

République Algérienne Démocratique Et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université 8 mai 1945 de Guelma



Faculté des Mathématiques, Informatique et Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière

THÈSE DE DOCTORAT Troisième Cycle LMD

Option :

Chimie Physique et Analytique, Chimie Appliquée

Présentée par

ZEN Soumia

THÈME

Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est-Algérien. Application à l'adsorption des colorants de tannerie

Soutenu le devant le jury

Président : Mohamed ABDAOUI	Professeur à l'Université 8 Mai 1945 Guelma
Rapporteur : Mme Fatima zohra MAOUI (Née EL BERRICHI)	Professeur à l'Université 8 Mai 1945 Guelma
Examineurs : Mme Joëlle DUPLAY	Chargée de recherche au CNRS (Strasbourg).
Abederrahim CHOUKCHOU-BRAHAM	Professeur à l'Université A.B.de Tlemcen
Oualid HAMDAOUI	Professeur à l'Université B.M.de Annaba
Mekki KADRI	Professeur à l'Université 8 Mai 1945 Guelma

2015/2016

Remerciements

Nous remercions tout puissant DIEU qui m'a donné courage, volonté, patience ; et l'effort moral et physique pour la réalisation de cette thèse.

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire Chimie Appliquée (LCA) de l'Université 08 Mai 1945 Guelma, sous la direction de **Mme Fatima Zohra MAOUI**.*

*Il m'est particulièrement agréable, d'exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à **Mme Fatima Zohra MAOUI**. Je peux, maintenant, dire qu'elle a été ma joie de préparer cette thèse sous sa direction. Qu'elle soit assurée de ma profonde gratitude, pour sa disponibilité tout au long de ce travail, pour son écoute et ses conseils pertinents et surtout pour la confiance qu'elle m'a toujours témoignée, ses critiques judicieuses, son attention inlassable et son soutien moral.*

*Je tiens à adresser mes sincères remerciements **Mme Joëlle DUPLAY**, chargée de recherches (CNRS), à d'abord pour la confiance qu'elle m'a accordée en m'accueillant dans son laboratoire, pour l'aide constante et efficace qu'elle n'a cessé de me prodiguer.*

*Je remercie le Professeur **Mohamed ABDAOUI**, Directeur du laboratoire de chimie appliquée de l'université de Guelma, de m'avoir fait l'honneur de présider le Jury de thèse.*

*Je remercie vivement Madame **Joëlle DUPLAY** qui a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail.*

*Je tiens à remercier respectueusement et vivement Monsieur **Abderrahim CHOUKCHOU BRAHAM**, Professeur à l'Université de Tlemcen qui a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail.*

*Mes plus vifs remerciements vont à **Messieurs Oualid HAMDAOUI** Professeur à l'université de Annaba et **Mekki KADRI** Professeur à l'université de Guelma qui ont bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail*

*Je remercie toute l'équipe du Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg (**LHyGeS**) et tous mes collègues pendant la période de stage plus particulièrement **Nejib ABIDI** pour son aide technique précieuse et sa disponibilité.*

*Je remercie tout particulièrement **Mr Amane JADA** chargée de recherches à l'Institut de Sciences Des Matériaux De Mulhouse pour la réalisation des mesures de mobilité électrophorétique et le potentiel zêta.*

*Je remercie vivement **Messieurs MAOUI Ammar, Fateh, NOUAOURIA Mohamed Essaleh et GUENFOUD** du laboratoire de génie civil et hydraulique de l'université de Guelma pour les réalisations des analyses de l'UV-visible et les expériences de la sédimentation qu'ils trouvent ici l'expression de notre profond respect.*

*Je remercie également **Melle NIGRI Soraya, Melle BEKKAR Khaoula, et Monsieur BEN-HAMZA** du laboratoire d'analyse industrielle et de génie des matériaux pour la caractérisation en infrarouge ainsi leurs conseils et leur aide.*

*Je remercie **Mr GASMI Brahim** du laboratoire de physique des couches minces et applications, de l'université Mohamed Khider de Biskra pour la caractérisation DRX et MEB.*

*J'adresse nos remerciements à tout le personnel de l'Entreprise la céramique (ETER) de Guelma, plus particulièrement **Melle REJIMI Aziza** pour la fourniture des argiles et sa disponibilité à nous accueillir au sein de l'entreprise.*

*Mes remerciements, également à tout le personnel de **l'Entreprise de tannerie de Jijel «TAJ»** pour la fourniture des colorants de notre étude et toutes les informations nécessaires sur l'industrie de tannerie et les structures des colorants.*

*Nos vifs remerciements vont également à **Mme Assia BOULTIF, Mme ZOHRA, Mr TAHER, Melle SIHEM et Mr ABED ELJALIL** ; ingénieurs des laboratoires de Guelma pour leur aide et leur constante disponibilité.*

Un énorme merci à tous mes amis et mes collègues d'étude sans exception, et toute personne qui m'a aidée de près ou de loin dans l'élaboration de ce travail.

Enfin, je souhaite finir par une pensée pour les proches qui m'ont encouragé, soutenu, voire supporté toutes ces années : mes parents, mon frère et mes sœurs.

Dédicace

Je dédie ce travail :

A, mes parents, qui m'avez soutenue pendant au long de mes études.

Qui m'ont toujours laissée libre de mes choix, fait confiance et encouragée.

A Mes sœurs : Nadira, Aida et Wahida.

A mon chère Frère : Aziz.

A ma nièce Tasnime.

A toute ma Famille

A tous mes amis (es) et mes collègues

Et à tous ceux qui me sont chers.

Résumé

Les rejets de l'industrie de tannerie chargés de colorants constituent d'énormes nuisances pour l'environnement et précisément la santé humaine. De ce fait, l'utilisation des argiles locales dans le traitement des rejets a un intérêt économique et environnemental important, et dans le but de valoriser les argiles locales de l'Est Algérien : Djebel Debagh DD3, Tamazert KT2 enrichie, Tamazert AT et la bentonite dans l'adsorption des colorants anioniques difficilement adsorbables et fréquemment rencontrés dans les effluents de tannerie : le Bleu Derma R67, le Bordeaux Coriacide 3B et le Brun Coriacide 3J, nous avons sélectionné les argiles DD3 et KT2 ayant la meilleure capacité d'adsorption. La modification des argiles DD3 et KT2 par activation acide améliore leurs propriétés texturales et structurales dans l'adsorption du colorant anionique le Bleu Derma R67. Une optimisation des conditions physico-chimiques (pH, concentration initiale, masse de l'adsorbant, température) est réalisée lors de cette étude. Les cinétiques d'adsorption du Bleu Derma R67 sur les argiles DD3 et KT2 activées sont de pseudo seconde ordre. L'étude des paramètres thermodynamiques d'adsorption montre que le processus d'adsorption du Bleu Derma R67 par les argiles KT2 et DD3 activées est endothermique, tandis que le processus est spontané pour le colorant Bleu Derma R67 adsorbé sur l'argile KT2 activée et moins spontané à température élevée sur l'argile DD3 activée.

Mots clés : *Kaolins actives, colorant anionique, Adsorption cinétique et thermodynamique*

Abstract:

The discharge of the tannery industry constitutes enormous nuisance for the environment and exactly for the human health. Therefore, the use of local clays in the treatment of the discharge has an important economic and environmental interest and with the aim for value the local's clays from Algerian East: Djebel Debagh DD3, enriched Tamazert KT2, Tamazert AT and bentonite in anionic dyes adsorption, which are difficult to adsorb and frequently encountered in tannery effluents: Derma Bleu R67, Coriacide Bordau 3B and Coriacide Brown 3J, we have selected the DD3 and KT2 clays having the best adsorption capacity. The acid activation enhance the textural and structural properties in the adsorption of anionic dye Derma Blue R67. Optimisation of physicochemical conditions (pH, initial concentration, adsorbent mass, temperature) is performed in this study. The adsorption kinetics of the Derma Blue R67 on DD3 and KT2 activated clays are pseudo second order. The study of the thermodynamic adsorption parameters shows that the adsorption process of Derma Blue R67 by KT2 and DD3 activated clays is endothermic, whereas the spontaneous process is for the Derma Blue dye R67 adsorbed on the activated KT2 clay and less spontaneous on the activated DD3 clay at high temperature.

Key words: *Activated Kaolins, Tannery dye, Kinetic, Thermodynamic of Adsorption*

Sommaire

Sommaire

Introduction générale1

Chapitre I. Revue bibliographique

Partie I : Généralités sur l'Industrie de Tannerie en Algérie

I.Introduction :5

I.1. L'industrie de tannerie en Algérie : 5

 I.1. 1.Tannerie de Jijel (TAJ)..... 5

 I.1.2. Capacités de production : 5

 I.1.3. Site de production : 7

 I.1.4. direction de production..... 7

I.2. Les colorants8

 I.2.1.Historique des colorants : 8

 I.2.2. Définitions : 8

 I.2.3. Classification des colorants : 10

 I.2.3.1.Colorants chromatables et colorants à mordant: 10

 I.2.3.2.Colorants directes : 12

 I.2.3.3.les colorants basiques : 12

 I.2.3.4.Les colorants soufrés : 13

 I.2.3.5.Les colorants de cuve : 13

 I.2.3.6.Les colorants acides : 14

 I.2.4. Mécanisme de fixation des colorants : 15

 I.2.5.La toxicité des colorants 15

 I.2.6.Problèmes environnementaux issus de l'industrie des colorants: 16

 I.2.7.Toxicité et pollution des effluents de tannerie : 17

 I.2.8.Elimination des colorants..... 18

 I.2.8.1.Méthodes biologiques : 19

 I.2.8.2.Méthodes chimiques : 20

 I.2.8.3.Méthodes physiques : 20

Partie II. Généralités sur les argiles et phénomène d'adsorption

<i>I.3. Définitions des argiles</i>	22
I.3.1. Structure et classification des minéraux argileux :	23
I.3.1.1. Structure des minéraux argileux.....	23
I.3.1.1. Classification des minéraux argileux :	25
I.3.2. Les différentes familles de minéraux argileux.....	28
A. Les Kaolins :.....	28
A.1. Définition :	28
A.2. Structure et composition chimique :	29
A.3. Utilisation:	29
A.4. Morphologie :	30
A.5. halloysite :	31
A.6. Formation :	31
A.6.1. Les kaolins primaires ou kaolins résiduels :	31
A.6.2. Les kaolins secondaires ou sédimentaires :	32
B. Smectites :	32
B.1. La montmorillonite :	33
B.2. Les bentonites :	35
B.2.1. Origine de la bentonite :	35
B.2.2. Structure et composition de la bentonite :	36
B.2.3. Utilisations :	37
C. Illite :	37
I.3. 3. Les impuretés dans les argiles :	38
I.3.4. Propriétés physicochimiques des argiles :	39
I.3.4.1. Capacité d'échange cationique (CEC)	39
I.3.4.2. Degré d'hydratation :	39
I.3.4.3. Réactivité :	39
I.3.4.4. Charge des surfaces argileuses	39
I.3.4.5. Surface spécifique des argiles	40

I.3.4.6. Adsorption :.....	40
<i>I.4. Le phénomène d'adsorption :</i>	<i>41</i>
I.4.1. Historique:.....	41
I.4.2. Définition :	41
I.4.3.Types d'adsorption :	42
a. L'adsorption physique :	42
b. L'adsorption chimique :	42
I.4.4. Description du mécanisme d'adsorption :.....	43
I.4.5. Facteurs influençant l'adsorption :.....	44
a. La nature de l'adsorbat:.....	44
b. La nature de l'adsorbant :.....	45
c. La surface spécifique :.....	45
d. pH:.....	45
e. La température:	45
f. Cas de mélanges:.....	45
g. Polarité	46
h. Porosité.....	46
I.4.6. Capacité d'adsorption :.....	46
I.4.7. Equilibre d'adsorption :	46
I.4.8. Isothermes d'adsorption :.....	47
I.4.9. Classification des isothermes d'adsorption :.....	47
I.4.10. Modèles des isothermes :	49
I.4.10.1. Isothermes de Langmuir :.....	49
I.4.10.2.Isotherme de Freundlich :.....	50
I.4.10.3. Isothermes de Dubinin-Radushkevich (D-R):.....	51
I.4.10.4. Isothermes de Harkins-Jura :.....	52
I.4.10.5. Isothermes de Halsey :	53
I.4.11.Cinétique d'adsorption:.....	54
Pseudo premier ordre:.....	54
Pseudo-second ordre :.....	54

Intraparticule-diffusion :	55
Elovich :	56
<i>I.5. Etude thermodynamique</i> :	56
Références :	58

Chapitre II. Techniques expérimentales

<i>II.1. Choix des Matériaux</i>	66
II.1.1. Le kaolin de Djebel Debagh :	66
II.1.2. Le kaolin TamazertKT (AT):	68
II.1.3. Le kaolin Tamazert (KT2):	68
Les types de kaolins enrichis :	69
II.1.4. La bentonite :	70
<i>II.2. Préparation des argiles étudiées</i> :	70
II.2.1. Traitement préliminaire :	70
II.2.2. Activation des argiles :	70
II.2.2.1. But de l'activation :	71
II.2.2.2. Principe de l'activation acide :	71
II.2.2.3. Protocole de l'activation acide :	71
<i>II.3. Colorants</i> :	73
<i>II.4. Le protocole expérimental d'adsorption</i> :	74
II.4.1. Essai Batch :	74
II.4.2. Isotherme d'adsorption :	75
<i>II.5. Analyses physico-chimique des argiles</i> :	75
II.5.1. Analyse granulométrique par sédimentation :	75
II.5.2. Taux d'humidité	77
II.5.3. Indice de gonflement (IG)	78
II.5.4. Colloïdalité	78
II.5.5. Détermination de la perte au feu (PAF)	79
II.5.6. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)	79
<i>II.6. Méthodes de caractérisation des argiles</i> :	80

II.6.1. La diffraction des rayons X	80
II.6.1.2. Principe général	80
II.6.1.2. Conditions expérimentales :	83
II.6.1.3. Préparation de l'argile par extraction de la fraction < 2 µm par sédimentation:	83
II.6.2. Spectroscopie Infra-Rouge :	84
II.6.2.1 Principe de la spectroscopie infra-rouge :	84
II.6.2.2. Appareillage	85
II.6.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :	87
II.6.4. Spectrophotométrie d'absorption Ultra -Violet (UV -Visible) :	88
II.6.4.1. Principe de la loi de Beer-Lambert :	89
II.6.5. Mesures de la surface spécifique (méthode BET) :	90
II.6.5.1. Mesure des surfaces spécifiques :	91
II.7. Mesure de charge de bords des argiles par titrage potentiométrique :	93
II.7.1. Titrage potentiométrique de l'argile :	93
II.7.2. Détermination du Point de zéro charge pH_{PZC} :	94
II.8. La Zétamétrie	95
Références	96

Chapitre III. Traitements et caractérisations des argiles

DD3 et KT2

<i>III.1 Analyses physico-chimiques :</i>	<i>100</i>
<i>III.2. Caractérisations des argiles DD3 et KT2 avant et après activation :</i>	<i>105</i>
III.2.1. La diffraction des rayons X :	105
III.2.2. Spectroscopie Infra-Rouge :	107
III.2.3. Propriétés texturales des argiles KT2 et DD3	110
III.2.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :	111
III.2.5. Mesure de charge de bords des argiles par titrage potentiométrique :	112
III.2. 5.1. Point de charge nulle	113
III.2.6. Mobilité électrophorétique :	114
Références	117

<i>Chapitre IV. Application à l'adsorption du colorant Bleu Derma R67 par les argiles DD3 et KT2</i>	
IV.1. Détermination des λ_{\max} :	119
<i>IV.2. Traçage des courbes d'étalonnage</i>	<i>121</i>
<i>IV.3. L'adsorption des colorants anionique sur les argiles activée et naturelles.</i>	<i>123</i>
IV.3.1. Etude cinétique de l'adsorption des colorants anioniques sur les argiles activées et non activées :	124
IV.3.1.1. Influence du temps de contact :	124
IV.3.1.2. Influence de la nature d'argile :	125
IV.3.1.3. Influence du traitement de l'argile	126
IV.3.1.4. Influence de la masse de l'argile :	127
IV.3.1.5. Influence de la concentration initiale du colorant :	128
IV.3.1.6. Influence du pH :	129
IV.3.1.7. Influence la température :	131
IV.3.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	132
IV.3.2.1.1. Isotherme de Langmuir:	133
IV.3.2.1.2. Isotherme de Freundlich:	133
IV.3.2.1.3. Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R) :	135
IV.3.2.1.4. Isotherme du Harkins-Jura:	135
IV.5.5. Isotherme de Halsey :	136
IV.3.3. Cinétique d'adsorption.....	138
IV.3.3.1. Pseudo premier ordre :	138
IV.3.3.2. Pseudo-second ordre:	139
IV.3.3.3. Intraparticule-diffusion :	140
IV.3.3.4. Modèle d'Elovich:	141
<i>IV.3.4. Etude Thermodynamique</i>	<i>142</i>
<i>IV.4. Caractérisation des argiles activées après adsorption</i>	<i>146</i>
IV.4.1. MEB	146
IV.4.2. Mobilité électrophorétique :	147
Références :	150

Conclusin générale.....154

ANNEXE

INTRODUCTION
GENERALE

L'eau a toujours figure au premier plan des ressources naturelles primordiales pour la vie de l'Homme. Elle peut être considérée comme produit commercial, elle doit être classée comme un patrimoine universel qui doit être protégée, défendue et traité comme tel. Elle est une ressource vitale pour l'homme, sa survie, sa santé, son alimentation, elle l'est également pour ses activités agricoles, économique et la qualité de son environnement en dépend étroitement. Cependant elle est le réceptacle universel de tout type de pollution [1].

La pollution des eaux par les matières organiques est un problème mondial dont les aspects et la portée sont évidemment différents selon le niveau de développement des pays. Il est important que les concentrations des produits polluants soient les plus faibles possibles [2]. La pollution chimique a différentes origines qu'il est nécessaire de connaître car le mode d'apport du toxique au milieu naturel, conditionne souvent le choix des techniques à adopter pour prévenir et combattre cette pollution [3].

