbe d'étalonnage du Rouge Congo.

La concentration résiduelle de Rouge Congo est également déterminée par l'absorbance d'un spectrophotomètre PRIM visible (secmam) à $\lambda = 500$ nm.

Chapitre III : Adsorption du Rouge Congo sur les composites DD/PVP



Fig. III-3 : spectrophotomètre PRIM visible (secoman).

II.3 L'adsorption du Rouge Congo sur les Kaolins DD et composites DD/PVP

III.3.1 Mode opératoire :

Une masse m du matériau (kaolin DD ou composite DD/PVP) est mise en contact avec 200ml de solution du colorant de concentration $C_0 = 20\text{mg/L}$. Le mélange est agité à une vitesse de 450 tours par minute pendant 2 h à 22°C et à pH libre. Des aliquotes de 2 ml de la solution ont été prélevés à des intervalles de temps appropriés. Les échantillons sont ensuite centrifugés pendant 15 min à 5000 tour/min, puis le surnageant est immédiatement dosé par un spectrophotomètre Visible « PRIM secoman » à une longueur d'onde λ maximale du colorant (Fig. III-1).

III.3.2 L'effet du temps de contact

a. Kaolin DD1

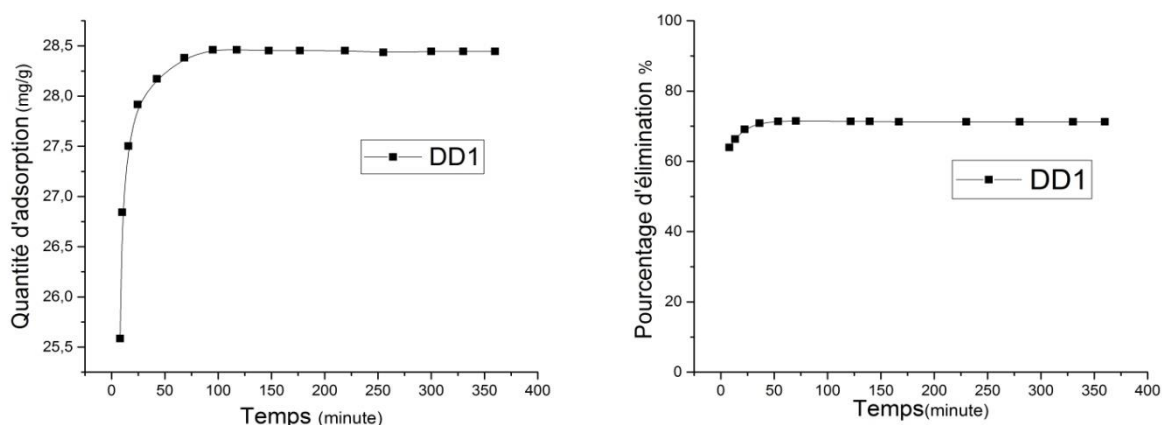


Fig. III-4 : Influence du temps de contact sur l'adsorption du RC par DD1

Chapitre III : Adsorption du Rouge Congo sur les composites DD/PVP

($m = 0.1\text{g}$, $\text{pH} = \text{libre}$, $C_0 = 20\text{ mg/L}$, $T=20\text{ }^\circ\text{C}$).

La cinétique d'adsorption du Rouge Congo sur DD1 est représentée sur la figure en quantité et pourcentage d'adsorption en fonction du temps (**Fig. III-4**).

Nous avons remarqué que la cinétique d'adsorption du Rouge Congo sur le kaolin DD1 montre une forte adsorption les cinq premières minutes en contact du DD1 avec RC suivie d'une forte augmentation jusqu'à un temps d'équilibre de 50 minutes avec une quantité d'adsorption de **28.2 mg/g** Cela veut dire que le nombre de sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant en début d'adsorption étant très supérieur au nombre de sites actifs restant au bout d'un certain temps.