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur et tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce, soit parce qu'ils manquent d'eau, soit parce qu'ils la polluent [4].

Pour le grand public, un effluent coloré est obligatoirement pollué et dangereux. Chaque année et d'après notre Ministère de l'Environnement plus de 100 millions de m³ d'eaux usées contenant des colorants ont été rejetés en Algérie. Le danger des colorants réside dans leur accumulation dont résultent des conséquences graves sur les écosystèmes et par la suite sur la santé de l'homme [5].

Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, on trouve celle du textile avec celle de la tannerie en tête de liste. Les secteurs de teintures, de l'impression ou du finissage du textile y occupent une place de choix. Ces activités génèrent une pollution importante en eaux résiduaires. Ces effluents sont très chargés en colorants acides ou basiques, des sels et des adjuvants.

L'élimination de la couleur est considérée aussi importante que l'enlèvement des contaminants chimiques soluble incolores [6]. La législation sur l'élimination des colorants des effluents industriels est devenue pendant ces dernières années de plus en plus sévères [7].

Dans les processus de tannage, des séries de produits chimiques sont utilisés comme les surfactants, les acides, les colorants, les huiles sulfonées, les sels et surtout des agents tannants tels que le chrome qui est un corps cancérigène, pour transformer la peau animale en produits

inaltérables et imputrescibles. Considérant l'utilisation de grandes quantités de produits chimiques non biodégradables et dangereux pour l'homme, le traitement des eaux usées des tanneries représente un sérieux problème environnemental.

Diverses études ont montré que l'adsorption est le procédé le plus efficace pour l'élimination de micro-polluants organiques, c'est un traitement de choix pour l'élimination des molécules dissoutes à faibles masses moléculaires [8-9]. Cependant, les recherches actuelles sont alors orientées vers des procédés de traitement de faible coût en utilisant des matériaux comme les argiles et les bentonites et d'autres matériaux adsorbants comme les matériaux phosphatés qui peuvent être une bonne alternative pour la résorption des colorants et des adjuvants organiques [10].

De toutes les possibilités, le processus d'adsorption avec les argiles peut constituer une alternative simple, sélective et économiquement acceptable pour le traitement physico-chimique conventionnel. L'utilisation des argiles comme adsorbants, présente un intérêt dans le traitement des eaux de rejets industriels. Ceci est justifié par l'importance de la surface développée par ce matériau, par la présence de charges négatives sur la surface, par la possibilité d'échange des cations et par une large disponibilité dans la nature [11].

Cette thèse s'intéresse à la valorisation des argiles de la région de l'Est Algérien dans l'adsorption des polluants colorés. Notre intérêt s'est concentré sur l'étude de l'argile Djebel Debagh DD3 et l'argile Tamazert KT2, utilisées fréquemment comme produits de céramique et rarement comme adsorbants des colorants (de textile ou de tannerie) et du phénol, ...etc. C'est pour cela, nous avons étudié les paramètres qui peuvent avoir une influence sur l'équilibre d'adsorption (pH, concentration du colorant, masse de l'adsorbat, température...), et comprendre la cinétique d'adsorption des différents colorants par les différents type d'argiles utilisées. Ceci nous permet de voir l'influence du traitement des argiles sur la capacité de rétention des colorants ainsi voir l'influence de la nature des argiles locales qui sont d'une grande disponibilité et de faible coût dans le traitement des eaux de rejets dans la protection des milieux naturels et l'amélioration de la qualité des eaux.

Dans ce contexte, le travail intitulé «*Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est-Algérien. Application à l'adsorption des colorants de tannerie*», est divisée en quatre grands chapitres:

Chapitre I : concerne une synthèse bibliographique, qui contient deux parties :

- ✓ La première partie est consacrée à la tannerie de Jijel, ainsi un aperçu sur la pollution par les rejets industriels et les problèmes environnementaux ainsi des généralités sur les colorants
- ✓ La seconde partie concerne quelques rappels sur les argiles, leurs applications et les notions sur le phénomène d'adsorption,

Chapitre II : La partie des techniques expérimentales concerne :

- ✓ La présentation de nos argiles et les méthodes d'analyses et de caractérisation physico-chimique. Les protocoles opératoires utilisés pour la réalisation de ce travail sont détaillés.
- ✓ La préparation des argiles par activation acide effectuée dans le but d'améliorer le pouvoir d'adsorption des argiles.

Chapitre III : Il est réservé à la présentation et la discussion des différents résultats de caractérisation des argiles avant et après activation acide.

Chapitre IV : Cette partie est consacrée à l'application des argiles activées dans l'adsorption des colorants anionique de tannerie en tenant compte de l'influence du type d'argile et en caractérisant le processus d'adsorption du colorant de point de vue cinétique et thermodynamique.

En dernier, nous clôturons ce travail par une conclusion générale qui regroupe les principaux résultats trouvés lors de cette étude et les perspectives envisagés à réaliser.

Références

- [1]. M.S. Methri. (2012) Elimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées, par des procédées mixtes. Cas de la STEP Est de la ville de Tizi-Ouzou. Thèse de Doctorat. Tizi-Ouzou.
- [2]. A. Abdessemed. (2009). Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la Kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux. Mémoire Magister. Constantine.
- [3]. J. Bontoux. (1982) Introduction à l'étude des eaux douces, Ed. Lavoisier, Paris.
- [4]. S. Hammami. (2008) Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat de l'Université Paris-Est et Tunis El Manar.
- [5]. B. Benguella. (2009) Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution. Thèse de Doctorat de l'Université de Tlemcen.
- [7]. R.J. Dudley, A.W. Hartshorne, J.M. Home, R.A. Rickard, D.C. Bennett. (1991) the extraction and classification of dyes from cotton and viscose fibres. Forensic science. International 50, Issue 1. 23-35.
- [8]. Degremont. (1989). Memento technique de l'eau, 9° Ed. Ed. Lavoisier, Paris.
- [9]. P. Le Cloirec. (1985). Etude des interactions soluté-charbon actif, Thèse de Doctorat ES-Sciences, Université de Rennes, France.
- [10]. N. Oubagha. (2011). Décantation des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Tizi-Ouzou.
- [11]. F. Sylla. (2004)- Caractérisation de trois échantillons d'argile en provenance de Djenné et du pays Dogon. Mémoire de DEA Université de Bamako 1- 33.

CHAPITRE I

Revue Bibliographique

Partie I : Généralités sur l'Industrie de Tannerie en Algérie

I. Introduction

La tannerie est parmi les industries les plus anciennes, elle a comme but de transformer la peau animale en cuir qui est un produit dérivé des activités des abattoirs. Il provient du tannage des peaux des animaux abattus et peut être transformé en produits finis très variés. Pour chaque produit fini, le procédé de tannage peut être différent et le type et la quantité de déchets produits peuvent énormément varier. Les produits chimiques traditionnellement utilisés pour le tannage étaient des dérivés de plantes, tandis que le procédé le plus couramment utilisé de nos jours est une combinaison de sels de chrome (tannage au chrome) et des extraits végétaux prêts à l'emploi (tannage végétal). Dans la plupart des cas, les peaux brutes produites dans les abattoirs sont préservées par traitement au sel pour la conservation et le stockage. Au cours du procédé de tannage, au moins 300 kg de produits chimiques par tonne de peaux sont ajoutés.

La majorité des opérations de tannage utilisent et consomment plusieurs produits. La pollution des eaux résiduaires de tannerie a deux sources :

- ✓ La peau elle-même.
- ✓ Les réactifs chimiques utilisés dans les diverses opérations [1]. Les quantités de chrome introduites dans l'environnement sont liées pour l'essentiel à l'industrie chimique, les usines de production de ciment et de tannage. Ce dernier est fondé sur la tendance du Cr(III) à former des complexes stables avec les protéines. Cette réaction rend le cuir résistant aux attaques bactériennes et augmente sa stabilité dans l'environnement ambiant. Les sulfates basiques de chrome utilisés sont produits directement à partir de bichromate de sodium ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) [2].

I.1. L'industrie de tannerie en Algérie

L'activité de tannerie en Algérie est détenue à hauteur de 60% par le secteur privé, ce qui en fait le plus grand producteur de déchets solides issus de la production du cuir. Les professionnels de la tannerie ont ainsi la possibilité de se mettre en conformité avec la réglementation environnementale qui régit cette activité. Située en amont de l'industrie du cuir, l'activité de tannerie est très grosse consommatrice d'eau et très polluante. Les tanneries qui ont été réalisées dans les années 1970 en Algérie avaient toutes leurs propres forages d'eau et avaient

été équipées par la suite de stations d'épuration pour éviter de polluer le milieu naturel et le réseau d'assainissement.

La revue Produire propre du CNTP (Conditions normales de température et de pression) a signalé le cas de la tannerie de Jijel qui a mis en place un procédé innovant en posant près de 3 kilomètres de canalisations pour récupérer les eaux de sortie de la station d'épuration des eaux domestiques de la ville de Jijel et les réutiliser dans son activité.

1.1. 1. Tannerie de Jijel (TAJ)

Pour fabriquer les cuirs il faut que la peau animale passe par plusieurs opérations. Les peaux brutes passent d'abord à la section rivière où s'effectue l'épilage. L'imputrescibilité est acquise lors d'une opération appelée tannage, qui consiste en une stabilisation chimique des groupements réactifs du collagène, réalisée à l'aide d'agents minéraux (sels de chrome) [1].

La tannerie qui est l'objet de notre étude est la Tannerie de Jijel (TAJ), implantée au plateau de Haddada au Sud-Ouest de la ville de Jijel-Algérie depuis 1967. La Tannerie se trouve à 17 Km de l'aéroport de Jijel et à 12 Km du port de Djen-Djen.

En optimisant constamment l'exploitation de ses ressources matérielles et humaines ; la Tannerie de Jijel produit une gamme variée de cuirs de qualité : chaussure, maroquinerie, ameublement et cuirs de protection ; ainsi que des possibilités d'associations sous toutes ses formes : Partenariat-Participation-Processing aux éventuels partenaires commerciaux.

Elle est une société par actions, au capital social de 180.000.000,00DA, détenue en totalité par le Groupe Leather Industry dont l'objet social porte sur :

- Le traitement des peaux brutes animales en cuirs finis destinés aux industries de la chaussure de l'ameublement de l'artisanat;
- La distribution et la commercialisation des cuirs et succédané.

1.1.2. Capacités de production

Avec une capacité de production de 4.000.000 de pieds carrés de cuirs bovins par année et un savoir-faire de plus de 3,0 ans ; ainsi que la disponibilité, la maîtrise des équipements et des nouveaux procédés en matière de cuirs, la Tannerie de Jijel se présente comme le leader du cuir en Algérie et propose ses services pour la sous traitance des peaux bovines à n'importe quel stade de la fabrication à des prix défiant toute concurrence.

1.1.3. Site de production

La Tannerie de Jijel couvre une superficie totale de 5 hectares dont 15.500m² de superficie bâtie. Elle est dotée d'une station d'épuration des eaux usées d'une capacité de 2500 m²/jour, et d'un laboratoire muni de deux stations d'essais et d'analyses :

- La première est une station d'essais expérimentale pour la réalisation de nouveaux procédés ;
- La seconde est une station d'analyses et de test physico-mécaniques et chimiques du cuir.

1.1.4. direction de production

Il existe trois ateliers (Humide, sec et finissage) :

1. Atelier Humide :
 - dépôt de peaux brutes.
 - Atelier de rivière.
2. Atelier de corroyage :
 - Essorage et mise au vert (machineessoreuse combinés).
 - Sécher (machine S/vide 3 plateaux) : séchoir à cadre, séchoir tunnel et transporteur aérien.
 - Palissonnage : (machine palissonneuse) : assouplir le cuir après séchage
 - Ponçage-dépoussiérage.
 - Foulonnage à sec.
3. Atelier de finissage :
 - consiste à donner au cuir un aspect commercial : couleur uniforme, brillance, matité ou double ton selon le désir.
 - Classement cuir finis.
 - Piétage.
 - Emballage.

I.2. Les colorants

I.2.1. Historique des colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, telles que l'alizarine et l'indigo.

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste Anglais William Henry Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauve » (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et il a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [3-4].

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation appelés auxochromes [4].

I.2.2. Définitions

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau I.1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de

transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [4-5].

Tableau I.1. Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes.

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique remarqué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [6].

Les domaines d'application des colorants sont nombreux et variés. On demande de plus en plus que les objets de consommation soient colorés et ces objets changeant, il faut sans cesse chercher de nouvelles méthodes de travail, de nouveaux colorants, etc., pour répondre aux nouvelles demandes. A ceci s'ajoutent les exigences plus grands quand à la solidité, la vivacité, la plénitude, le pouvoir couvrant, la solubilité, etc. des colorants.

Sans que cette prétende être complète, voici leurs applications essentielles [7] :

- Teinture et impression sur fibres et tissus de tous genres.
- Teintures du bain de filage des fibres chimiques.

- Teintures du cuir et des fourrures.
- Teintures du papier et du parchemin.
- Teintures du caoutchouc, des feuilles et des matières plastiques.
- Colorants pour toutes les techniques de la teinture.
- Préparation de couleurs à la chaux pour les précolorations et enduits sur bâtiment.
- Colorants pour l'impression des papiers peints.
- Colorants pour les arts graphiques et l'impression des livres, la lithographie, l'impression des affiches, l'impression sur caoutchouc.
- Colorants pour les vernis à l'alcool, les résines, les vernis nitrocellosiques.
- Préparation des encres.
- Préparation des rubans de machines à écrire, des papiers copiant.
- Préparation des craies de couleur, crayons de couleur, crayons à copier.
- Coloration des denrées alimentaires.
- Colorants pour les emplois médicaux.

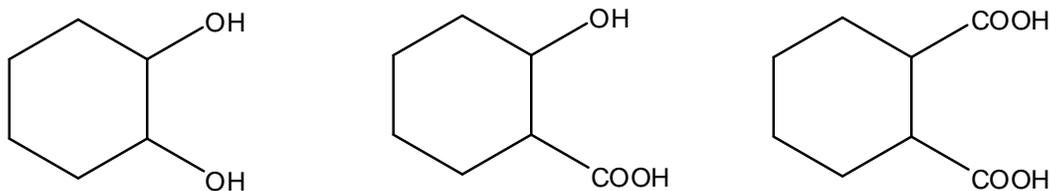
I.2.3. Classification des colorants

1.2.3.1. Colorants chromatables et colorants à mordant

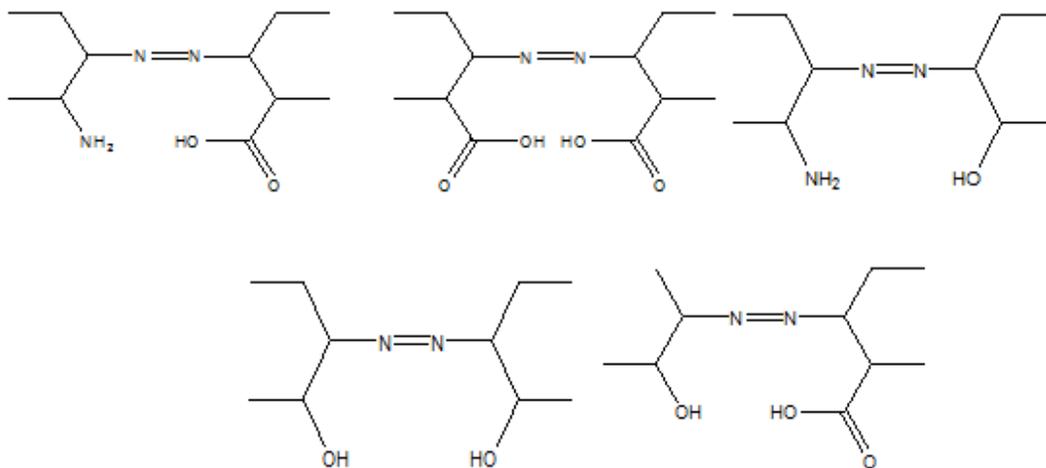
Les groupes montant sur mordants sont les caractéristiques des colorants chromatables et des colorants pour mordant. Un ou plusieurs groupe d'atomes de la molécule de colorant ont la propriété de former des combinaisons plus ou moins solubles avec de chrome, de cuivre, de fer et autres ; ces combinaisons sont dites laques de couleur.

Cette propriété de monter sur mordant est donnée aux colorants des classes les plus diverses par des substituants en ortho ou péri : deux groupes hydroxyles, un groupe hydroxyle et un groupe carboxyle, deux groupes carboxyles.

Les groupes hydroxyles voisins, ainsi que les groupes voisins d'hydroxyles et carboxyles, ce dernier cas notamment, dans le groupe du benzène, sont particulièrement importants tandis que les groupes carboxyles voisins seuls n'ont qu'une importance secondaire.



Les substituents en ortho ou en péri du groupe azoïque agissent comme groupe à mordant, il est ainsi d'un groupe hydroxyle ou carboxyle dans un ou dans deux noyaux d'aromatiques. Finalement, d'un groupe hydroxyle ou carboxyle dans un noyau et d'un groupe amino dans l'autre noyau (colorant ortho-hydroxazoïque).



Les colorants chromatables et les colorants à mordant appartiennent, par leur structure, aux classes suivantes :

- Colorants azoïques, colorants du triarylméthane, colorants de l'antraquinone, colorants oxaziniques, colorants quinoniques, etc.

On distingue en outre :

- ✚ Les colorants pour mordants.
- ✚ Les colorants pour chromatage subséquent.
- ✚ Les colorants à chromatage en bain unique.

Les colorants pour mordants peuvent être appliqués à la teinture de la laine et s'ils ne possèdent pas de groupe sulfonique hydrophile, être également utilisés à la teinture et à l'impression des fibres cellulosique ; les colorants pour chromatage subséquent et les colorants à chromatage en bain unique, ne servent qu'à la teinture de la laine.