b. Kaolin DD3

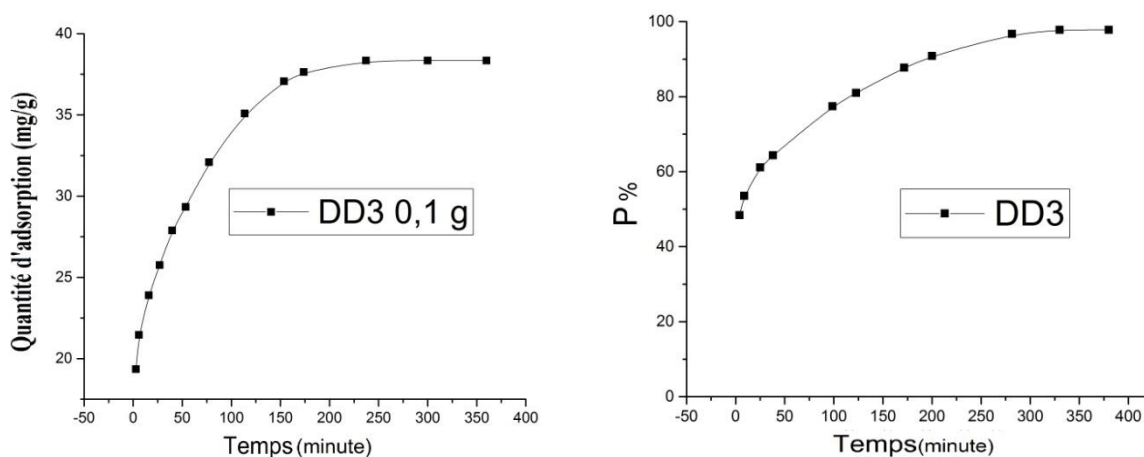


Fig. III-5 : Influence du temps de contact sur l'adsorption du RC par DD3

($m = 0.1\text{g}$, $\text{pH} = \text{libre}$, $C_0 = 20\text{ mg/L}$, $T=20\text{ }^\circ\text{C}$).

La cinétique d'adsorption du Rouge Congo sur DD3 est représentée sur la figure en quantité et pourcentage d'adsorption en fonction du temps (**Fig. III-5**).

D'après la **Fig. III-5**, la cinétique d'adsorption du Rouge Congo par le DD3 montre une forte augmentation durant les jusqu'à ce qu'elle atteint l'équilibre à 180 min à une quantité d'adsorption de 37.9 mg/g

Des résultats similaires sont été trouvés sur l'adsorption du colorant anionique le Rouge RR 120 adsorbé sur l'argile Tunisienne Fouchana[2]. Par ailleurs, des études réalisées sur les colorants anioniques textiles; le Vert Nylomine, le Rouge Bezanyl sur le kaolin Djebel

Chapitre III : Adsorption du Rouge Congo sur les composites DD/PVP

Debagh, a montré que le temps d'équilibre varie est de 120 et 150 mn [3]. Bentahar et al ont étudié l'adsorption du Rouge Congo sur une argile naturelle de provenance d'Agadir au Maroc et ils ont trouvé que l'équilibre d'adsorption est atteint après 20 minutes de réaction avec un pourcentage d'élimination de 90% [4].

III.3.2 L'effet de la masse du kaolin DD

L'étude de l'effet de la dose de l'adsorbant donne une idée de son efficacité et la capacité d'un colorant à s'absorber avec une dose minimale, de manière à identifier la capacité d'adsorption d'un colorant d'un point de vue économique[5].

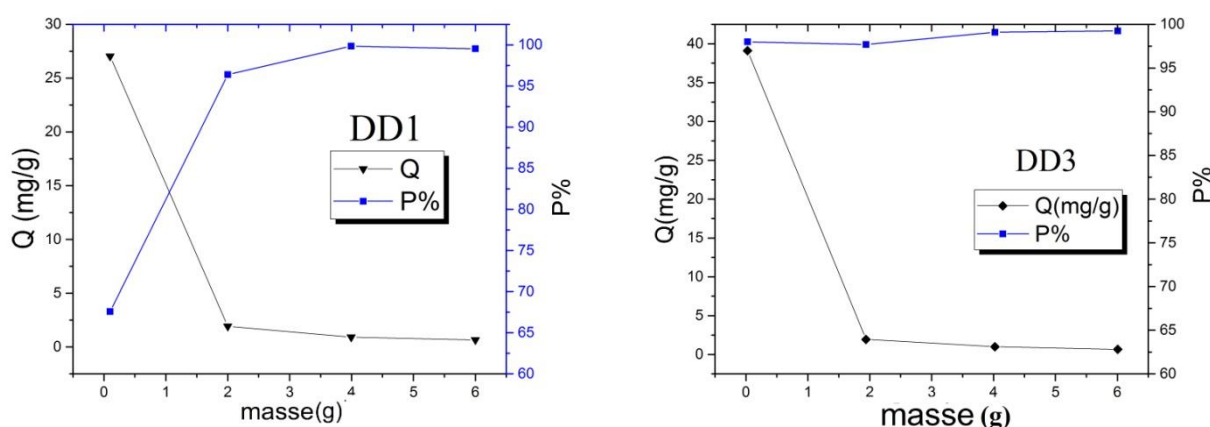


Fig. III-6 : Influence de la masse de l'argile activée sur l'adsorption du Rouge Congo (DD1,DD3 , Co = 20 mg/L, pH= 4.66, T=21 °C, temps de contact = 180 min).

En général, le pourcentage de décoloration augmente avec l'augmentation de la dose d'adsorbant, où le nombre de sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant augmente avec sa quantité [6]. A partir de la **Fig. III-6**, on voit que le pourcentage de décoloration (P%) augmente avec l'augmentation de la masse du kaolin (DD1 ou DD3) jusqu'à ce que la couleur disparaisse totalement pour une masse de 6g avec un taux d'élimination de 100%.

En revanche, la capacité d'adsorption du DD1 diminue de 27,03 mg/g pour une masse de 0,1g à 0,66g pour une masse de 6g.