I.2.3.2. Colorants directes

Ce sont pour la plus grande part, des colorants azoïques ; quelques-uns seulement font partie des colorants du thiazole, des oxazines et des colorants triphénylméthaniques. Les colorants substantifs sont des colorants solubles dans l'eau qui montent sans mordantage sur les fibres cellulosiques, telles que coton, lin, rayonne et fibranne, à l'exception de la soie à l'acétate et la fibranne à l'acétate ; ils trouvent là un large emploi.

Tous les colorants directs sont solubles dans l'eau et contiennent un ou plusieurs groupes sulfoniques acides comme solubilisants. Les groupes sulfoniques sont parfois remplacés par des groupes carboxyliques, qui n'ont que rarement pour but de solubiliser le colorant ; réunis à d'autres, ils rendent le colorant à même de former des complexes avec des sels métalliques.

I.2.3.3. les colorants basiques

Les colorants basiques actuellement encore en usage, sont en petit nombre ; ils appartiennent aux classes les plus diverses. Ce sont :

- Des diaryl et triarylméthaniques
- Des dérivés du xanthène
- Des dérivés de l'acridine
- Des azines
- Des oxazines
- Des thiazines
- Des azoïques

Ces colorants ont des groupes amino libres ou substitués, en tant que chlorhydrates, ils sont solubles dans l'eau. Quelques colorants, comme Rhodamine B, contiennent encore un groupe carboxylique, mais le caractère basique reste prépondérant.

Les colorants basiques se signalent par leur pouvoir tinctorial et leur grande vivacité. Seuls les colorants dérivés du résorcinol, sont plus vivaces ; certains colorants de cuve et quelques colorants acides sont d'une vivacité équivalente. La solidité à la lumière des colorants basiques sur fibres de cellulose est en général faible. C'est pourquoi les pays industriels les emploient beaucoup moins actuellement. Certains tels que les Rhodamines, la Bleue victoria sont parfois utilisés pour des articles spéciaux, la plupart ne sont plus appliqués qu'à la fabrication d'articles de fantaisie de très grande vivacité de couleurs, mais où la solidité à la lumière ne joue aucun rôle.

Les colorants basiques ont trouvé une importante application dans la coloration des cuirs de tannage végétal, les produits tannants contenus dans le cuir formant des sels insolubles avec les groupes basiques des colorants, d'où une bonne solidité à l'usage.

1.2.3.4. Les colorants soufrés

Les colorants au soufre ou soufré, sont des colorants insolubles de haut poids moléculaire, obtenus par la sulfuration de combinaison organiques. Ils sont transformés en leuco dérivé sodique par réduction à l'aide de sulfure de sodium. Ces leuco montrent bien sur les fibres végétales et sont, après teinture, oxydés à l'air, en eau courante pour former à nouveau le colorant d'origine. Les colorations obtenues ont une solidité à la lumière assez bonne, même bonne et une assez bonne solidité à l'eau ; par contre, ces colorants ne sont pas solides au chlore et ne peuvent être utilisés pour des articles de couleur destinés à être blanchis. Ces colorants au soufre servent à grande échelle à la teinture du coton en bourre et de la fibranne s'ils doivent être tissés ultérieurement avec de la laine ou d'autres fibres.

1.2.3.5. Les colorants de cuve

Les colorants de cuve, en raison de leur constitution, font partie des familles ci-après :

- ✚ Indigoides.
- ✚ Colorants de cuve anthraquinoniques.
- ✚ Colorants de cuve naphthaléniques.
- ✚ Colorants dérivés du pérylène.
- ✚ Colorants Hydron (indophénolcarbazoles sulfurés).

- ✚ Colorants quinoniques.
- ✚ Colorants phtalocyanines.

On distingue parmi ces colorants, le groupe des colorants pour coton et celui des colorants pour laine. Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande solidité à la lumière.

I.2.3.6. Les colorants acides

Les colorants acides sont solubles dans l'eau ; ils appartiennent par leur structure, aux classes ci-après :

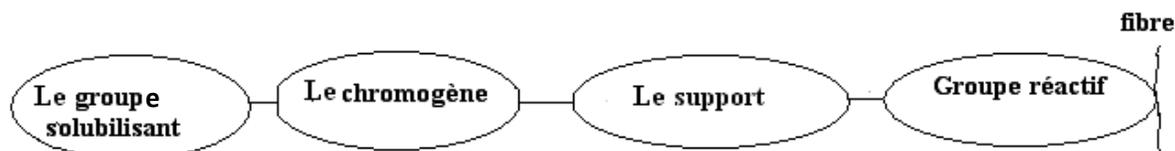
- ✚ Colorants azoïques.
- ✚ Colorants du triarylméthanique.
- ✚ Colorants anthraquinoniques.
- ✚ Colorants nitrés.
- ✚ Colorants dérivés de la pyrazolone.
- ✚ Colorants dérivés de la quinoléine.
- ✚ Colorants aziniques.

Les azoïques, les triarylméthaniques et les anthraquinoniques sont les plus importants. La solubilité dans l'eau des colorants acides tient le plus souvent à la présence d'un ou de plusieurs groupes sulfoniques dans la molécule du colorant. Dans un petit nombre de cas, la solubilité dans l'eau tient à celle d'un groupe carboxylique.

Les colorants acides sont utilisés pour la teinture et l'impression de la laine, de la soie, des fibres de polyamide et de polyacrylonitrile, la coloration du cuir et de papier, parfois des fourrures, dans les arts graphique, pour la préparation de laques de couleur, mais l'application est la teinture de la laine. Certains colorants acides ont été sélectionnés pour la teinture de la soie, ce qui permet d'obtenir des coloris très vifs et souvent solide à la lumière. Ils servent à la teindre les fibres artificielles de caséine, de protéine, d'arachide et de maïs, ainsi que les fibres de cellulose animalisée.

1.2.4. Mécanisme de fixation des colorants :

On peut schématiser la structure colorant-fibre ; une fois le colorant est fixé sur la fibre ; comme suit [3]:



Le support combine le chromogène avec le groupe réactif du colorant [8]. Le colorant peut se fixer sur la fibre soit par les forces de Van der Waals, liaison d'hydrogène ou bien par les interactions hydrophobiques, cette fixation dépend de la nature du colorant et de ces constituants chimiques. Le bon attachement entre le colorant et la fibre est le résultat de la formation de liaison covalente par des interactions électrostatiques quand le colorant et la fibre ont des charges opposées [9].

La réaction entre le colorant et la cellulose est provoquée par un agent alcalin (soude caustique-carbonate de sodium) qui absorbe l'atome du groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose.

Le pourcentage de fixation des colorants diffère d'un colorant à un autre [3].

1.2.5. La toxicité des colorants

Des travaux expérimentaux réalisés sur des animaux on relève, que certains colorants sont toxiques, raison pour laquelle les pouvoirs publics interdisent l'utilisation de certains colorants alimentaires et industriels [10]. Un colorant est toxique lorsqu'il possède la capacité de modifier le code génétique des cellules humaines et de déclencher potentiellement des effets cancérigènes [11].

De nombreux colorants utilisés dans l'industrie textile et de tannerie sont toxiques pour l'homme ou potentiellement nocifs pour l'environnement [12]. Comme exemple, les colorants acides renferment dans leurs grandes majorités des groupements azoïques. Cette fonction est à la

base de leur toxicité ; ils libèrent, par réduction, des amines aromatiques qui provoquent l'apparition des tumeurs chez l'homme [13].

Millerc s'est intéressé particulièrement à la toxicité des colorants azoïques, lesquels sont caractérisés par la présence de groupe (-N=N-). La rupture des liaisons azoïques de ces derniers entraîne la formation d'amines primaires qui causent la méthémoglobine caractérisée après empêchement du transport de l'oxygène dans le sang [10].

La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre [14]. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagéniques et cancérigènes. A titre d'exemple. On peut citer : 1,4phenylenediamine, 1-amino 2-naphtol, benzidine et benzidine substitués comme otoluidine [5]

En revanche, la toxicité des amines aromatiques est fortement liée à la structure spatiale de la molécule ou, en d'autres termes, à la position des groupes aminés. Par exemple, le 2-naphtylamine est cancérigène, par contre le 1-naphtylamine est beaucoup moins toxique que le premier [30]. La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituasse. Elle est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonâtes diminue la toxicité [15].

1.2.6.Problèmes environnementaux issus de l'industrie des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- ✚ pigments (industrie des matières plastiques) ;
- ✚ encre, papier (imprimerie) ;
- ✚ colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire) ;
- ✚ pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment) ;
- ✚ colorants capillaires (industrie des cosmétiques) ;
- ✚ colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique)
- ✚ carburants et huiles (industrie automobile etc.,....) ;

✚ colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc [3].

L'utilisation énorme des colorants dans l'industrie pose un principal problème environnemental qui est celui des quantités d'eaux rejetées et de leur charge chimique. Les autres questions importantes sont la consommation énergétique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives dans certains traitements.

Les émissions dans l'atmosphère sont habituellement captées à la source comme elles sont contrôlées depuis longtemps dans différents pays, d'où ils disposent de bonnes données historiques sur les rejets atmosphériques pour chaque procédé spécifique, mais ce n'est pas le cas pour les émissions dans l'eau. En effet, les flux provenant des différents procédés sont mélangés et donnent un effluent final dont les caractéristiques résultantes d'une combinaison complexe de facteurs, telle que les types de fibres et la présentation de matières traitées, les techniques mises en œuvre et les types de produits chimiques et d'adjuvants utilisés [16].

Devant l'extrême diversité des rejets, il est évident que les effluents issus de l'industrie textile et de tannerie déversés sans traitement approprié entraînent des changements indésirables dans le milieu récepteur et des pollutions très néfastes.

Actuellement, les rejets des deux industries sont lourdement chargés en colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture ; de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement. Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des colorants des effluents industriels [3],

I.2.7. Toxicité et pollution des effluents de tannerie

L'industrie de tannerie décharge des quantités énormes d'eau usage colorée, qui mène aux problèmes écologiques graves. La plupart des colorants utilisés pour la teindre en cuir sont toxiques mutagéniques et cancérigènes et elles sont habituellement d'origine synthétiques et avoir le complexe structure moléculaires aromatique [17].

L'emploi de certains produits chimiques dans le processus de transformation de la peau en cuir, et leur présence dans l'effluent même à faible concentration exerce une action toxique sur le milieu récepteur. Cette toxicité se traduit par une perturbation plus ou moins grave du métabolisme d'un organisme selon qu'il soit une bactérie, une algue, un microcrustacé, un poisson ou l'être humain.

En tannerie la toxicité est due à l'influence des sels de chromes de l'opération de tannage, et surtout en majeure partie par les sulfures utilisés au niveau de pelanage. Il en résulte en conséquence une diminution notable de l'efficacité des stations d'épuration biologique [18].

I.2.8.Élimination des colorants

Des volumes très importants d'effluents aqueux colorés sont déchargés dans la nature par plusieurs secteurs industriels, tels que : textile, cuire, lessive, papier, caoutchouc, plastique et peintures, etc. Le versement de ces eaux colorées directement dans la nature sans traitement cause des dégâts sévères sur la vie aquatique ainsi que sur les humains car les colorants sont dans leurs majorités toxiques et ils libèrent des amines aromatiques cancérigènes. Donc pour le traitement des effluents, La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley [19] et kurbus et al. [20] se divisent en trois types:

Biologique

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie

Physique

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Adsorption (sur charbon actif),
- Osmose inverse, filtration,
- Incinération.

Chimique

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),
- Réduction (Na₂S₂O₄),
- Méthode complexométrique,
- Résine échangeuse d'ions.

Seuls les procédés les plus couramment rencontrés seront abordés succinctement dans les paragraphes suivants, en prenant soin d'évoquer à la fois leurs intérêts et leurs fonctionnements vis-à-vis du traitement des colorants.

1.2.8.1. Méthodes biologiques

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existée. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes: traitements en aérobie; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie; dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène.

A. Traitement aérobie

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques. Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles [21]. Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement [22]. La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation.

B. Traitement anaérobie

En absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la

couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature [23,24]. Vencesl au et al. [25] ont estimé la réduction de coloration par les procédés biologiques à seulement 10-20 %. Cette constatation laisse à présager d'autres techniques qui permettraient d'abaisser le degré de réfractabilité de la charge polluante en association avec les méthodes biologiques.

1.2.8.2.Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour :

- (i) le traitement des organiques dangereux présents en faibles concentrations.
- (ii) en prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante.
- (iii) le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation.
- (iv) en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [26].

1.2.8.3.Méthodes physiques

A. Filtration sur membrane

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse.

La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran» [27,28].

L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension [29], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

Actuellement, des recherches sont menées dont le but de mettre en oeuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants [28] à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés.

B. Méthode physico-chimique: coagulation – floculation

Sous le terme de coagulation–floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des floculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floccs). Les floccs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [19]. Par ailleurs, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau.

C. Adsorption sur charbon actif et autres matériaux

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquide que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Nous y reviendrons par la suite.

Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [26].

D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé: leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

Cependant, ces méthodes sont très onéreuses et présentent certains inconvénients comme le coût élevé des opérations [30]. L'évaluation du potentiel d'utilisation des matériaux largement disponibles et non coûteux comme les argiles vise à les proposer en tant qu'alternative ou complément aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses, employées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques et des colorants.

Partie II. Généralités sur les argiles et phénomène d'Adsorption

I.3. Définitions des argiles

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par dégradation physique et mécanique puis par altération chimique [31]. Elles tirent essentiellement leurs origine d'altération chimique de certains minéraux composant les minéraux parent [32].

Les argiles ont une origine géologique secondaire [3], elles ont été formées par la dégradation des roches ignées (volcaniques) due à des phénomènes d'érosion et d'altération chimique sous l'action des agents atmosphériques [33].

Actuellement, il n'existe pas de définition unique du terme argile. Le mot argile englobe deux commutations, l'une liée à la taille des grains ($<2\mu\text{m}$) et l'autre à la minéralogie [34]. Ce sont des silicates d'alumine hydratés d'une structure feuillet qu'on appelle phyllosilicates [33].

Ils sont organisés en couches planes infinies constituées d'unités structurales tétraédriques(T) et octaédriques (O) reliées par leurs sommets. Ce type de structure à très grande surface spécifique associée à des caractéristiques physico-chimiques très particulières, explique la capacité des argiles à admettre de nombreux échanges de cations et d'anions dans le réseau ou adsorbés en surface.

On distingue 5 niveaux d'organisation :

- Les plans sont constitués par les atomes
- Les couches tétraédriques (T) principalement siliceuses ou octaédriques (O) principalement alumineuse, sont formées par une combinaison des plans
- Les feuillets correspondent à des combinaisons des couches
- L'espace interfoliaire : c'est le vide séparant deux feuillets de même structure, il peut être occupé par des cations (éventuellement hydraté) [34].
- Le cristal résulte de l'empilement de plusieurs couches (Figure I.1) [16,35].

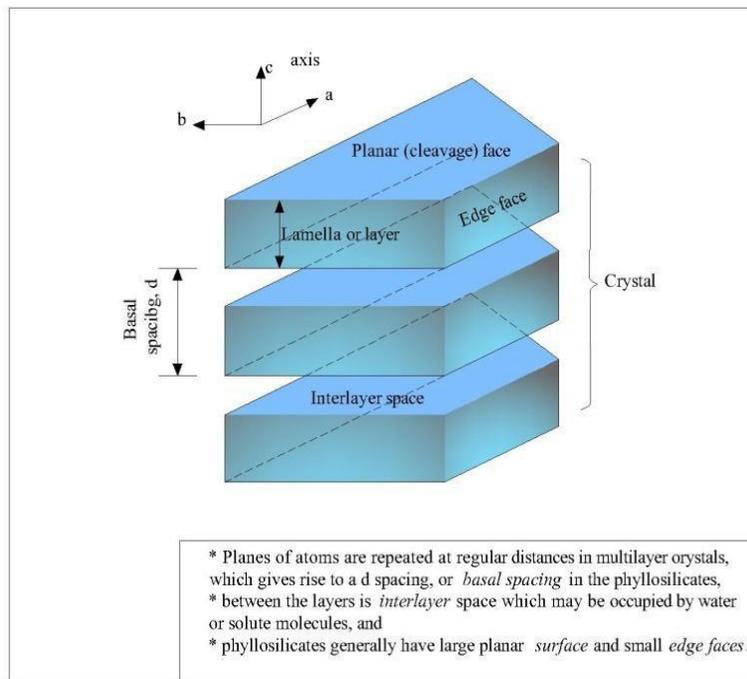


Figure I.1 : Structure générale des phyllosilicates (White, 1999)

I.3.1. Structure et classification des minéraux argileux

I.3.1.1. Structure des minéraux argileux

L'élément constitutif de base des silicates est le tétraèdre SiO_4^{4-} dans lequel un atome de Si est entouré de 4 atomes d'O (Figure I.2). Dans les phyllosilicates les tétraèdres s'agencent en partageant des oxygènes pour former un réseau hexagonal plan. Les O non partagés pointent tous dans la même direction.

Les feuillets tétraédriques s'associent à des feuillets octaédriques composés d'un assemblage d'octaèdres couchés sur une face, composés d'un cation central et 6 O ou OH^- (Figure I.2).

Cette configuration permet d'accueillir des cations plus larges tels que : Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} [36].

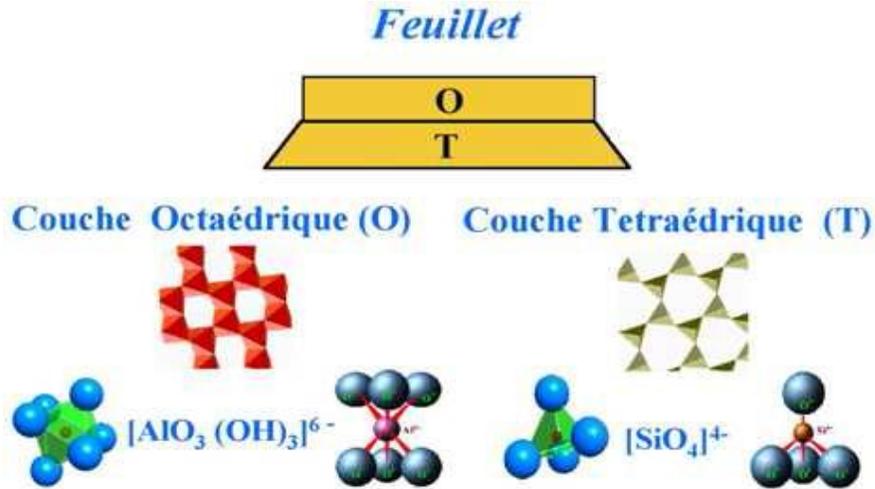


Figure I.2. Schéma d'un feuillet élémentaire d'un phyllosilicate [37]

Ainsi, la structure des argiles est formée généralement d'un empilement de feuillets séparés les unes des autres par des espaces interfoliaires. Selon la disposition des feuillets, deux types d'empilements peuvent être distingués (Figure I.3). Le cas le plus simple est celui où la couche est formée de deux feuillets, l'un Te et l'autre Oc, c'est le type 1:1. L'autre cas est celui où les feuillets sont disposés de la manière suivante : Te-Oc-Te ce type est noté 2 :1

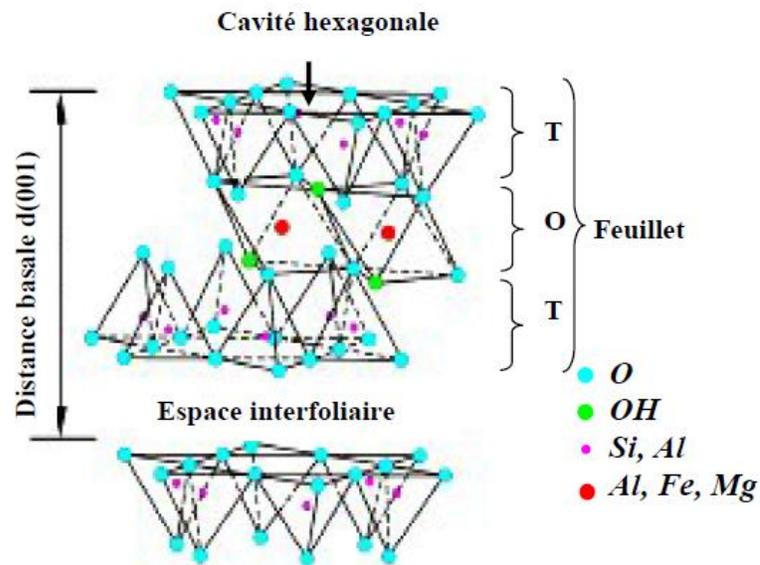


Figure I.3. Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaire dans une argile (cas de smectite) [34]

I.3.1.1. *Classification des minéraux argileux*

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (1966-1972) et plus tard, ceux de Pédro (1994) [20], ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur l'utilisation des critères suivants [38]: (Figure I.4).

1/ la structure et la combinaison des couches ; 2/ le type de cations octaédriques ; 3/ la charge de la couche interfoliaire; 4/ la nature des éléments dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau). Des critères additionnels peuvent aussi être considérés comme : 5/ le polytypisme (ou mode d'empilement), 6/ la composition chimique, 7/ le type de couches et la nature des empilements dans les familles interstratifiées régulières ou désordonnées [39]

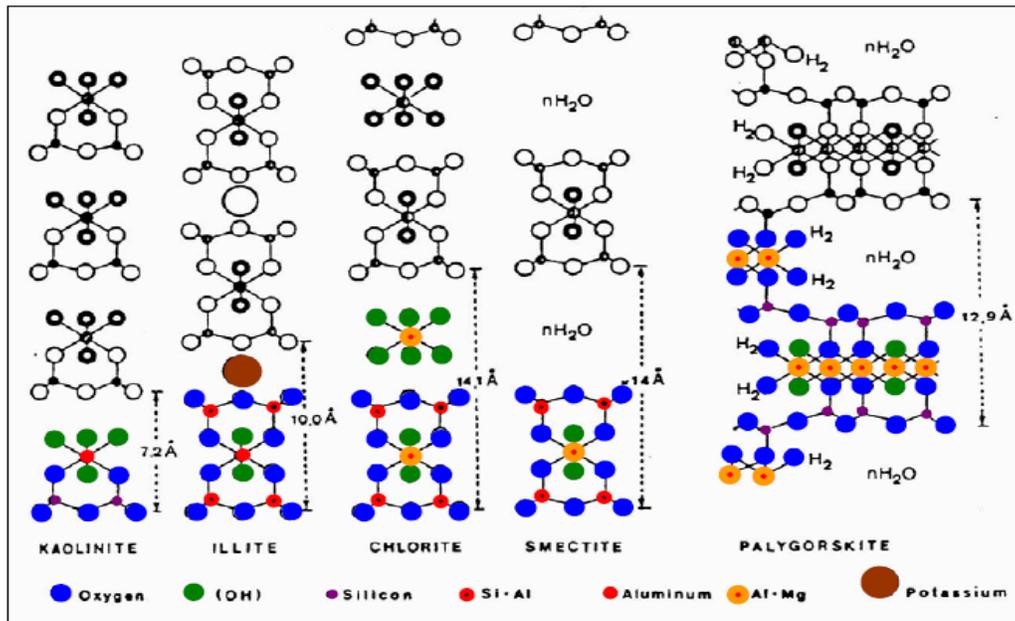


Figure I.4. Schéma général de la structure des grands groupes de minéraux argileux [39]

On distingue ainsi 4 groupes [34, 39-40] :

- ❖ Minéraux à 7Å: Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1, correspondent au groupe de la kaolinite.

- ❖ Minéraux à 10Å: Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1, l'épaisseur du feuillet varie de 9.3 à 15 Å. Cette série se divise en deux groupes :
 - Groupe avec un espace interfoliaire constant, cas des micas $d = 10 \text{ \AA}$ avec des cations K^+ dans l'espace interfoliaire.
 - Groupe avec un espace interfoliaire qui varie, cas des smectites et des vermiculites avec $d = 15 \text{ \AA}$ [41].
- ❖ Minéraux à 14Å: Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires, le cas des chlorites ;
- ❖ Minéraux interstratifiés: L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles, correspondent au groupe du chlorite [16].

a. Le sous groupe

Les groupes précédents se subdivisent chacun en deux sous groupes suivant que les couches octaédriques sont di-ou trioctaédriques, c'est-à-dire contiennent deux (di) cations trivalents, avec un octaèdre inoccupé, ou trois (tri) cations divalents ; par exemple le groupe 'serpentine-kaolin' se décompose en trois sous-groupes Trioctaédriques, Dioctaédrique, Ditrioctaédriques [35].

b. Les espèces

Les espèces, n'est pas défini par les mêmes propriétés car à cause de l'empilement des feuillets qui a été retenu, dans d'autres c'est la nature des cations des plans octaédrique. Le maintien des noms d'espèces en fonction de l'un ou l'autre de ces deux critères est justifié par des raisons très adaptés [35].

Les tableaux I.2 et I.3 reprennent respectivement, la classification des minéraux argileux selon le type et la charge z du feuillet.

Tableau I.2. Classification des minéraux argileux [42].

Type	Groupe	Sous groupe	Espèces	Formules	Caractère de la couche octaédrique
1 :1	Kaolinite	Kaolinites	Dichite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Di
			Nacrite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	
Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$				
Métahalloysite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$				
Halloysite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 4H_2O$				
		Serpentine	Antigorite	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	Tri
		Pyrophyllite	Pyrophyllite	$Al_2Si_2O_{10}(OH)_2$	Di
2 :1	Talc	Talc	Talc	$Mg_3Si_2O_{10}(OH)_2$	Tri
		Smectite dioctaédrique	Montmorillonite	$(Al_{1.67}Mg_{0.33})Si_4O_{10}(OH)_2$	Di
	Smectite trioctaédrique	Saponite	$Mg(Si_{3.67}Al_{0.33})O_{10}(OH)_2$	Tri	
	Vermiculite	Vermiculite dioctaédrique	Vermiculite Dioctaédrique	$(Al,Fe\dots)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$	Di
		Vermiculite trioctaédrique	Vermiculite	$(MgFe\dots)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$	Tri
	Mica	Micas dioctaédrique	Muscovite Illite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ $K_{0.5}(Al_{0.5}Si_{3.5}O_{10})(OH)_2$	Di
Micas trioctaédrique		Phlogopite	$KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$	Tri	
2 :1 :1	Chlorite	Chlorite dioctaédrique	Sudiotite	$(Al_4Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$	Di
		Chlorite trioctaédriques	Espèces différentes	$(MgFe\dots)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$	Tri

Tableau I.3. Classification des phyllosilicates en fonction de la charge z du feuillet [42].

Type de feuillet	Charge du feuillet et nom du sous-groupe	Nombre n de cations en couche octaédrique
Minéraux à 3 plans anioniques kaolinite n =4 : dioctaédrique ou phyllites 1/1 ou phyllites à 7 Å	Z=0	Kaolinite n = 4 : dioctaédrique
		Serpentine n =6 trioctaédrique
Minéraux à 4 plans anioniques ou phyllites 2/1 ou phyllites à 10 Å	Z=0	Pyrophyllite n = 4 : dioctaédrique
		Talc n = 6 trioctaédrique
	0,25<Z<0,6	Smectites n = 4 dioctaédrique / n = 6 trioctaédrique
	0,25<Z<0,6	Vermiculites n = 4 dioctaédrique / n = 6 trioctaédrique
	Z =1	Micas n = 4 dioctaédrique / n = 6 trioctaédrique
Z =2	Micas durs n = 4 dioctaédrique / n = 6 trioctaédrique	
Minéraux à 6 plans anioniques ou phyllites 2/1/1 ou phyllites à 14 Å	Z variable	Chlorites n = 4 dioctaédrique / n = 6 trioctaédrique

I.3.2. Les différentes familles de minéraux argileux

A. Les Kaolins :

A.1. Définition : le terme Kaolin, d'origine chinoise vient de « Koling » il signifie littéralement « haut colline ». Cette matière première entrant dans la fabrication des porcelaines chinoise était extraite d'une colline proche de Kingteching à partir de 210 avant Jésus-christ.

Le kaolin est une roche composée essentiellement de Kaolinite, résultant de la décomposition des grains et est feldspaths par hydrolyse sous un climat chaud et humide ou par une action hydrothermale.

La kaolinite est une argile TO dioctaédrique qui est constitué d'un empilement régulier de feuillets composés d'une couche tétraédrique siliceuse en alternance avec une couche octaédrique alumineuse (Figure I.5). On la trouve soit sous forme hydraté ou non. Elle a pour formule $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. [34-35,43]

A.2. *Structure et composition chimique*

La matière première, principalement utilisée dans notre étude, est le kaolin qui est constitué essentiellement de kaolinite. La kaolinite présente une structure de type 1:1, avec une équidistance d'environ 7Å et elle est de type dioctaédrique (un site octaédrique sur trois restes vacants). Les trois sites de la couche octaédrique sont donc remplis par deux cations d'aluminium et le troisième site est lacunaire. La formule structurale varie peu du fait de l'absence de substitutions tétraédriques et de rares substitutions octaédriques: $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Les feuillets élémentaires de la kaolinite sont formés de l'empilement d'une couche de tétraèdres de silice et d'une couche d'octaèdres d'hydroxyde d'aluminium [35,42].

C'est la position des sites vacants qui permet de différencier les minéraux de type 1: 1 : kaolinite dickite et nacrite. Les faces basales sont de deux types, constituées, soit d'ions oxygène organisés en réseau hexagonal, soit d'OH en assemblage compact.

A.3. *Utilisation*

- La kaolinite est largement utilisée en céramique.
- Elle est aussi utilisée par voie orale, elle permet de traiter certains troubles digestifs. Elle tapisse la muqueuse gastro-intestinale, la protège, aide à sa cicatrisation et absorbe les toxines présentes dans le tube digestif (elle a en effet un fort pouvoir absorbant). Ainsi la kaolinite est excellente pour les problèmes d'estomac, de ballonnements et de transit trop rapide.
- La kaolinite calcinée est utilisée dans la lutte biologique contre le puceron cendré du pommier.

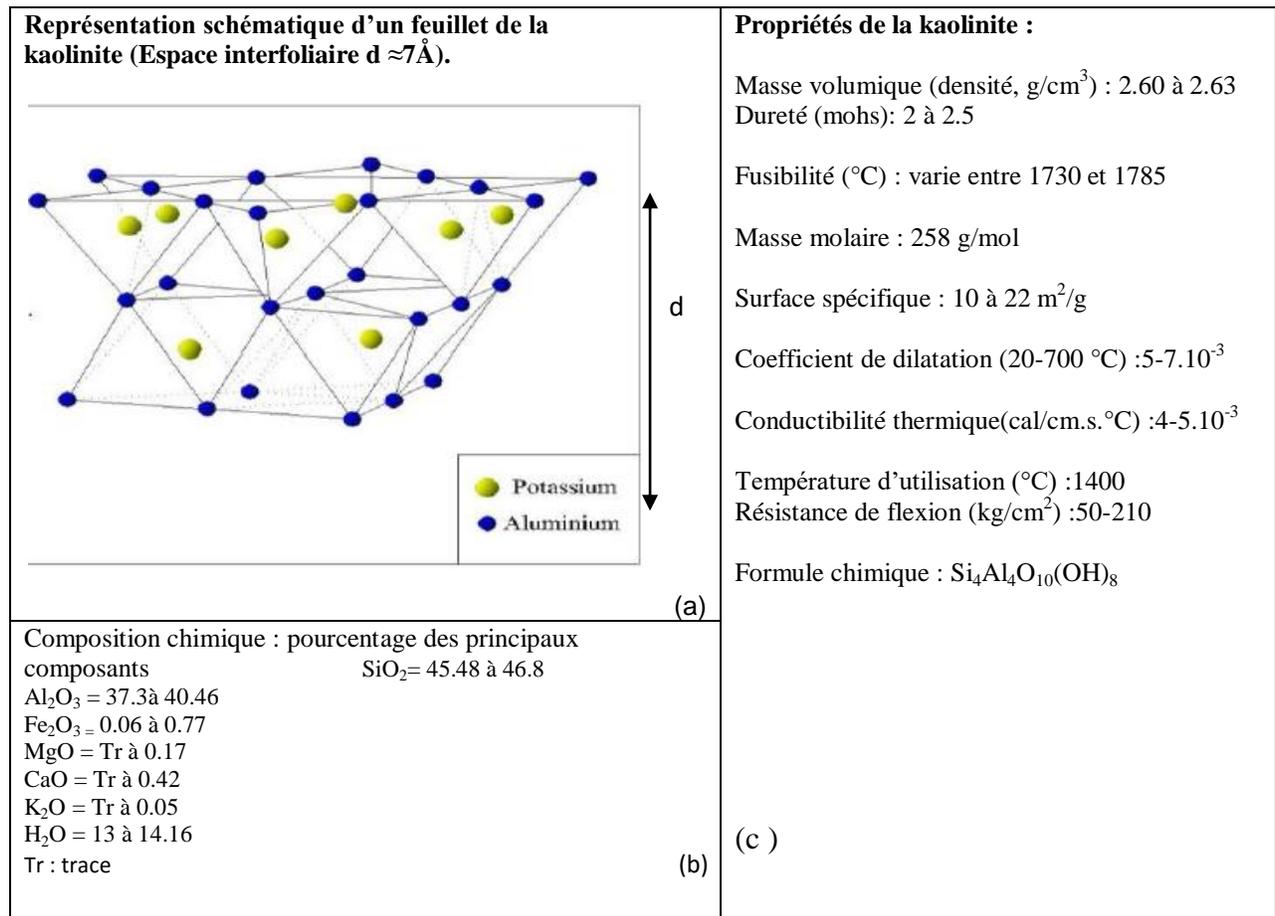


Figure I.5.(a) :Modèle schématique de la couche kaolinite [42];(b) : Composition chimique de la kaolinite [42]; (c) : Propriétés de la kaolinite [44]

A.4. *Morphologie*

La morphologie des cristaux est généralement assez régulière. Ceux-ci se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales (Figure I.6 (a)), souvent allongées et parfois réduites à de simples losanges, délimitées par les faces basales (001) et les faces latérales (110), (110) et (020) (Figure I.6 (b)). Les dimensions des cristaux varient sensiblement, leur diamètre étant compris entre 0,04 et 5 μm et leur épaisseur entre 10 et 200 nm [42].

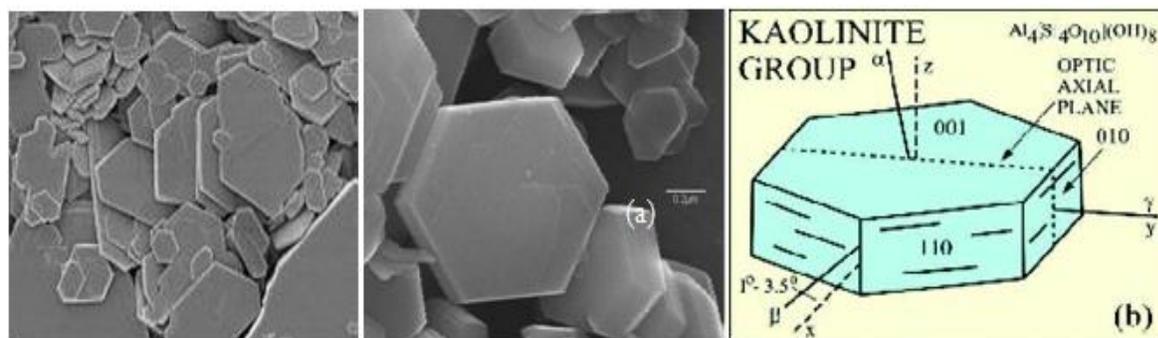


Figure I.6: (a) : Morphologie d'une kaolinite bien cristallisée (b) : Représentation d'une plaquette de kaolinite.