Chapitre III : Adsorption du Rouge Congo sur les composites DD/PVP

D'autre part, la quantité d'adsorption du kaolin DD3 diminue de 39,11 mg/g pour une masse de 0,1g à 0,65 mg/g pour une masse de 6g. Ce comportement peut être expliqué par le nombre de sites d'adsorption qui augmente avec la quantité d'adsorbant jusqu'à la masse 4g à partir de laquelle le nombre de sites devient constant [7]. Cela peut être expliqué par la création des agglomérations de particules due à la grande quantité d'adsorbant, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant.

III.3.4 L'effet de la concentration initiale du Rouge Congo

Selon les résultats obtenus dans la figure **Fig. III-7**, la quantité d'adsorption du colorant augmente avec l'augmentation de la concentration du Rouge Congo dans la solution. Cette augmentation atteint une valeur de 3,8mg/g pour le DD1 et 3,0mg/g pour le DD1. Ceci est dû au fait que la diffusion des molécules du Rouge Congo de la solution à la surface du kaolin DD1 est plus accélérée par l'augmentation de la concentration en colorant [8].

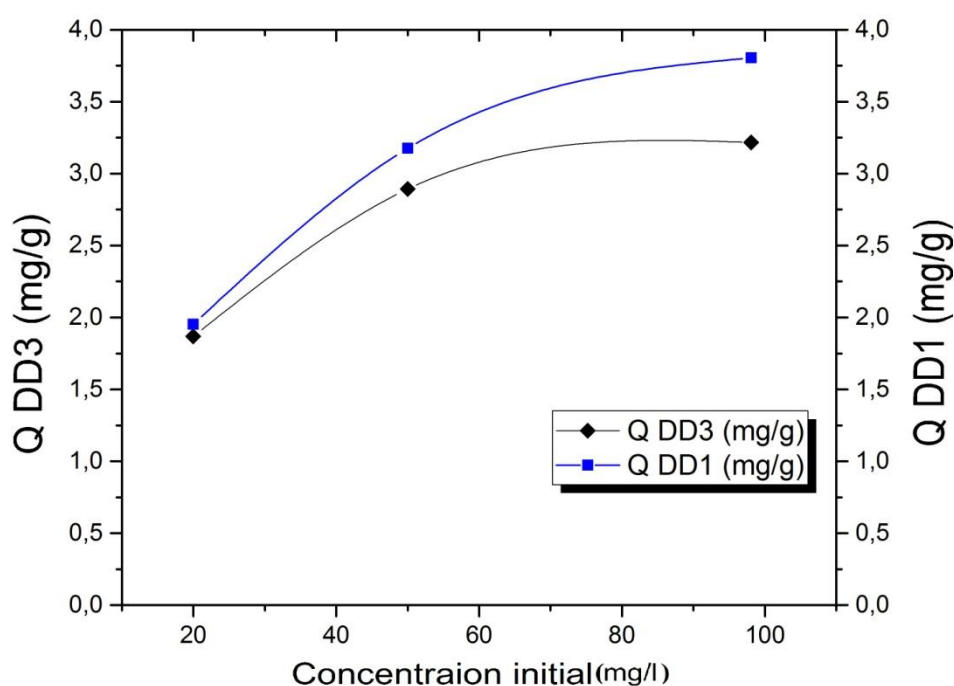


Fig.III-7 : Influence de la concentration initial de Rouge Congo ($m = 2$ g, $pH = 4.66$, $T = 20$ °C, temps de contact = 180 min).

Chapitre III : Adsorption du Rouge Congo sur les composites DD/PVP

Nous avons également remarqué que l'évolution de la concentration n'atteint pas le seuil de saturation, ce qui explique que la capacité d'adsorption peut être importante à des concentrations élevées de colorant pour masse fixe d'argile ($m = 2g$).

III.3.5 Influence du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption de colorant car il peut affecter la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat et le mécanisme d'adsorption [9-10]. Nous avons étudié l'effet du pH compris entre 2,0 et 10,0 à 20°C sur la capacité d'adsorption du Rouge Congo sur les kaolins DD1 et DD3 (**Fig. III-8**). Généralement, et suite à la création des sites d'adsorption chargés positivement à faible pH, les pourcentages de rétention des colorants cationiques diminuent à de faible pH et augmentent pour les colorants anioniques. A pH élevé, nous observons l'inverse.