A.5. halloysite

Elle est formée de feuillets de Kaolinite séparés par des couches d'eau, sa formule chimique est $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot n H_2O$ (avec $n=4$), la distance du grand espacement réticulaire devient 10 \AA , mais par chauffage l'eau peut être chassée et on retrouvera celle de la Kaolinite 7 \AA . Cette halloysite déshydratée s'appelle la métahalloysite. Au microscope électronique, l'halloysite présente souvent l'aspect de tubes qui sont dus à l'enroulement des feuillets [16, 45].

A.6. Formation

A.6.1. Les kaolins primaires ou kaolins résiduels

La plupart des argiles et minéraux argileux proviennent de la transformation de silicates primaires ou de roches volcaniques comme le cas du kaolin de Tamazert (Est algérien), sous l'influence de processus physiques et chimiques impliquant les eaux de la surface de l'écorce terrestre. Certaines substances, une fois dissoutes dans l'eau, augmentent le caractère acide de celle-ci, accélérant ainsi la décomposition des minéraux primaires. Helgeson et Mackenzie [46] ont montré que la dissolution du gaz carbonique atmosphérique peut, lors de l'hydrolyse, tripler les vitesses de décomposition des feldspaths potassiques et donc la formation de la kaolinite. Si le drainage de ces roches par l'eau est abondant, ce processus géochimique naturel conduit directement à la formation de la kaolinite. D'après Helgeson et Mackenzie [46], dans les mêmes conditions d'hydrolyse, la formation de kaolinite est dix fois plus rapide à partir de l'albite que des feldspaths potassiques et donc la formation de la kaolinite.

A.6.2. Les kaolins secondaires ou sédimentaires

Les kaolins secondaires (le cas du kaolin de Djebbel Debbagh, Est algérien), peuvent être entraînés par les eaux de ruissellement. Ils se mélangent alors au sable et se déposent dans des fosses. Ils constituent alors des kaolins dits secondaires ou sédimentaires. Il existe deux zones possibles pour la formation de ces dépôts :

1) En eau douce

Si les argiles, généralement chargées négativement dans l'eau "pure", ne rencontrent pas de cations susceptibles de favoriser leur floculation, elles restent longues temps en suspension. Il s'ensuit un tri sélectif des éléments indésirables en fonction de leur aptitude à sédimenter. Les particules les plus lourdes, qui se déposent en premier, sont ainsi recouvertes par un kaolin riche en kaolinite. Les micas, formés de feuillets qui flottent également longtemps sur l'eau, se retrouvent alors généralement mélangés à la kaolinite.

2) En eau de mer

Au contact de l'eau de mer, riche en cations, près de 90% des argiles chargées négativement floculent. Ces dépôts, qui forment alors des bouchons constitués de kaolinite impure, sont communément appelés argiles kaoliniques (mélange avec d'autres éléments tels que micas, quartz, pyrites, etc.).

La qualité d'un kaolin dépend beaucoup des composés autres que la kaolinite, qu'il contient aussi que la nature et la concentration des impuretés. Les kaolins seront d'autant plus réfractaires qu'ils seront plus purs. De plus les impuretés rendent les matériaux unis, moins résistants à la corrosion chimique et aux brusques variations de température [45].

B. Smectites

La smectite se trouve uniquement sous forme de très petites particules. Leurs structures à été établie d'abord par Hoffman Endell et Wilm en 1933 [31]. Ces particules sont elles-mêmes constitués d'un empilement de feuillets unitaires, formant spatialement une structure de type « jeu de cartes » [31,47].

Les smectites sont des phyllosilicates de type 2:1 (T.O.T) constitués de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (Figure I.7). Les minéraux smectites différent selon que les substitutions isomorphiques sont prédominantes dans les couches tétraédriques

et/ou octaédriques ainsi que selon la composition chimique de leurs couches octaédriques autrement dit suivant que si le minéral est dioctaédrique (beidellite, montmorillonite, nontronite) ou trioctaédrique (saponite stevensite) [48].

- Les saponites sont reliées au talc par leur structure et composition. Elles sont présentes dans les lacs en contexte évaporitique ou dans les bassins, formées par altération de basates océaniques.

-Les smectites dioctaédrique sont reliées à la pyrophyllites par leurs structures et leur composition. Les montmorillonites se divisent en 2 membres liés par une solution solide plus ou moins complète, entre les montmorillonites (substitutions octaédriques) et les beidellites (substitutions tétraédriques). Les nontronites constituent le pôle beisellique riche en Fe [16].

Les substitutions peuvent être soit dans les couches tétraédriques (Si^{4+} par Al^{3+}), soit dans la couche octaédrique (Al^{3+} par Mg^{2+} ou Fe^{2+}), et confèrent une charge négative au feuillet [40].

Une des propriétés caractéristique des smectites est leur capacité à retenir dans l'espace interfoliaire des molécules d'eau, des molécules organiquesEn fonction de l'humidité relative ambiante et de la nature des cations interfoliaire, le nombre de couche d'eau interfoliaire varie (Mac Ewan et Wilson, 1980). Ainsi, dans des conditions d'humidité relative classique, les smectites contiennent généralement une ou deux couches d'eau par espace interfoliaire, et leur distance basale (001) est alors respectivement 12,5 ou 15Å environ (2,5Å de plus par couche d'eau par rapport à l'illite)[49]. Des molécules d'eau sont ainsi susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire et le degré d'hydratation dépend de la nature du cation interfoliaire et de l'humidité relative. Il est possible d'augmenter la distance basale des smectites en remplaçant l'eau de l'espace interfoliaire par un composé organique. Le plus utilisé est l'éthylène glycol car il confère aux smectites une distance basale de 1,7 nm environ, quelle que soit la nature du cation interfoliaire [48].

B.1. La montmorillonite

Elle fait partie de la famille des smectites dioctaédriques. Les couches tétraédriques et octaédriques sont combinées de façon que tous les sommets des tétraèdres soient liés à une extrémité hydroxyle de la couche octaédrique, formant ainsi une couche commune. Les atomes communs entre les couches octaédriques et tétraédriques deviennent alors des oxygènes au lieu

des hydroxyles [37]. Donc cet argile est de type (2:1) et de structure $(M(Al_{1,67}Mg_{0,33}OH_2)Si_4O_{10})$ avec «M = Na, K ou Ca », elle se caractérise par d'importants phénomènes de dilatations et de substitutions isomorphes et est très répandue dans les sols[Scrano, 1997]. La montmorillonite est une smectite dioctaédrique où l'ion Na^+ joue le rôle de cation neutralisant de la charge induite par les phénomènes de substitution partielle soit de Al^{3+} octaédrique par Mg^{2+} ou Fe^{2+} soit de Si^{4+} tétraédrique par Al^{3+} .

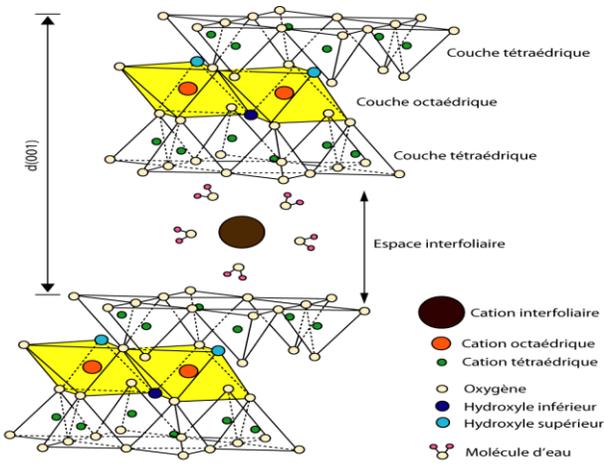
<p>Représentation schématique de la structure d'une smectite</p>  <p>(a)</p>	<p>Propriétés de la smectite</p> <p>Masse volumique γ (g/cm³): 2.12 à 3.00</p> <p>Dureté (morhs): minéral très tendre, se laisse couper comme le savon</p> <p>Fusibilité : la montmorillonite calcique est infusible, les variétés saturées par le sodium fondent vers 1000 °C</p> <p>Solubilité : il est facilement attaqué; partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique, il est totalement décomposé par l'acide sulfurique</p> <p>Surface spécifique : 800 m²/g Formule chimique : $(OH)_4Si_8(Al_{3.34}Mg_{0.66})O_{20}, nH_2O$ (ou $Na_{0.66}$ au lieu de $Mg_{0.66}$)</p>
<p>Composition chimique : pourcentage des principaux composants</p> <p>SiO₂= 50.04 à 57.49</p> <p>Al₂O₃= 17.18 à 25.10</p> <p>Fe₂O₃ = 0.5 à 5.65</p> <p>MgO = 0.23 à 3.18</p> <p>CaO = 0.23 à 1.72</p> <p>K₂O = 0.28 à 1.27</p> <p>H₂O = 7.63 à 20.00</p> <p>(b)</p>	<p>(c)</p>

Figure I.7.(a) Modèle structural d'une smectite; (b) : Composition chimique d'une smectite ; (c) : Propriété d'une smectite[42].

Les propriétés particulières de ce type d'argile sont les suivantes:

- Les cohésions entre les feuillets sont faibles. Le clivage est aisé et spontané dans l'eau et par conséquent, il se produit une grande dispersion.
- Quand il n'y a pas de clivage, l'eau et ses électrolytes se placent entre les feuillets et les éloignent les uns des autres en causant le gonflement des argiles.
- La surface spécifique de la montmorillonite peut aller jusqu'à $800 \text{ m}^2/\text{g}$, ce qui explique sa tendance à fixer des cations échangeables.
- La surface de la montmorillonite présente une grande dispersion et une importante réactivité, notamment vis-à-vis de l'ion OH^- [50].

B.2. Les bentonites

B.2.1. Origine de la bentonite

L'altération et la transformation hydrothermale des cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la formation des minéraux argileux qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton découvert en 1888 dans le Wyoming USA [51].

Dans la nature la bentonite est rencontrée sous forme de mélanges essentiellement de montmorillonite-beidillites ou de montmorillonite-illite, en plus d'autres minéraux argileux en faibles proportions [51].

La bentonite commerciale contient plus de 75 % de montmorillonite; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France) [52].

La bentonite est une argile de type montmorillonite. Ainsi, il existe des bentonites qui sont riches en sodium, d'autres en calcium, potassium ou magnésium [53].

A l'état naturel, elle présente des particules très fines; sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés qui lui sont associées. Elle est souvent blanche, grise ou légèrement jaune.

L'une des propriétés physiques les plus remarquables de la bentonite est le gonflement à l'eau. En effet, son volume peut être multiplié par 10 à 15 fois par rapport à son volume original

[54]. La bentonite se caractérise par une capacité d'échange cationique élevée de 80 à 150 milliéquivalent /100g [41].

Les bentonites comme l'argile ont la propriété d'adsorber certains cations et anions à leurs surfaces et de la maintenir à un état échangeable [55], la réaction d'échange étant stœchiométrique.

Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes,..., etc.) [56]. La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage [50].

Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation).

Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques (les plus fréquentes) sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée.

L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption.

Les principaux pays producteurs sont les Etats-Unis (environ 4 millions de tonnes par an) la Grèce et l'Allemagne. En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (Ouest Algérien).

On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [50,57].

B.2.2 . Structure et composition de la bentonite

La bentonite est une roche tendre, friable, très onctueuse au toucher, de teinte blanchâtre, grisâtre ou légèrement teinté de bleu. C'est une terre douée d'un pouvoir gonflant au contact de l'eau (5 à 30 fois son volume initial). Elle est constituée, principalement, par un minéral argileux appelé montmorillonite. La montmorillonite est composée de feuillets complexes à trois couches, séparés par des molécules d'eau (Figure I.7).

B.2.3. Utilisations

Du fait de son exploitation peu coûteuse et de ses propriétés physico-chimiques intéressantes, la bentonite est utilisée dans beaucoup d'industries, essentiellement [57]:

- Comme adjuvant pour nourriture animale ;
- Comme dégraissant et terre décolorante pour l'élimination des composés organiques;
- Pour le génie civil : voiles d'étanchéité, injections de ciment (liant) et comme additif aux amendements des sols ;
- Pour les boues de forages ;
- Pour la fabrication des moules de fonderie ;
- Pour le bouletage du minerai de fer ;
- Comme catalyseur et échangeur d'ion ;
- Pour la fabrication du savon ;
- Pour l'industrie du papier, de peinture et de textile etc....

C. Illite :

Cette argile est une phyllosilicates de type (2:1) ; en effet, l'illite est constituée de l'association d'une couche octaédrique (alumineuse) et deux couches tétraédriques (siliceuses) [42] (Figure I.8). C'est un matériau de transition entre les micas muscovitiques et la montmorillonite. L'illite est une argile très répandue dans les sols et est un précurseur des minéraux tel que la vermiculite et les smectites. Elle se transforme dans la couche intermédiaire par substitution des cations non échangeables avec des cations hydratés échangeables [58].

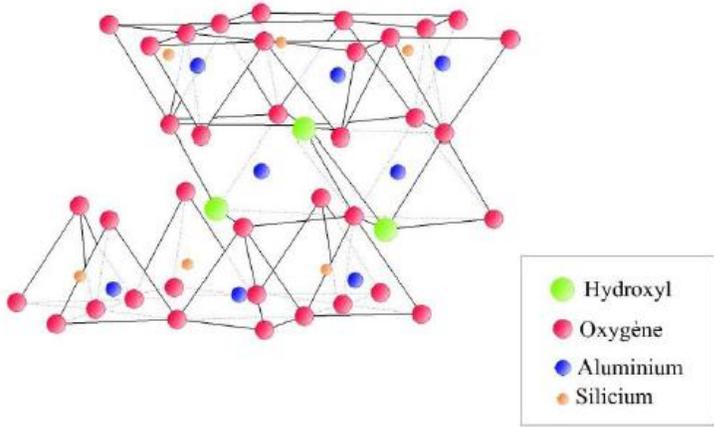
<p>Structure d'une illite (a)</p> 	<p>Propriétés de l'illite :</p> <p>Masse volumique γ (g/cm³) = 2.12 à 3.00</p> <p>Dureté (morhs): 2</p> <p>Fusibilité : la température de fusion est de 1375 °C</p> <p>Masse molaire : 814 g/mol</p> <p>Surface spécifique : 100 m²/g</p> <p>Solubilité : elle est peu soluble dans l'eau et peu attaquable par les acides</p> <p>Formule chimique :</p>
<p>Composition chimique : pourcentage des principaux composants</p> <p>SiO₂ = 45.48 à 46.8</p> <p>Al₂O₃ = 7.8 à 28.97</p> <p>Fe₂O₃ = 2.27 à 17.90</p> <p>MgO = 1.32 à 3.23</p> <p>CaO = 0.16 à 0.81</p> <p>K₂O = 0.09 à 7.47</p> <p>H₂O = 6.03 à 11.27</p> <p>(b)</p>	<p>$K_{0.5}(Al_{0.5}Si_{3.5}O_{10})(OH)_2$</p> <p>(c)</p>

Figure I.8 :(a) : Modèle structural d'une illite; (b) : Composition chimique d'une illite ; c) : Propriété d'une illite.

I.3. 3. Les impuretés dans les argiles

Comme toute matière abondante dans la nature, l'argile brute est constituée d'un composant minéral « Kaolinite, Illiteetc. » et certaines impuretés. Parmi les impuretés qui se trouvent dans les argiles :

- ✓ Oxydes et hydroxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).
- ✓ Minéraux ferrières : l'hématite Fe₂O₃, la magnétite Fe₃O₄.
- ✓ Carbonates : la calcite CaCO₃, la dolomite CaMg (CO₃)₂.
- ✓ Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite Al (OH)₃.
- ✓ Matières organiques [33,41].

1.3.4. Propriétés physicochimiques des argiles

Les propriétés de minéraux des sols sont étudiées de façon approfondie à propos des phénomènes physico-chimiques aux interfaces, les caractéristiques des minéraux liées à leur composition chimique et à leur structure et qui jouent un rôle déterminant dans ces phénomènes [44].

1.3.4.1 .Capacité d'échange cationique (CEC)

Les argiles ont la capacité de fixer de façon réversible des cations en solution, la capacité d'échange cationique correspond au nombre des charges négatives susceptibles de fixer des cations dans les interfoliaire. Elle s'exprime en centi-mol.kg⁻¹ ou en milliéquivalents (meq) pour 100g de produit [37].

1.3.4.2.Degré d'hydratation

Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau. Cette eau modifie la dimension de l'espace interfoliaire en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes qui constituent ainsi une réserve d'eau facilement échangeable. Les smectites et les vermiculites offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses [59].

1.3.4.3. Réactivité

La petite taille de certains minéraux argileux et les particules de leur structure explique leur forte réactivité liée à une surface spécifique élevée et à une capacité variable à échanger de nombreux cation et anions, présente dans le réseau cristallin ou absorbés à la surface. Les nombreuses interactions eau-argile varient avec les paramètres du milieu environnement : composition chimique, concentration, température, pH.....[39]

1.3.4.4. Charge des surfaces argileuses

La charge des surfaces argileuses est connue par les travaux de Brindley [60] et Bailey [61]. Cette charge est variable et dépend de la structure du feuillet.

Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre. Sa capacité d'échange cationique est très faible. Les feuillets adhèrent les uns aux autres par l'interaction des forces de Van Der Waals.

Pour les Smectites, le feuillet est chargé négativement à cause des substitutions isomorphiques. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée.

Enfin pour l'illite, les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables ce qui donne une capacité d'échange cationique faible [41].

1.3.4.5. Surface spécifique des argiles

C'est la surface des feuillets et de celle de leurs bordures, exprimée en m^2 ou cm^2 par gramme d'argile. La mesure de la surface spécifique présente plusieurs difficultés:

- La disposition ou la superposition des feuillets n'est pas uniforme et ordonnée pour estimer théoriquement la surface spécifique.
- L'eau adsorbée par l'argile n'est jamais désorbée en totalité. Sing [62], lors de ses expériences d'adsorption d'azote sur les minéraux argileux, mesure une surface spécifique apparente inférieure à la surface réelle. Cette surface apparente croît à mesure qu'on désorbe l'eau contenue dans l'argile.