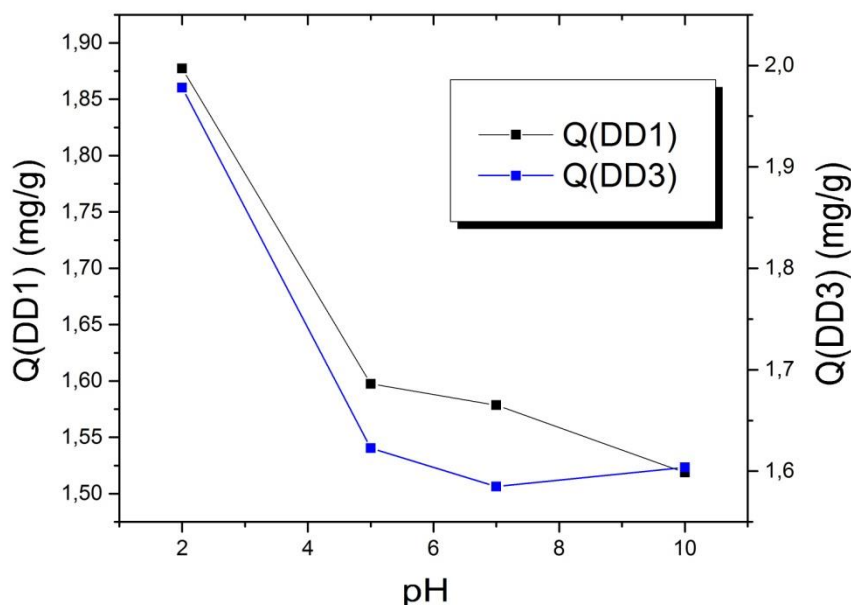


Fig. III-8 : Influence de pH sur l'adsorption du Rouge Congo par les argiles DD1 et DD3 ($m = 2g$, $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $T=20 \text{ °C}$, temps de contact = 180 min).

Dans notre étude et d'après les résultats obtenus (**Fig. III-8**), Nous avons remarqué que la capacité d'adsorption diminue fortement en passant de pH 2 à pH 5 et ceci pour les deux kaolins DD1 et DD3.

Chapitre III : Adsorption du Rouge Congo sur les composites DD/PVP

Ensuite la diminution du pH se fait lentement à pH neutre et basique (pH= 10). Ceci est dû à la présence des sites amphotères. Des résultats similaires ont été rapportés dans l'adsorption du Bleu Derma sur le kaolin DD3 [11] ainsi que des colorants anioniques par l'amidon réticulé cationique [12-13].

III.3.6 Adsorption du RC sur composite DD/PVP

Les cinétiques d'adsorption du Rouge Congo sur les composites kaolins DD/ PVP ont été réalisées avec le poly (N-vinylpyrrolidone) à différentes tailles (8000g/mole et 58000g/mole) et les kaolins DD1 et DD3.

III.3.6.1 Adsorption du RC sur composite DD1/PVP8000

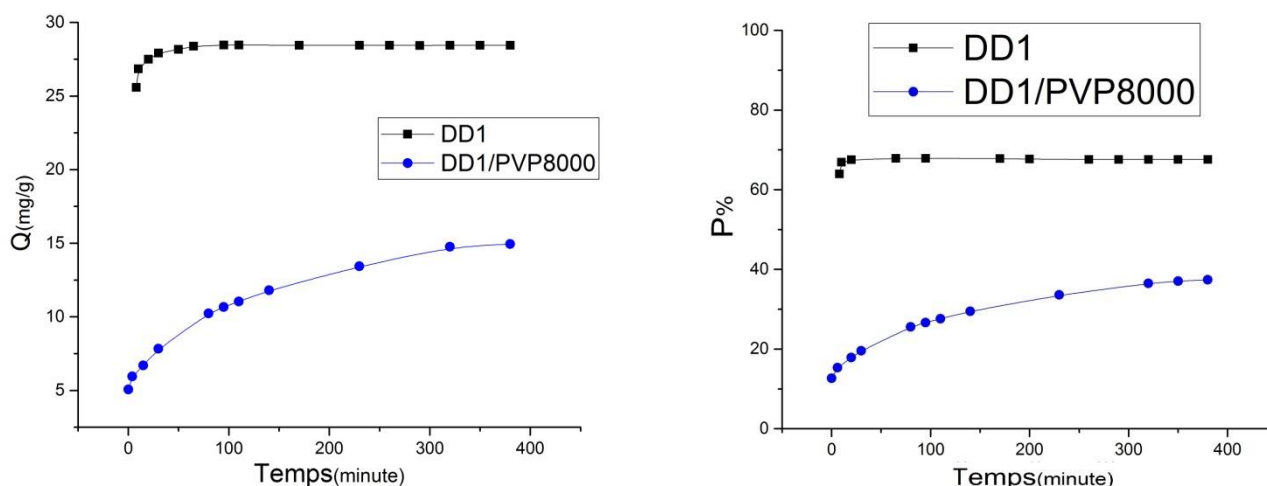


Fig. III-9 : Influence de la taille du PVP8000 sur l'adsorption de RC sur DD1

($m=0.1\text{g}$ $C_0 = 20\text{ mg/L}$, pH = libre, $T=21\text{C}^\circ$).

L'étude de l'influence du temps de contact a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbant depuis sa mise en contact jusqu'à l'atteinte de l'équilibre dynamique. La quantité adsorbée et les pourcentages d'adsorption du colorant Rouge Congo en fonction du temps de contact par le DD1/PVP 8000 est présenté sur la **Fig. III-9**.

Nous remarquons une grande différence d'affinité d'adsorption du colorant Rouge Congo par le DD1 seul et le composite qui passe de 15 mg/g à 28 mg/g.

Chapitre III : Adsorption du Rouge Congo sur les composites DD/PVP

La diminution des pourcentages d'adsorption des colorants par le DD1/PVP 8000 par rapport au DD1 est due à l'espace interfoliaire faible du composite ce qui n'a pas facilité la diffusion du colorant.

III.3.6.2 Adsorption du RC sur composite DD1/PVP58000

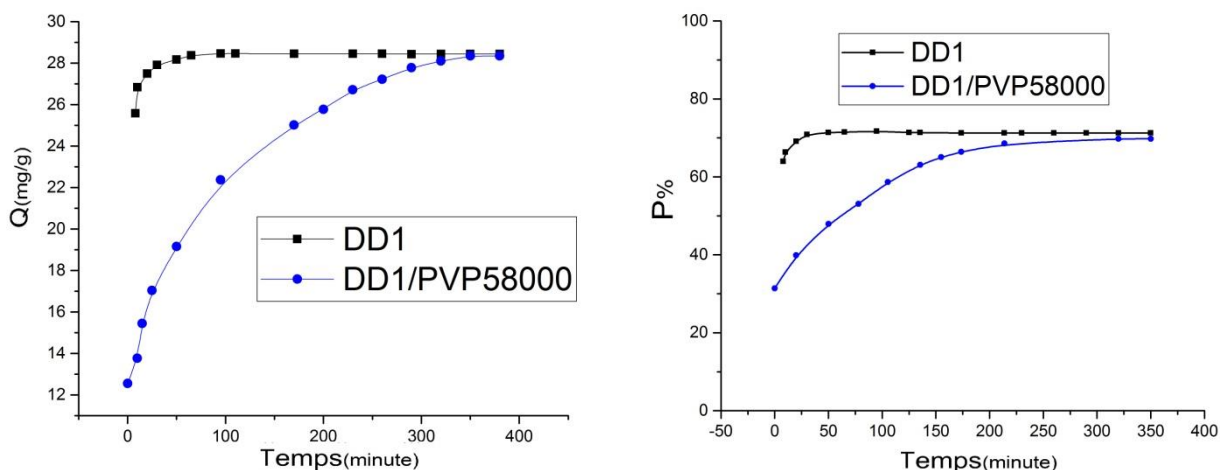


Fig. III-10 : Influence de la taille du PVP58000 sur l'adsorption de RC sur DD1 ($m=0.1\text{g}$ $C_0 = 20\text{ mg/L}$, $\text{pH} = \text{libre}$, $T=21\text{C}^\circ$).

D'après les résultats présentés sur la **Fig. III-10**, on remarque que la quantité adsorbée du colorant augmente avec le temps. Le processus de la quantité adsorbée en fonction de temps s'effectue en deux étapes. Une première étape qui se caractérise par une adsorption rapide du colorant dans les premières 120 minutes pour le RC suivie par une phase plus lente jusqu'à l'atteinte de l'équilibre.

Ce phénomène peut être expliqué par l'existence d'une première étape d'adsorption du colorant sur des sites facilement accessibles probablement localisés sur la surface externe du composite DD1/PVP58000, suivie d'une diffusion moléculaire du colorant vers les sites d'adsorption moins accessibles tels que, l'espace interfoliaire avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés.

Chapitre III : Adsorption du Rouge Congo sur les composites DD/PVP

III.6.3 Adsorption sur composite DD3/PVP58000

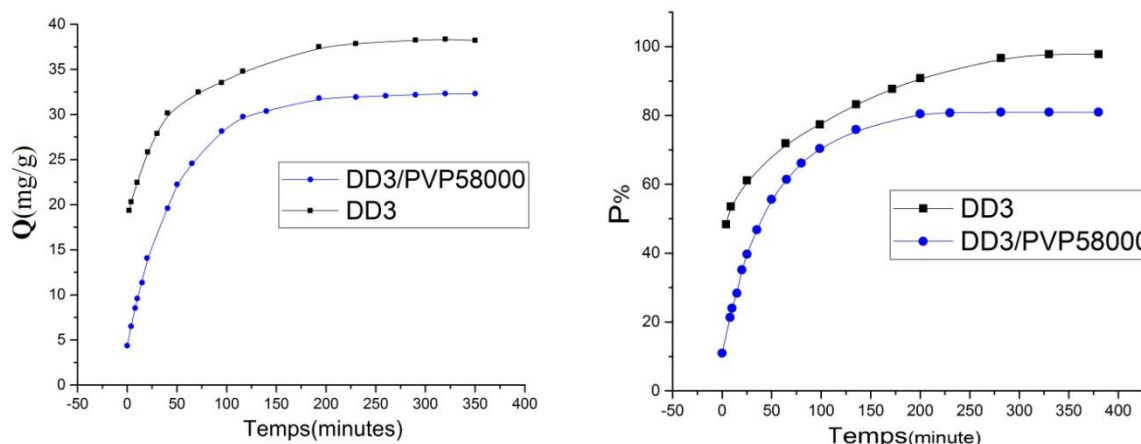


Fig. III-11 : Influence de la taille du PVP58000 sur l'adsorption de RC sur DD3 ($m=0.1\text{g } C_0 = 20\text{ mg/L}$, $\text{pH} = \text{libre}$, $T=21\text{C}^\circ$).