Pour Caillère et coll [63], il y a deux types de surfaces qu'on mesure par deux techniques différentes (azote et glycérol ou bleu de méthylène). L'azote présente une faible affinité pour les espaces interfoliaires et mesure par conséquent la surface externe. Le glycérol ou le bleu de méthylène peut au contraire solvater les cations échangeables. On met alors en évidence toutes les surfaces susceptibles d'entrer en contact avec le liquide; c'est la surface totale. La surface interne est calculée par soustraction de la surface externe à la surface totale [59].

1.3.4.6. Adsorption

Parmi les processus physico-chimiques, la technologie d'adsorption est considérée comme une technologie plus efficace et la plus prouvée ayant l'application potentielle dans l'eau et le traitement des eaux résiduaires [64].

L'adsorption est l'une des méthodes de séparation les plus efficaces pour enlever le dilué polluants ; et elle fournit les itinéraires pour la régénération, le rétablissement et la réutilisation du matériel adsorbant [65]. La plupart des systèmes d'adsorption conventionnels utilisent le charbon actif en dépit de son coût de production et de ses difficultés de régénération. Récemment, beaucoup d'adsorbants moins onéreux ont été testés [66] ; l'adsorption sur argile à fait l'objet de plusieurs travaux [67].

1.4. Le phénomène d'adsorption

1.4.1. Historique

Depuis très longtemps, les solides poreux sont connus pour leur capacité à retenir des quantités plus ou moins importantes de gaz condensables. En 1777, FONTANA avait remarqué que du charbon fraîchement calciné puis refroidi était capable d'adsorber plusieurs fois son propre volume de différents gaz [68]. Le terme d'adsorption est apparu en 1881, utilisé par KAYZER pour décrire le phénomène de condensation d'un gaz sur une surface, par opposition au terme « absorption » qui fait référence à une molécule de gaz qui pénètre dans le solide sans interagir [68].

Alors, tout atome ou molécule qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison entre la particule et la surface. Ce phénomène constitue « l'adsorption » [69].

Face au nombre toujours croissant de micro-polluants dans les eaux brutes, on devrait sans doute recourir de plus en plus aux procédés d'adsorption pour affiner les eaux de distribution [70].

1.4.2. Définition

L'adsorption est le phénomène qui consiste en, l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide). Il à son origine dans les forces d'attraction moléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsable de la cohésion des phases condensées (liquide ou solide). La surface de la phase qui attire les constituants de l'autre phase sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi absorbées constituent l'adsorbat [71].

L'adsorption d'une substance sur la surface d'un solide dépend principalement des propriétés texturales et structurales de ce dernier, et en particulier le nombre et la forme des pores ainsi que la nature des fonctions de surface. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat [72].

1.4.3. Types d'adsorption

La force d'adsorption et la nature des liens qui unissent les molécules adsorbées au solide varient dans une grande proportion selon les systèmes. Il est cependant possible de séparer l'adsorption en deux types :

- ✓ L'adsorption physique ou physisorption.
- ✓ L'adsorption chimique ou chimisorption.

a. L'adsorption physique

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mole. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [4].

En outre, ce type d'adsorption se caractérise par sa réversibilité relativement facile ainsi que par son manque de spécificité. L'adsorption est en général très rapide. La chaleur libérée (phénomène exothermique) est de l'ordre de 1 à 10 kcal /mole [73]

b. L'adsorption chimique

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 kcal/mol. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption [4]. On regroupe les caractères de deux types d'adsorption dans le tableau I.4.

Tableau I.4. Comparaison entre des adsorptions physique et chimique [71].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température du processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbât
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal/mole	Supérieur à 10 kcal/mole
Energie mis en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouche et monocouche	Formation en monocouche

1.4.4. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se traduit de façon globale par la baisse de la concentration en un ou plusieurs éléments de la phase liquide ; elle est aussi le résultat de la succession de plusieurs étapes intermédiaires. En effet, pour que l'adsorbât termine son parcours fixé à un site adsorbant, il faut qu'il ait franchi au moins quatre étapes énumérées comme suit (Figure I.9) [74-76] :

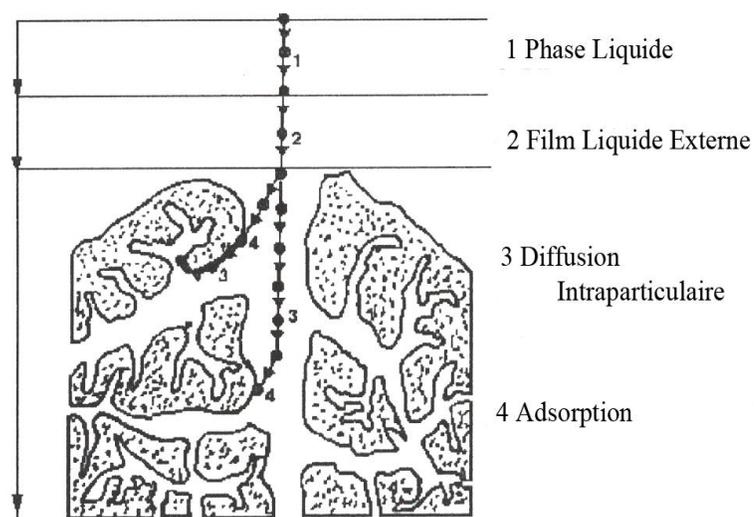


Figure I.9. Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [66, 71]

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes [4] :

- 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 (diffusion 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 graines vers les sites actifs).
- 4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I.4.5. Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbât dépend de nombreux paramètres qui sont:

a. La nature de l'adsorbât

D'après la règle de LUNDELIUS : « Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Pour qu'une molécule soit adsorbée, il faut d'abord rompre le lien avec le solvant [69].

b. La nature de l'adsorbant

Toute surface solide, y compris la surface miroitante des cristaux se présente rugueuse au à l'échelle microscopique. Donc « tout solide est un adsorbant potentiel », mais la capacité d'adsorption varie d'un adsorbant à un autre vis-à-vis du même adsorbant [69].

Les caractéristiques propres de l'adsorbant jouent un grand rôle dans le processus d'adsorption, en particulier:

- ✚ Les fonctions de surface acido-basiques, les charges électriques.
- ✚ Le volume des pores et leur distribution.
- ✚ La surface spécifique, variant généralement de 600 à 1500 m²/g

c. La surface spécifique

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse. Elle est exprimée en (m²/g). L'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique d'adsorption [69].

Cette surface dépend de la surface spécifique géométrique, de la surface des crevasses, des marches, des pores et autres imperfections de surface. Elle dépend aussi de la taille des solides (adsorbant). Chaque fois qu'un solide est divisé en particules plus petites, il y a augmentation de la surface exposée.

d. pH

L'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec les molécules d'eau y sont minimales. De même, une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre chargée [69].

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles.

Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [16]

e. La température

Le phénomène d'adsorption est exothermique, ainsi les résultats sont meilleurs à froid. La vitesse d'adsorption est une fonction de la température du type Arrhenius [69].

f. Cas de mélanges

Ils peuvent favoriser ou gêner l'adsorption. Ils constituent la matrice de la solution qui retient ou chasse l'adsorbant. C'est un des aspects les moins bien connus de la théorie de l'adsorption [69].

g. 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 solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénole et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...) [77].

h. Porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [78].

1.4.6. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant etc...).

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante [79-80] :

$$Q = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V \quad (\text{I.1})$$

Sachant que :

Q : Capacité d'adsorption du support (mg.g⁻¹).

C₀ : Concentration initiale du substrat (mg.L⁻¹) à t = 0.

C_t : Concentration du substrat (mg.L⁻¹) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (litre).

m : Masse du support (g).

1.4.7. Equilibre d'adsorption

Pour étudier l'équilibre d'adsorption de l'adsorbat sur un adsorbant, l'approche la plus fréquemment employée consiste à mesurer l'isotherme d'adsorption.

Elle représente la quantité de l'adsorbat (q_e) en fonction de la concentration de l'adsorbat à l'équilibre (C_e), et correspond au partage de l'adsorbat entre la phase liquide et la phase solide [81].

1.4.8. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique [79]. Elles permettent essentiellement :

- ✚ de déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat,
- ✚ d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire,
- ✚ de choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat [50].

1.4.9. Classification des isothermes d'adsorption

Gilles et coll. (1974) ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérés comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées[82]. Ces classes sont représentées sur la Figure .I.10. Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes [77] :

- la forme de l'isotherme ;
- l'existence de paliers sur les isothermes ;
- le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire) ;
- l'orientation des molécules adsorbées [3, 16, 71].

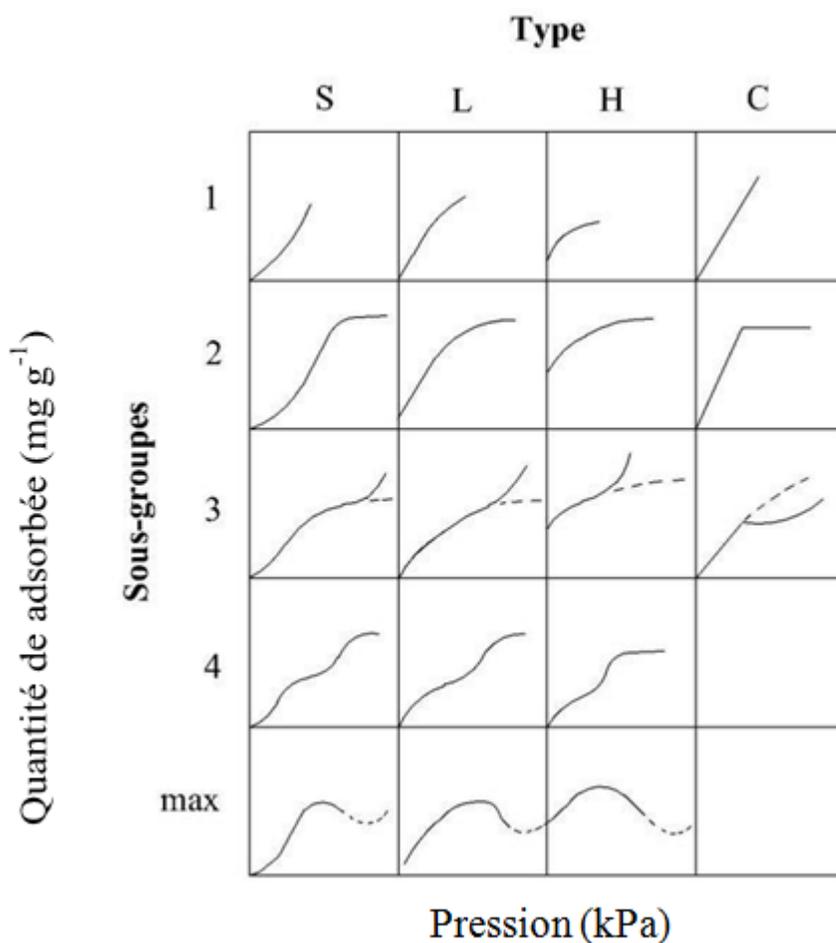


Figure I.10.Classes des isothermes d'après Gilles et al cité par Naib (2006).

S (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante)

➤ *Classe L*

Les isotherme de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur à mesure de la progression d'adsorption.

➤ *Classe S*

Les isothermes de cette classe présentent, concentration, une concavité tournée vers le haut.

➤ *Classe H*

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle de soluté dans la solution.

➤ *Classe C*

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constant entre la solution et le substrat jusqu'à un palier.

1.4.10. Modèles des isothermes

Les adsorptions isothermes jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption devant se produire. Donc les courbes des isothermes d'adsorption décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté donné à une température constante. Elles représentent le partage à l'équilibre d'un soluté entre le solvant et la phase adsorbant.

Parmi les modèles les plus répandus, on distingue :

1.4.10.1. Isothermes de Langmuir

L'isotherme de Langmuir a été proposée en 1918, elle repose sur les hypothèses suivantes [69]:

- Le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (q_m).
- Tous les sites sont identiques.
- Les sites actifs ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche).
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées [65, 69, 71, 83-84].

A l'équilibre on a la relation suivante :

$$q_e = \frac{q_m a c_e}{1 + a c_e} \quad (\text{I.2})$$

Dont la meilleure linéarisation d'après Zaho 1992 sera celle de Weber 1972 :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + 1/q_m a \cdot 1/c_e \quad (\text{I.3})$$

Où

C_e : concentration résiduelle du soluté en solution à l'équilibre (mg/L).

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

q_m : capacité maximum (mg/g).

a ou bien K_L : coefficient d'adsorption de Langmuir (L/mg) [43].

La viabilité d'une adsorption peut encore se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel R_L

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (\text{I.4})$$

Si $R_L > 1$ Les conditions de l'adsorption sont défavorables.

Si $R_L < 1$ Les conditions de l'adsorption sont favorables.

Si $R_L = 1$ l'adsorption est irréversible [71].

1.4.10.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich est basé sur une équation empirique traduit une variation des énergies avec la quantité adsorbée [83]. On considère qu'il s'applique à nombreux cas notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possible interactions entre les molécules adsorbées,[71] et l'application de l'équation de Freundlich suggère également que l'énergie de sorption diminue exponentiellement sur l'accomplissement des centres de sorption d'un adsorbant[65]

L'équation de Freundlich s'écrit de façon suivante [71] :

La relation de Freundlich (1906), a été reliée par Halsey (1952) dans le cas des gaz à un modèle thermodynamique tenant compte d'une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du solide. Ce modèle a été transporté aux équilibres liquide- solide en remplaçant la pression partielle par la concentration, terme par lequel s'exprime l'activité d'un soluté en solution diluée, on obtient [43] :

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{I.5})$$

L'équation linéaire est :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{I.6})$$

K_f : constante de la relation de Freundlich ($\text{mg}^{(1-n)}\text{L}_g^{n-1}$) ;

n : Coefficient de l'équation de Freundlich. D'après HALSEY (1952), n est un nombre proportionnel à l'énergie d'adsorption et, après ZELDOVITCH, 1971, $n=q_0/RT$, q_0 étant la constante énergétique de distribution numérique des sites.

R : constante des gaz parfaits

T : température en degrés Kelvin

En accord avec HALSEY, la relation entre K_f et capacité maximales d'adsorption q_m est :

$$K_f = \frac{q_m}{C_0^n} \quad (\text{I.7})$$

La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n < 1$). La constante « n » est très souvent remplacée par $(1/n)$ ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si n (ou $1/n$) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C [71].

1.4.10.3. Isothermes de Dubinin-Radushkevich (D-R)

En 1947, Dubinin et Radushkevich ont proposé une relation permettant de décrire l'adsorption de molécules organiques sur les charbons actifs, Dubinin MM. Et Radushkevich LV., (1947). Ce modèle est basé sur la corrélation entre la quantité adsorbée et le potentiel d'adsorption. Ce potentiel représente le changement d'énergie libre entre la phase d'adsorbat et la phase adsorbée. [43]. Le modèle D-R ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir.

L'équation de Dubinin-Radushkevich (DR) s'écrit [71] :

$$q_e = q_{m_{DR}} \cdot e^{(\beta \varepsilon^2)} \quad (\text{I.8})$$

Sachant que :

β : constante reliée à l'énergie d'adsorption pour $E = \frac{1}{\beta^{0.5}}$

ε : potentiel de Polanyi = $RT \ln(1+1/C_e)$

C_s : solubilité de solide.

Les constantes d'isotherme de Langmuir n'expliquent pas les propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique. Cependant, l'énergie moyenne d'adsorption (E) calculée à partir de l'isotherme de D-R fournit des informations importantes au sujet de ces propriétés [63].

$E < 8 \text{ kJmol}^{-1}$: la physisorption domine le mécanisme de sorption.

$8 < E < 16 \text{ kJmol}^{-1}$: l'échange ionique est le facteur dominant.

$E > 16 \text{ kJmol}^{-1}$: la sorption est dominée par diffusion intraparticule.

$$\ln q_e = \ln q_m - K_{D-B} \varepsilon^2 \quad (\text{I.9})$$

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

q_m : Capacité maximum d'adsorption (mg/g)

K_{D-B} : Constante liée à l'énergie libre moyenne de l'adsorption ($\text{mg}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$).

ε (potentiel de Polanyi) : $RT \ln(1+1/C_e)$.

C_e : Concentration résiduelle du soluté en solution à l'équilibre (mg/l).

R : constante des gaz parfaits.

T : température en degrés Kelvin

1.4.10.4. Isothermes de Harkins-Jura

L'isotherme d'adsorption du Harkins-Jura (Harkins-Jura 1944), Peut être exprimée par la relation suivante [71]:

$$q_e = \left(\frac{A}{B + \log C_2} \right)^{1/2} \quad (\text{I.10})$$

Où A et B sont des paramètres d'isotherme de Harkin-Jura.

La forme linéaire de cette équation est :

$$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B}{A} - \frac{1}{A} \log C_e \quad (\text{I.11})$$

1.4.10.5. Isothermes de Halsey

L'isotherme d'adsorption de Halsey (Halsey ; 1948) [75] est donnée par la formule suivante [71]:

$$q_e = \exp\left(\frac{\text{Ln}K_H - \text{Ln}C_e}{n}\right) \quad (\text{I.12})$$

Où ; K_H : est le constante du Halsey

n : exposant.

L'isotherme de Halsey peut être exprimée par sa formule linéaire comme suit :

$$q_e = \frac{1}{n} \text{Ln}K_H - \frac{1}{n} \text{Ln}C_e \quad (\text{I.13})$$

Cette équation est adaptée pour multicouche d'adsorption et la mise en place des données à cette équation témoigne la nature hétéroporosité de l'adsorbant.

Les isothermes appliquées dans le travail de cette thèse sont regroupés dans le tableau I.5.

Tableau I.5. Principaux modèles des isothermes.