L'évolution de la quantité d'adsorption et du pourcentage d'élimination du RC sur le composite DD3/PVP montre une augmentation en fonction du temps. Cette quantité atteint 30mg/g et 80% après 120min de temps de contact. Nous observons également que cette augmentation est plus faible que celle du kaolin DD3 seul et cela peut être expliqué par la distance interfoliaire faible après insertion du poly (N-vinylpyrrolidone) qui a inhibé par la suite l'adsorption du RC.

III.7 Effet de la nature du kaolin sur l'adsorption du RC

Nous avons comparé les quantités d'adsorption et les pourcentages des différents matériaux étudiés et ils sont présentés dans la **Fig. III-12**.

Nous remarquons d'après la figure que les kaolins DD1 et DD3 adsorbent mieux que ceux modifiés par le PVP à différentes tailles. Cela peut être expliqué par l'affinité du polymère vis-à-vis des sites d'adsorption des kaolins. Nous remarquons également que pour la même taille du PVP (58000g/mole), le kaolin DD3 a une meilleure capacité d'adsorption (38mg/g ; 82%) que le kaolin DD1 (27mg/g ; 65%).

Ces résultats montrent que les kaolins ont plus d'affinité à adsorber le Rouge Congo par rapport à kaolin modifié. Ceci est probablement lié à la charge de surface du support accessible au colorant anionique, sa nature utilisée et sa capacité d'échange.

Chapitre III : Adsorption du Rouge Congo sur les composites DD/PVP

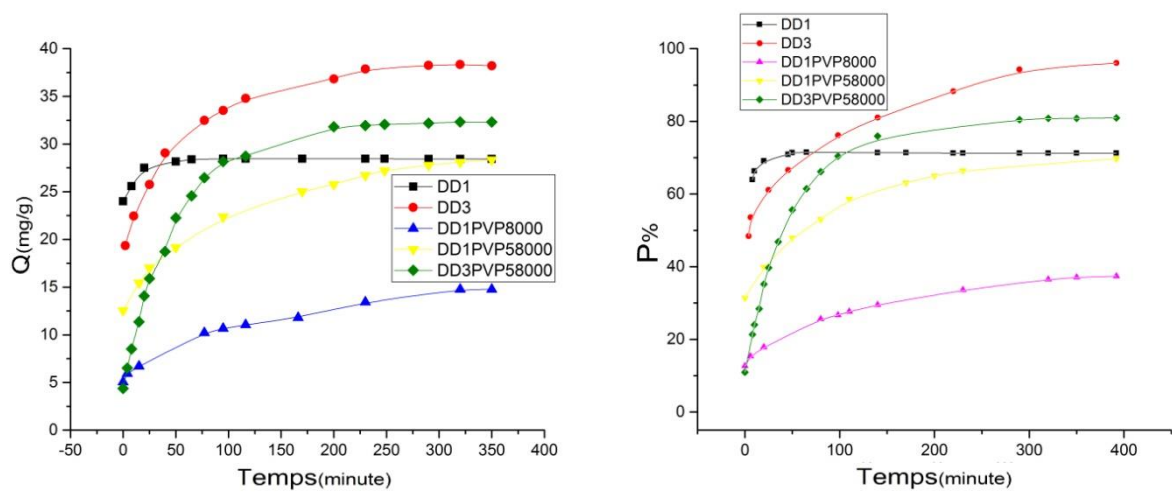


Fig. III-12 : Influence de la nature d'adsorbant sur l'adsorption ($m = 0.1\text{g}$, $\text{pH} = \text{libre}$, $C_0 = 20\text{ mg/L}$, $T = 22\text{ }^\circ\text{C}$).

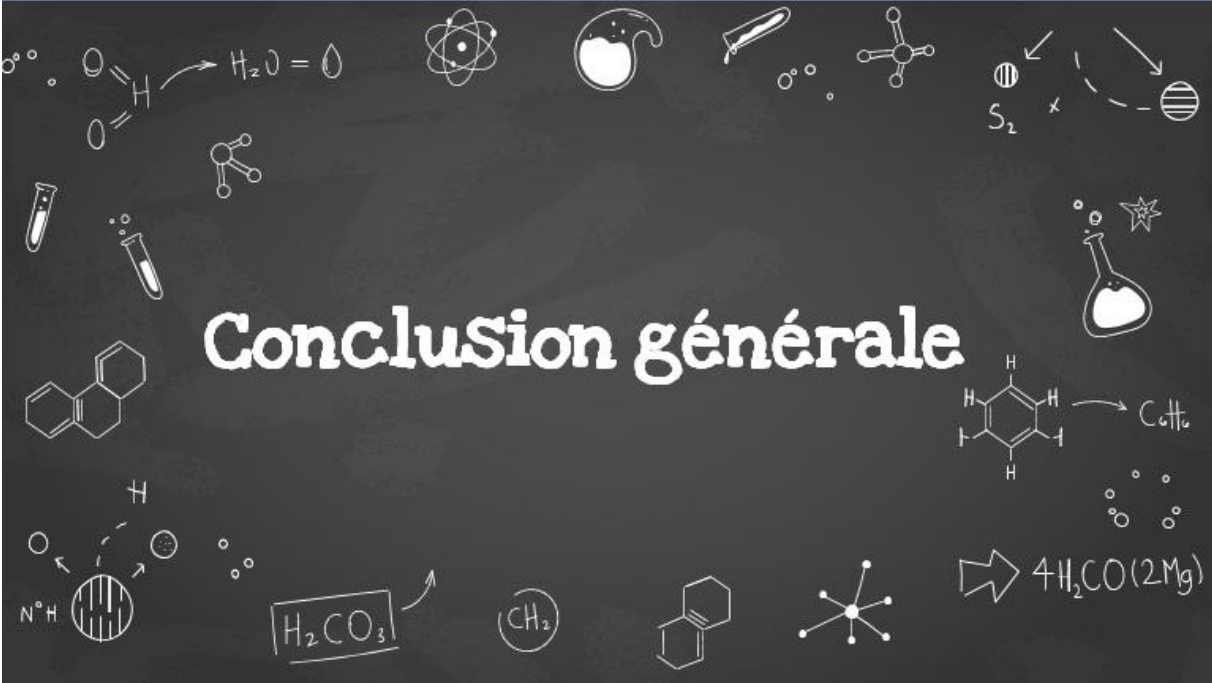
Chapitre III : Adsorption du Rouge Congo sur les composites DD/PVP

Bibliographie

- [1] : S.ZEN. (2016) Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est Algérien. Application à l'adsorption des colorants de tannerie. Thèse de doctorat, Guelma.
- [2] : E. Errais, J. Duplay, F. Darragi, I. M'Rabet, A. Aubert, F. Huber, G. Morvan. (2011) Efficient Anionic Dye Adsorption on Natural Untreated Clay: Kinetic Study and Thermodynamic Parameters. *Desalination* 275: 74–81.
- [3] : N.H. Fardjaoui, F.A.ElBerrichi, Ayari., (2017) Kaolin-issued zeolite A as efficient adsorbent for Bezanyl Yellow and Nylomine Green anionic dyes, *Micropor. Mesopor. Mat.* 243, 91-101(2017).
- [4] : Benthari, S., Dbik, A., EL Khomri, M., El Messaoudi, N., Bakiz, B., Lacherai, A : Study of removal of Congo red by local natural clay. *Ibn Zohr University, Faculty of science, Departement of Chemistry, Agadir, Morocco.* 17 (3), pp. 295-307. (2016).
- [5] : Viallisterisse H., Interaction des Silicates de Calcium Hydrates, principaux constituants duciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles, (2000).
- [6] : Sposito G., *Chimia*, 43 (1989).
- [7] : Abdelouahab C., Ait Amar H., *Revue. Int. Sci de l'eau*, vol 3 (1987).
- [8] : B. Karagozoglou, M. Tasdemir, E. Demirbas, M. Kobya. (2007) The adsorption of basic dye (Astrazon Lue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, flyash and apricot shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater.*, 147, 297-306).
- [9] : Ishizu J., Inagaji K, Bessho K, Fukutomi T. *Makromol Chem*; 185 (1984).
- [10] : Ammar Salman D., and Yilian Li. Removal of Pollutants from Waste water, 5 (2013).
- [11] : « Activated Kaolin's potential adsorbents for the removal of Dermablue R67 acid dye: Kinetic and thermodynamic studies » S. Zen, F.Z. El Berrichi, N. Abidi, J. Duplay, A. Jada,, B. Gasmi , *Desalination and water treatment*, 112 (2018) 196-206.
- [12] : R. Klimaviciute, A. Riauka, ,& A. Zemaitaitis. (2007) The binding of anionic dyes by cross-linked cationic starches. *J. Polym. Res.* 14 ;67–73.

Chapitre III : Adsorption du Rouge Congo sur les composites DD/PVP

[13] : F. Renault, N. Morin-Crini, F. Gimbert, P. M. Badot, & G. Crini. (2008)
Cationized starch based material as a new ion-exchanger adsorbent



Conclusion générale

L'objectif de ce travail est d'étudier l'intérêt pratique et économique des kaolins de Djebel Debagh « DD1 et DD3 » dans le domaine de la purification de l'eau contaminée par des colorants.

Les composites DD1/PVP 8000, DD1/PVP 58000 et DD3/PVP 58000 ont été préparés à base de kaolins DD1 et DD3 et de poly(N-vinylpyrrolidone) de tailles différentes: PVP1 et PVP2 dont les masses molaires moyennes en poids sont respectivement 8 000 g/mol et 58 000 g/mol. Ces composés sont préparés en variant la quantité de polymère introduite dans l'argile. Une concentration de 60 g/L par rapport au PVP1 et PVP2 pour 100 g/L kaolins DD a été testée.