Modèles	Equations
Langmuir	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{qm} + \frac{1}{qmb} 1/C_e$
Freundlich	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$
Hasly	$\frac{1}{q_e} = \left[\left(\frac{1}{n_H} \ln K_H \right) - \frac{1}{n_H} \ln C_e \right]$
Harkin-Jura	$\frac{1}{q_e^2} = \left(\frac{B}{A} \right) \log C_e$
Dubinin-Radushkevich	$q_e = qm. e^{(\beta \varepsilon^2)}$

1.4.11. Cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption décrit le taux de prise de corps dissous et évidemment des commandes de ce taux le temps de séjour de la prise d'adsorbant comprenant le procédé de diffusion à interface de plein-solution. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention

Le mécanisme de l'adsorption dépend des caractéristiques physiques et chimiques de l'adsorbant aussi bien que sur le procédé de transfert de masse [65].

Par ailleurs, le temps que met une substance pour se fixer sur un adsorbant présente une importance certaine, mais son étude (la cinétique d'adsorption) ne repose pas sur les lois classiques.

✦ ***Pseudo premier ordre*** (modèle Lagergren) [71]

Dans le cas d'une réaction d'ordre pseudo 1, la vitesse d'adsorption est proportionnelle à $(q_e - q_t)$ et peut donc être décrite par la formule suivante

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{I.14})$$

Où ; K_1 : est la constante de vitesse pour cinétique de pseudo 1 ordre (1/min).

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant (mg/g)

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

La formule linéaire est [17,71] :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{I.15})$$

✦ ***Pseudo-second ordre***

La vitesse de réaction de pseudo second ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et la quantité adsorbée à l'équilibre. L'équation de la cinétique de pseudo-second ordre obéit à la relation suivante [84] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.16})$$

Où ;

K_2 : constante de vitesse d'adsorption de modèle pseudo 2 ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t.

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

La formule linéaire donnée par :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I.17})$$

➤ *Intraparticule-diffusion*

Le modèle de diffusion d'intra-particule basé sur la théorie proposée par Weber et Morris est employé pour identifier le mécanisme de diffusion. Selon cette théorie, la prise quart d'adsorbant change presque proportionnellement avec la racine carrée du temps de contact, [17]

$$q_t = K_{id} t^{1/2} + C \quad (\text{I.18})$$

Où ;

K_{id} : la constante de la diffusion intraparticule de Weber en ($\text{mg/g min}^{1/2}$)

q_t : la quantité adsorbée au temps t (mg.g^{-1}).

C : l'interception [17]; représente la valeur de l'épaisseur de couche limite [71].

t: temps (min).

Il existe quatre étapes dans le processus d'adsorption par les solides poreux [78] et qui sont les suivantes :

- Le transfert du soluté de la solution vers la couche limite entourant la particule.
- Le transfert du soluté de la couche limite vers la surface adsorbante.
- Le transfert du soluté vers les sites adsorbants : diffusion dans les micros et macro pores.
- Interaction entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface : adsorption, complexation et précipitation.

➤ *Elovich*

L'équation d'Elovich décrit principalement l'adsorption chimique sur des adsorbants très hétérogène, mais elle ne donne aucun mécanisme d'interaction précis pour adsorbat-adsorbant [85].

Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{qt} = \alpha e^{(-\beta q_e)} \quad (\text{I.19})$$

Où ;

α : Le taux d'adsorption initiale (mg/g min).

β : constante reliée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg) [65,71].

1.5. Etude thermodynamique

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique, soit exothermique ou endothermique [71, 86].

La variation ou la transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'enthalpie libre de Gibbs (ΔG°), cette variation dépend de l'état initial et l'état final de

$\Delta G^\circ =$ l'enthalpie libre de l'état final - l'enthalpie libre de l'état initial

Dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH°) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface de l'adsorbant, et un terme entropique (ΔS°) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide sur la surface [71, 86].

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{I.20})$$

La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption ΔH° est donnée par la relation de Van't Hoff :

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{I.21})$$

Avec : $K_c = C_e/C_0$;

K_c : constante d'équilibre.

ΔG° : l'enthalpie libre (KJ.mole^{-1})

ΔH° : variation de l'enthalpie (cal/mole)

ΔS° : variation de l'entropie ($\text{J.mole}^{-1} \text{K}^{-1}$)

C_e : concentration initial de l'adsorbat

C_0 : concentration à l'équilibre de l'adsorbat

T : température (K)

Références

- [1]. S. Tamersit. (2009) Eaux résiduaires des tanneries et mégisseries recyclage de l'eau et valorisation des matières polluantes des bains d'épilage pelannage. Mémoire de Magister. Batna.
- [2]. D. Bacha; (2011) Elaboration de membranes d'affinité pour la récupération du chrome hexavalent. Mémoire de Magister. Tizi-Ouzou.
- [3]. N. Oubagha. (2011) Décantation des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Tizi-Ouzou.
- [4]. N. Barka. (2008) L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO_2 supporté. Agadir.
- [5]. A. Benosman. (2011) Dépollution des eaux usées sur un support naturel chitosane-bentonite. Mémoire Magister. Tlemcen.
- [6]. Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, MA.315-DCO.1,0 , Ministère de l'environnement du Québec, 2003.
- [7]. K. Winnacker et L. Kuchler. Chimie organique (3ème partie), Traité de chimie appliqué.
- [8]. F.P. Vandese. (2002) Anaerobic azo dye reduction .Thèse de Doctorat Wageningen university Pays-Bas.
- [9].R. Perrin, J.P. Scharef. (1995) Chimie industrielle. Tome 2 Edition Masson Paris.
- [10]. S. Bendou; (2009) Utilisation des argiles traitées pour la décoration des bains de teinture. Mémoire de Magister. Boumerdes.
- [11].Y.S. Choi and J.H. Cho (1996) Color removal dyes from wastewater using vermiculite, Environ. Technol., 17, 1169-1180.
- [12].M.Mazet, O.Dusart, M. Roger et D. Dussoubs-Marimer (1990). Elimination de colorants de l'industrie textile par des sciures de bois. Revue des Sciences de l'Eau, 3, 129-149.

- [13]. A.Safa Özcan and A. Özcan (2004) Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *J. Colloid. Inter. Sci.* 276, 39-46.
- [14]. H.S. Rosenkranz, G. Klopman. (1990) Structural basis of the mutagenicity of 1-amino-2-naphthol-based azo dye, *Mutagenesis*; 5(2) 137-146.
- [15]. M. Adosinda, M. Martins, L. Nelson, A.J.D. silvestre, M.J. Queiroz. (2003) Comparative studies of fungal degradation of simple or mixed bioaccessible reaction azo dyes, *Chemosphere*. 52. 967-970.
- [16]. E. Errais. (2011) Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption des colorants anioniques. Thèse de doctorat. Strasbourg.
- [17]. R. Baccar, P. Blanquez, J. Bouzid, M. Feki, H. attiya, M. Sarra. (2013) Modeling of adsorption isotherme and kinetics of a tannery dye onto an activated carbon prepared from an agricultural by product. *Fuel process. technol.* 106; 408-415.
- [18]. T;Amalell. (2007) Impacts des rejets de la tannerie mégisseries de Batna sur Oued el Gourzi. Mémoire de Magister. Skikda.
- [19].S. Barclay, C. Buckley. (2000) Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. *Water Res. Commission*, 1.
- [20]. T. Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal. (2002) The Study of the Effects of the ... Decoloration of Vinylsulphone Dye, *Part II, Dyes Pigments* 54; 67-78.
- [21]. R.K. Sani, U.C. Banerje.(1999) Decolorization of triphenylmethane dyes and textile and dye-stuff effluent by *Kurthia* sp. *Enzyme and microbial Tech.* 24; 433-437.
- [22] U. Pagga, K. Taeger, (1994) Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge *Wat. Res.* 28(5) 1051-1057.
- [23]. E. Weber, N.L. Wolfe. (1987) Kinetic studies of reduction of aromatic azo compounds in anaerobic sediment/water systems. *Environ. Toxicol. Techn.* 6 (1987) 911-920.

[24]. C.M. Carliell, S.J. Barclay, N. Naidoo. (1995) Microbialdecolorization of a reactive azo dye under anaerobic conditions; Water. SA. 21(1) 61-69.

[25] M.C. Venceslau, S. Tom, J.J. Simon. (1994) Characterisation of textile wastewater a review, Environ. Technol. 15; 917-929.

[26]. N. Barka. (2008) L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse de Doctorat. Agadir.

[27]. J.S. Taylor, E.P. Jacobs. (1996) Water treatment membrane processes, McGraw-Hill, New York,
p. 9.1-9.70.

[28]. B. Van Der Bruggen, L. Lejon, C. Vandecasteele.(2003) Reuse, Treatment, and Discharge of the Concentrate of Pressure-Driven Membrane Processes Environ. Sci. Techn. 37(17) 3733-3738.

[29]. C. Anselme, E.P. Jacobs. (1996) Water treatment membrane processes, McGraw Hill, New York, p. 401-1087.

[30] S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich. (2002) Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomalachite green. Mutation Res. (506/507) 55-63.

[31]. L. Amirouche. (2011) Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes. Mémoire de Magister. Tizi-Ouzou.

[32]. M.Harrat. (2007) Contribution à l'amélioration du procédé de Fabrication de la céramique. Etude sur site : unité Mergheb céramique de Touggourt. Mémoire de magister. Ouargla.

[33]. Z. Belmri, (2008) Elaboration et caractérisation des matériaux polycristallins à base de Kaolin DD et KT2. Mémoire magister, Constantine.

[34]. M.R. Boudchicha. (2005) Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de Kaolin-Dolomite. Thèse de Doctorat. Batna.

- [35]. N. Bouzidi. (2012) Influence des impuretés des Kaolin sur les propriétés des produits de cuisson. Thèse de Doctorat. Bejaia.
- [36]. Ch. Bich. (2005) Contribution à l'étude de l'activation thermique du Kaolin: Evolution de la structure cristallographique et activité Pouzzolonique. Thèse de Doctorat .Lyon.
- [37]. M. ghayaza. (2012) Réactivité argiles-polluants métalliques : simulation des barrières argileuse des sites de stockages déchets. Thèse de Doctorat ; Orléans.
- [38]. A. Talidi. (2006) Etude de l'élimination du chrome et du Bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traité et non traité. Thèse de Doctorat. Université de Mohammed V-AGDAL.
- [39]. F. Reichardi. (2008) Ingestion spontanée d'argiles chez le rat : rôle dans la physiologie intestinale. Thèse de Doctorat. Strasbourg.
- [40]. B. Rotenberg. (2007) Modélisation multi-échelles du comportement de l'eau et des ions dans les argiles. Thèse de Doctorat. Paris 6.
- [41].B. Benguella. (2009) Valorisation des argiles Algériennes: Application à l'adsorption des colorants textiles en solution. Thèse de Doctorat. Tlemcen.
- [42]. H. Bourara, H. Zeghache, (2012) Etude de l'adsorption des colorants anioniques de tannerie par des argiles de la région Est d'Algérie. Mémoire master, Guelma.
- [43]. A. Abdessemed. (2009) Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la Kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux. Mémoire Magister. Constantine.
- [44]. R. Calvet. (2003) «Le sol propriétés et fonctions tome 1 constitution et structure, phénomène aux interfaces» édition France agricole Dunod , pages 122-123.
- [45]. R. Hallal, (2006) Etude et caractérisation d'un réfractaire a base de KT (Kaolin de Tamazert). Thèse de doctorat, Constantine.

- [46]. H.C. Helgson, R.M. Grrals, F.T. Mackeusse. (1969) Evolution of irreversible reactions in geochemical processus in volninge mineral and aqueous solutions: Applications geochim cosmoshirn. Acta, 33, 455-481.
- [47]. H. viallis-Terrisse. (2000) Interaction des silicates de calcium. Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les argiles chlorures d'alcalins analogie avec les argiles. Thèse de Doctorat. Bourgogne.
- [48].L. Bouna. (2012) Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organique des milieux aqueux. Thèse de Doctorat. Toulouse.
- [49]. H. Gailhanon. (2005) Détermination expérimentale des propriétés thermodynamiques et étude des nanostructures de minéraux argileux. Thèse de Doctorat. Aix-Marseille.
- [50]. N. Bouziane. (2007) Elimination du 2-mecraptobenzothiazole par vois photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Mémoire de Magister. Boumerdes.
- [51]. J.Mering.(1975) Smectites. Encyclopidy of soil science U.S.A
- [52]. C.A. Jouenne (1964) Traité de céramique et matériaux minéraux Tome II. Edition Masson.
- [53]. R.E.Grim. (1968) Clay Mineralogy, McGraw-Hill, New York, 2nd Edition.
- [54]. G.Didier (1972) Gonflement cristallin et macroscopique de bentonite. Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, France.
- [55]. A. Demirbas, A. Sari, O. Isildak. (2006) Adsorption thermodynamique of steoric acid onto bentonite. J. Hazard. Mater. B. 135, 226-231.
- [56]. T. Alemdaroğlu, G. Akkuş, M. Önal, and Y. Sarıkaya. (2003) Investigation of the surface acidity of a bentonite modified by acid activation and thermal treatment, Turkish J.Chem. 27/ 6, 675-681.

- [57].O. Bouras. (2003) Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation. Thèse de Doctorat. Limoges.
- [58]. L. Scano. (1997) Transformation photochimiques des diphenyléthers en phase liquide et sur support solides. Thèse de Doctorat. Européen (chimie industrielle).
- [59] R.Calvet. (1973) Hydratation de la montmorillonite et diffusion des cations compensateurs. *Ann. Agronomie*, 24 (1), 77-133.
- [60].G.W. Brindley (1966) Discussion and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates. *Clay and Clay Minerals*, 14, 27-34.
- [61].S.W.Bailey, G.W.Brindley, W.D.Johns, R.T. Martin and M.Ross. (1971) Summary of national and international recommendations on clay mineral nomenclature. *Clay and Clay Minerals*, 19, 129-132.
- [62]. K.S. Sing and J. Gregg. (1982) Adsorption, surface area and porosity. Edition Academy Press, New York.
- [63].S. Caillère, S. Hénin and M. Rautureau. (1982) *Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature Tome I*. Edition Masson.
- [64]. Venkat Mohan , S., Krishna Mohan, S., Karthikeyan, J., (2000) Adsorption mechanism of acid-azo dye from aqueous solution onto coal/coal based sorbents and activated carbon: A Mechanist Study. in: Jayarama Reddy, S. (ed.) *Analytical techniques in Monitoring the Environment*. Tirupathi, India, Student Offset Printers.
- [65]. P. Senthil Kumar, R.V. Abhinaya, K. GayathriLashmi, V. arthi, R. Pavithra, V. sathyselvabala, S. Dinesh Karupha and S. sivanesan. (2011) Adsorption of méthylène bleu dye from aqueous solution by agricultural waste: Equilibrium, thermodynamics, Kinetics mechanism and process design. *Colloid J.* 73(5); 651-661.
- [66]. N. barka, A. Nounah, A. Assabbane, Y. Ait Ichou. (2006) Evaluation du pouvoir adsorbant du phosphate naturel dans le traitement des rejets textiles : Comparaison avec le charbon actif. *Covaphos II*. 4 ; 1-4.

- [67]. Z. Dali-Youcef, H. Bouabdasselem, N. Battaher. (2006) Elimination des composés organiques par des argiles locales. C.R. chimie. 9 ; 1295-1300.
- [68]. C. Cardot. (1999) Les traitements de l'eau. Procédés physico-chimiques et biologiques (cours et problèmes) Edition Ellipses.
- [69]. Z. Belkbir, (2007) Valorisation des déchets agro-alimentaires cas des grignons d'olives. Mémoire Magister, Boumerdes.
- [70] J.P. Beandry. (1984) "Traitement des eaux ". Edition Copyright.
- [71]. A. Hamouche. (2013) Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels; thèse de Doctorat. Boumerdes.
- [72]. T. Ainane. (2011) Valorisation de la biomasse algale du Maroc : Potentialité pharmacologique et application environnementales, cas des algues brunes *Cystoseira tamariscifolia* et *bifurcaria bifurcata*. Thèse de Doctorat. Hassan II Casablanca.
- [73]. O. Benbelkacem. (1999) Valorisation de maroc de café dans le domaine du traitement des effluents de l'ennoblissement textile. Mémoire d'Ingénieur. Boumerdes.
- [74]. V. N. Kislenco. (2002) Adsorption: Theory, Modeling, and Analysis. Edition Dekker, New York.
- [75]. C.E. Chitour. (1992) Physico-chimie des surfaces volume 2. Les interfaces gaz-solide et liquide-solide. Edition O.P.U, Algérie.
- [76]. A.W. Adamson and A.P. GAST. (1997) Physical chemistry of surfaces. Edition John Wiley New York.
- [77]. N. Naib. (2006) Etude de la propriété d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience. Mémoire de Magister. Boumerdes
- [78]. R. Ubago-Perez, F. Carraxo-Marin, D. Fairen-Jinenez, Moreno- Castilla. (2006) Granular C. and monolithic activated carbon from KOH activation of olive stones. *Micropor. Mesopor. Mater.* 92; 64-70.

[79].K.Bellir. (2002) Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges. Thèse Magistère, Université Mentouri Constantine.

[80].I. M.Monarrez. (2004) Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques. Thèse doctorat, institue agronomique Paris – Grignon.

[81]. F. Perche. (2004) Adsorption de polycarboxylates et lignosulfonates sur poudre modèle et ciments. Thèse de Doctorat, Université de Lausanne, Belgique.

[82]. G. limousine, V. Barthèse et M. Kimissa. (2007) Sorption isothermes: a review on physical bases, modelling and measurement, Appl Geochem. 22, 294-275.

[83]. B. Benguelin, A. Yochouta-Nour. (2009) Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le Kaolin. C. R. Chimie. 12 ; 762-771.

[84]. Y. S. HO, G. Mckay. (1998) Kinetic model for lead (II) sorption onto peat. Ads. Sci. technol. 16; 943-955.

[85]. S.Y. Elovich and O.G. Larionov. (1962) Translated from Izvestiya akademi Nauk SSSR, Otdelenie khimicheskikh Nauk. 2; 209.