Cette étude nous a conduit aux conclusions importantes :

1. La caractérisation DRX des kaolins DD1 et DD3 bruts et modifiés par le polymère poly (N-vinylpyrrolidone) a confirmé la structure de la kaolinite et l'halloysite d DD1 et DD3 respectivement. Par conséquent, un déplacement de l'angle 2θ qui explique une augmentation dans l'espace interfoliaire des kaolins.
2. La microscopie électronique à balayage MEB montre une morphologie distinguée des composites DD/PVP par rapport à celle des kaolins DD.
3. Les cinétiques d'adsorption du colorant Rouge Congo "RC" sur les kaolins DD et les composites : DD1/PVP8000, DD1/PVP58000 et DD1/PVP58000 montrent que les composites DD/PVP ont une faible adsorption au colorant anionique par rapport aux kaolins DD:
 - La cinétique d'adsorption des kaolins DD est rapide précisément celle du DD3 par rapport au DD1, et le colorant s'élimine rapidement dans les premières minutes, et atteint le temps d'équilibre au bout de 50 minutes.
 - L'effet de masse du kaolin, de concentration initiale du colorant, du pH ont été étudiés.
 - L'efficacité d'adsorption du colorant Rouge Congo est plus élevée sur le kaolin DD seul par rapport au composite DD/PVP.
 - La cinétique d'adsorption du colorant RC, est plus rapide après 50 min pour le DD3/PVP 58000, 200 min pour le DD1/58000 et 250min pour le DD1/8000 avec des capacités d'adsorption de 30 mg/g, 25 mg/g et 15 mg/g respectivement.
 - L'efficacité d'adsorption du colorant RC est remarquable pour le composite DD3/PVP 58000.

Conclusion générale

4. L'utilisation des composites à base de kaolins DD et du polymère poly (N-vinylpyrrolidone) dans un nouveau procès de traitement s'inscrirait dans un cadre de développement durable. Par l'aspect environnemental et sociétal ; mais il faut aussi tenir compte de l'aspect économique et ce fait chercher à utiliser un matériau naturel à proximité afin de réduire les coûts de transport.
5. L'étude était programmée sur plusieurs concentrations de polymère PVP : 200g/L et 500g/L par rapport aux PVP de tailles 8000 g/mole et 58000g/mole pour voir l'effet de la concentration sur la capacité d'adsorption ainsi une étude de paramètres d'optimisation et une étude thermodynamique étaient envisagées mais les circonstances sanitaires du candidat étaient à l'encontre de l'avancement du travail.

Résumé

Ce travail s'inscrit dans la recherche des adsorbants efficaces, moins chers et à proximité. Nous nous sommes intéressés au kaolin naturel de Djebel Debagh et ses deux types « DD1 et DD3 » et avons testé l'efficacité de ce matériau dans l'adsorption d'un colorant anionique le Rouge Congo « RC ». Les résultats ont montré la grande efficacité du kaolin DD3 par rapport au DD1 avec une quantité d'adsorption de 38mg/g en un temps d'équilibre de 120min.

L'utilisation des composites à base de kaolins DD et du polymère poly (N-vinylpyrrolidone) dans le traitement des eaux polluées s'inscrirait dans un cadre de développement durable. Les résultats obtenus montrent que les kaolins naturels ont des quantités d'adsorption plus importantes que les composites DD/PVP. Ceci est expliqué par l'effet inhibiteur du polymère à 60g/L sur le pouvoir adsorbant d kaolin.

Mots clés : Kaolin DD, Poly (N-vinylpyrrolidone), Composite, Rouge Congo, Cinétique d'adsorption.

Abstract

This work is part of the search for efficient, cheaper and nearby adsorbents. We were interested in the natural kaolin of Djebel Debagh and its two types "DD1 and DD3" and tested its efficiency in the adsorption of the anionic dye Congo Red "RC". The results showed the high efficiency of DD3 kaolin compared to DD1 with the adsorption amount of 38mg / g in an equilibrium time of 120 min.

The use of composites based on DD kaolins and poly (N-vinylpyrrolidone) polymer in the treatment of polluted water would be part of a sustainable development framework. The results obtained show that natural kaolins have greater adsorption amounts than DD / PVP composites. This is explained by the inhibitory effect of the polymer at 60g / L on the adsorbing power of kaolin.

الملخص :

يعد هذا العمل جزءاً من البحث عن مواد ماصة فعالة وأقل تكلفة وأقل تلويثاً. كنا مهتمين بالكاولين الطبيعي لجبيل ديباغ واختبرنا فعالية هذه المادة مع الأحمر كونغو (RC) أظهر اختبار الامتزاز أن التوازن قد تم الوصول اليه بعد 120 دقيقة و 50 دقيقة.

سيكون استخدام الكاولين الطبيعي (DD1 و DD3) و الكاولين المختلط بال Poly(N-vinylpyrrolidone) بوليمر في عملية المعالجة الجديدة جزءاً من إطار التنمية المستدامة. للجوانب البيئية والاجتماعية ؛ ولكن يجب علينا أيضاً مراعاة "الجوانب الاقتصادية ، لذا نسعى لاستخدام المواد الطبيعية القريبة لتقليل تكاليف النقل.

كلمات مفتاحية :

Kaolin DD, Poly (N-vinylpyrrolidone), Composite, Rouge Congo, Cinétique d'adsorption.