[86].B. Makhoukhi. (2008) Modification de la bentonite par divers sels organiques- Application à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants textiles. Thèse de doctorat, Tlemcen.

CHAPITRE II

Techniques expérimentales

Le but de ce chapitre est de présenter les techniques de caractérisation ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés pour caractériser les argiles avant et après modification.

Nous présenterons en premier lieu, les matériaux choisis et essentiels pour notre étude qui sont des argiles de type kaolinitique de provenance de l'Est Algérien ; le kaolin de Djebel Debagh dénoté DD3 et l'argile Tamazert KT2. Deux autres argiles ont été utilisées dans la partie application à l'adsorption des colorants de tannerie : l'argile Tamazert « AT » et comme argile de comparaison « la bentonite » ; extraite du gisement de Hammam-Bouhrara à Maghnia (Tlemcen).

En deuxième lieu, nous décrirons les différentes techniques d'analyse pour la caractérisation des argiles avant et après traitement, en l'occurrence la diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie ultraviolet-visible (UV-Visible), l'infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF), la microscopie électronique à balayage (MEB), la mesure de la surface spécifique par la méthode de BET (au nom de ses auteurs Brunauer, Emmett et Teller). Nous évoquerons aussi les analyses physico-chimiques des argiles telles que la colloïdalité, l'indice de gonflement, l'humidité et la capacité d'échange cationique.

Nous décrirons ainsi les méthodes expérimentales utilisées dans l'activation des argiles et l'adsorption des colorants par les argiles traitées.

II.1.Choix des Matériaux

II.1.1. Le kaolin de Djebel Debagh

Les kaolins font partie de la famille des argiles. Ils appartiennent au groupe des silico-alumineux phylliteux, avec la montmorillonite, les illites et micas.

La phase principale constituant le kaolin est la kaolinite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou l'halloysite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (avec $n = 4$) [1].

Le kaolin de Djebel Debagh ou kaolin DD est un kaolin naturel dû à la formation des kaolins secondaires ou sédimentaires peut être entraîné par les eaux de ruissellement. Il est connu et exploité depuis presque un siècle, il est extrait d'un gisement situé à Djebel Debagh dans la wilaya de Guelma (Algérie). Ce gisement est de nature hydrothermal et à proximité se trouve, d'une manière générale, des sources thermales réputées. Les différentes qualités du kaolin DD

varie beaucoup avec les filons d'extraction. Certains filons donnent un kaolin pur avec une concentration d'une pureté d'oxydes métalliques inférieurs à 1% en poids. [2].

Le kaolin DD est classifié en 04 catégories ou nuance d'après leurs qualités (Tableau II.1).

Tableau II.1: Composition chimique de plusieurs échantillons de kaolin DD
selon les catégories [3]:

Catégories	P.F	SiO ₂	AlO ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO ₂	SO ₃
Kaolin DD 1^{ère} nuance	15,36	45,31	38,85	0,01	0,00	0,15	0,23	0,02	-	-	-
	15,78	41,19	38,44	0,04	0,00	0,15	0,11	-	-	-	-
		43,12	39,01	0,13	-	-	-	-	-	-	0,24
	15,00	44,82	37,74	0,09	-	0,10	0,30	-	-	-	-
Kaolin DD 2^{ème} nuance	15,89	43,40	38,89	0,11	0,02	0,21	0,31	0,04	0,16	0,57	0,34
	15,83	43,62	38,78	0,10	0,01	0,20	0,28	0,05	0,07	0,02	-
		43,32	35,14	0,16	-	0,01	0,8	-	-	-	0,19
	15,04	45,31	38,10	0,82	-	0,20	0,60	-	-	-	-
Kaolin DD 3^{ème} nuance	16,50	42,96	37,70	0,32	0,03	0,74	0,23	0,94	-	0,47	0,56
		42,82	34,55	0,17	-	0,04	0,8	-	-	-	0,14
	13,42	42,49	37,26	-	-	0,48	0,50	-	-	-	4,40
Kaolin DD 4^{ème} nuance	16,01	40,99	38,71	0,32	0,06	0,24	0,18	0,08	0,16	2,68	0,43
	16,25	42,23	37,31	0,17	0,01	2,20	0,55	0,07	0,06	0,92	-

(P. F. perte au feu à 1000°C).

Les résultats de l'analyse chimique quantitative du DD3 sont présentés dans le tableau II.2.

Tableau II.2. Composition chimique du kaolin DD3 exprimée en pourcentage massique.

Oxydes	SiO₂	Al₂O₃	MnO	P₂O₅	SO₃	K₂O
% masse	53,05	44,41	01,54	00,03	00,02	00,02
Oxydes	CO₃O₄	NiO	ZnO	As₂O₃	CaO	Fe₂O₃
% masse	00,13	00,09	00,08	00,37	00,17	00,06

La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires dans notre échantillon.

Le rapport massique SiO_2/Al_2O_3 égale à 1,2 au lieu de 1,1 environ pour les kaolins purs. Cet écart suggère la présence de silice libre (quartz).

On remarque que le pourcentage en impuretés n'est pas assez élevé par rapport aux kaolins utilisés dans l'industrie, cependant une légère présence de l'oxyde de manganèse a fait la différence comparée avec d'autres kaolins car celui-ci donne une couleur grise au minerai [4].

II.1.2. Le kaolin TamazertKT (AT)

Le kaolin Tamazert (KT) c'est le cas des kaolins résiduels qui proviennent de la transformation de silicates primaires ou de roches volcaniques, ce type se situe dans la région El' Milia dans la wilaya de Jijel (Algérie). Le gisement de kaolin de Tamazert, découvert en 1925, est exploité depuis 1932. La taille du gisement est considérable, mais la roche brute est si pauvre en kaolinite que certains n'hésitent pas à l'appeler sable de Tamazert, précisément à cause de la concentration très élevée en quartz (Tableau II.3) [2]. La roche primaire, du feldspath orthose, s'est décomposée en donnant différents minéraux, principalement de la silice libre, du mica, de la kaolinite et des impuretés d'oxydes métalliques, avec une proportion appréciable d'oxyde de fer, ce qui contrarie son utilisation par l'industrie locale. La qualité de ce kaolin, à l'état brut, est donc très médiocre [3]

Tableau II.3. Compositions chimiques du kaolin de Tamazert brut KT (AT) (% en poids) [2].

Kaolin	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P.F
KT brut	71,51	18,48	0,58	0,15	0,22	0,26	3,15	0,10	5,32

P.F : perte au feu à 1000°C.

II.1.3. Le kaolin Tamazert (KT2)

Un kaolin présente généralement des caractéristiques différentes dans un même gisement. Pour avoir un produit commercialisable, aux propriétés constantes, il faut donc lui faire subir après extraction toute une série de traitements [1].

La taille du gisement est considérable, mais la roche brute est si pauvre en kaolinite qu'il faut donc lui faire subir un traitement d'enrichissement. L'argile KT2 est issue d'un enrichissement de kaolinite de KT (argile Tamazert) par un procédé industriel réalisé dans une usine

d'enrichissement (SOALCA-ENOF) en kaolinite. Le procédé est actuellement en activité sur le site, il utilise le procédé de lévigation sur le minerai brut dans des cyclones, puis filtré et décanté pour porter la concentration de la kaolinite à des taux >65% en poids pour le kaolin KT2, et 76% en poids pour le Kaolin de KT3 [6]. Des résidus de quartz et de mica y persistent donc en proportion appréciable (entre 15 et 20% en poids) ainsi que les impuretés difficiles à éliminer, en particulier l'oxyde de fer trivalent qui provoquent, lors de la cuisson, des effets de couleur (coloration grisâtre) indésirable pour certaines applications, mais qui peut dégrader aussi la réfractarité des matériaux élaborés avec ce kaolin.

Une matière première commercialisée sous l'appellation kaolin, satisfait généralement les conditions suivantes :

- Reste blanc après cuisson à 1400°C ;
- Présente un diamètre modal maximum des grains (généralement de 20µm), qui n'excède pas 50-63µm ;
- Contient au moins 80% en poids de kaolinite [1].

La composition chimique du kaolin enrichi (KT2) donnée par le centre de recherche pétrographique et géochimique dans le service d'analyse des roches et des minéraux, est portée sur le tableau II.4 [2].

Tableau II.4.Composition chimique de kaolin enrichis (KT2) [1].

Kaolin	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	CaO	MgO	P.F
KT2	48,85	33,07	2,53	2,92	2,07	0,28	0,06	0,38	11,57

P.F : perte au feu à 1000°C.

Les types de kaolins enrichis

- **K.T.2** (ou F2 ou K.F., kaolin Ferrifère): kaolin enrichi après un cyclonage normal, sa concentration en kaolinite peut être comprise entre 65 et 70%.
- **K.T.3**: kaolin enrichi après un cyclonage plus élevé, sa concentration en kaolinite peut être supérieure à 75%.kaolinite
- **K.T.3B**: kaolin enrichi K.T.3 qui a subi un traitement chimique de déferrisation, c'est à dire réduction des oxydes et hydroxydes de fer libres et leur élimination [1].

II.1.4. La bentonite

La bentonite est une roche tendre, friable, très onctueuse au toucher, de teinte blanchâtre, grisâtre ou légèrement teinté de bleu, qui est formée par le vieillissement de cendres volcaniques. C'est une terre douée d'un pouvoir gonflant au contact de l'eau (5 à 30 fois son volume initial). Elle est constituée, principalement, par un minéral argileux appelé montmorillonite.

La bentonite utilisée au cours de notre travail est extraite du gisement de Hammam-Bouhrara à Maghnia (Tlemcen). Elle nous a été fournie à l'état finement broyé (environ 54% des grains ont un diamètre inférieur à 2 mm) par la société (ENOF), des bentonites de Maghnia (Tlemcen).

II.2. Préparation des argiles étudiées

II.2.1. Traitement préliminaire

Le traitement des argiles naturelles (DD3, AT, KT2 et la bentonite) consiste à les débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, calcite, feldspath...). Les argiles ont subi les opérations unitaires préliminaires suivantes :

- 1- Concassage des morceaux des argiles par un mortier.
- 2- Broyage des argiles étudiées.
- 3- Séchage dans l'étuve à $T=80^{\circ}\text{C}$ pendant 24 heures.
- 4- Tamisage de la poudre d'argile (tamis de 0,02mm).

II.2.2. Activation des argiles

L'activation acide comprend le traitement de l'argile avec une solution d'acide minéral (HCl, H_2SO_4), dans le but d'augmenter la surface spécifique, la porosité et l'acidité de la surface [8]. Elle fait augmenter la surface spécifique de l'argile par la désagrégation des particules de l'argile, l'élimination de plusieurs impuretés minérales, et l'enlèvement des cations de la couche octaédrique [9].

L'activation acide consiste à transformer les silicates en silice colloïdale qui possède un fort pouvoir adsorbant [10]. Elle détruit une partie de la structure d'argile, elle enlève le fer, l'aluminium et le magnésium de la couche octaédrique (Figure II. 3). Les cations échangeables sont remplacés principalement par les cations d' Al^{3+} et de H^+ [11].

La destruction de la feuille octaédrique augmente non seulement avec l'augmentation de la concentration de l'acide, de la température et du temps de contact, mais aussi avec du taux de magnésium dans la couche octaédrique [11].

Deux types de procédés d'activation sont généralement appliqués à l'échelle industrielle, le procédé d'activation à l'acide sulfurique et celui à l'acide chlorhydrique.

Ces procédés ont permis de préparer des argiles de hautes efficacités, mais ayant des acidités de surface relativement très élevées, dues essentiellement à l'emploi de solution d'acide de fortes concentration pendant des durées d'attaque relativement prolongées [12].

II.2.2.1. But de l'activation

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume. Dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores [13].

II.2.2.2. Principe de l'activation acide

Le principe du procédé de l'activation consiste à l'attaque des terres brutes par les acides minéraux, pour échanger les ions de la série alcaline et alcalino-terreuse et les éléments du 3^{ème} groupe du tableau périodique, contre des ions H^+ . Il a été en particulier montré que cette étape s'accompagne d'une dissolution progressive du solide du départ uniforme (un atome de silicium pour un atome d'aluminium, un atome de magnésium et un atome de fer). Cette dissolution peut conduire à la dislocation, voire l'effondrement sous des conditions sévères d'attaque du réseau cristallin et la formation de silice amorphe. Les cations structuraux de l'argile (Al^{3+} , Mg^{2+} et Fe^{3+}) sont remplacés au cours de l'activation par des protons H^+ [14].

L'argile passe de ce fait d'une structure régulière à une structure désorientée avec l'accumulation de la silice amorphe résultant de l'attaque des couches tétraédriques. Ces changements structuraux, dépendent de plusieurs facteurs dont principalement la nature de l'argile et les paramètres d'activation [10, 15].

II.2.2.3. Protocole de l'activation acide

L'activation chimique se pratique directement sur la matière brute. C'est un procédé qui met en jeu des agents très oxydants, tels que : l'acide phosphorique (H_3PO_4), le chlorure de zinc ($ZnCl_2$), l'hydroxyde de potassium (KOH), l'acide sulfurique (H_2SO_4)... favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans l'activation physique [16].

Après réaction, le matériau est lavé abondamment à l'eau afin d'éliminer toute trace d'agent chimique restant. Le traitement des précurseurs par cet agent activant améliore le développement de la structure poreuse [17].

Dans notre travail, Le procédé d'activation consiste à mettre 5g d'argile dans H_2SO_4 de concentration 0,1 N, durant 4heures d'agitation à température ambiante. Après filtration, laver plusieurs fois avec l'eau distillée pour éliminer l'acide résiduaire, séchée à l'étuve à 60 °C pendant 12 heures, et enfin broyée pour avoir des particules très fines, puis conservée à l'abri de l'humidité jusqu'au moment de l'utilisation. Les étapes d'activation à l'échelle du laboratoire sont schématisées sur la figure II.1.

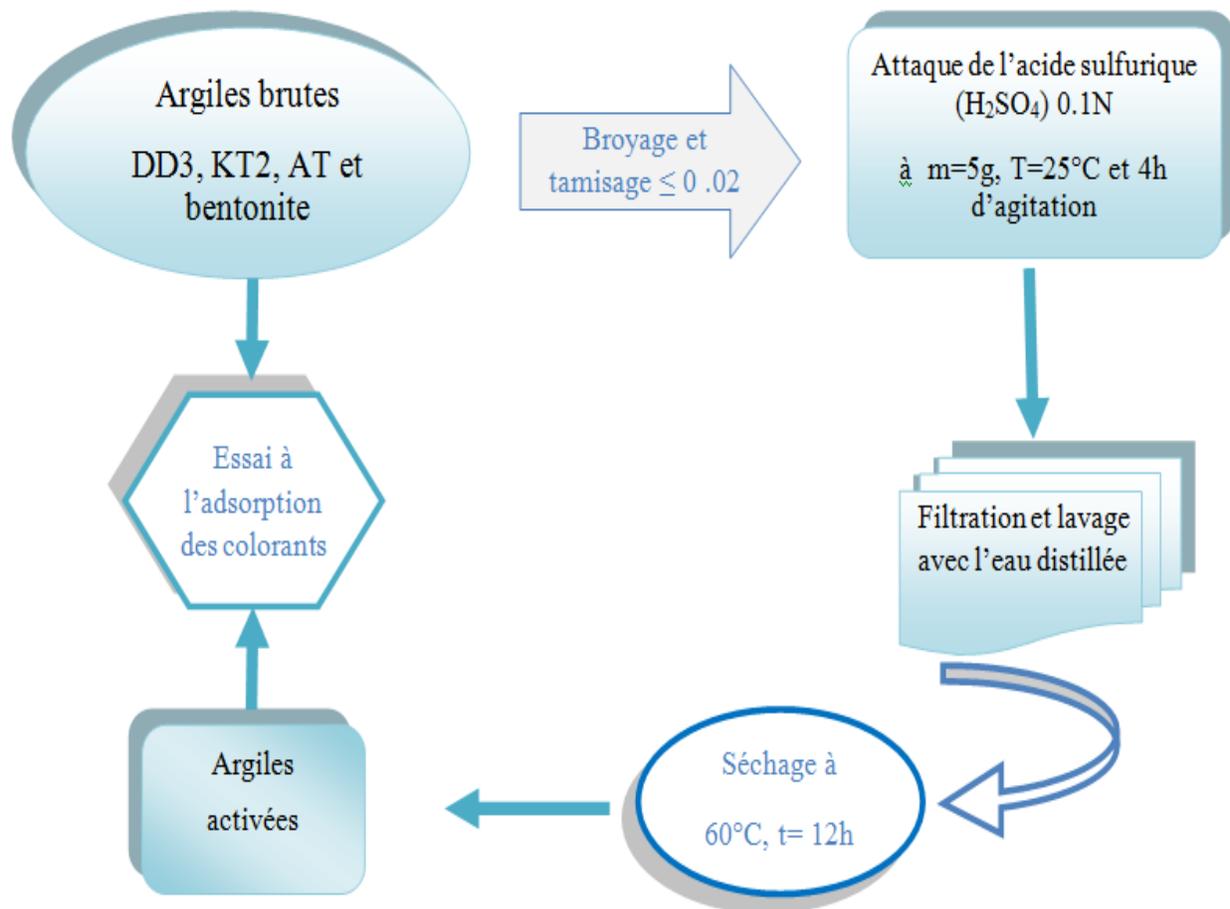


Figure II.1: Organigramme de procédé d'activation acide de l'argile.

II.3. Colorants

Les colorants testés dans l'étude d'adsorption proviennent de la tannerie de Jijel. Nous avons sélectionné 3 colorants : Bleu Derma R67, Bordeaux Coriacide 3B, Brun Coriacide 3J.

Ces colorants réactifs doivent leur appellation à la présence d'une fonction chimique réactive de type azoïque. Ces colorants sont anionique (acide), solubles dans l'eau grâce aux groupements sulfonates présents dans la structure (Figure II.2).

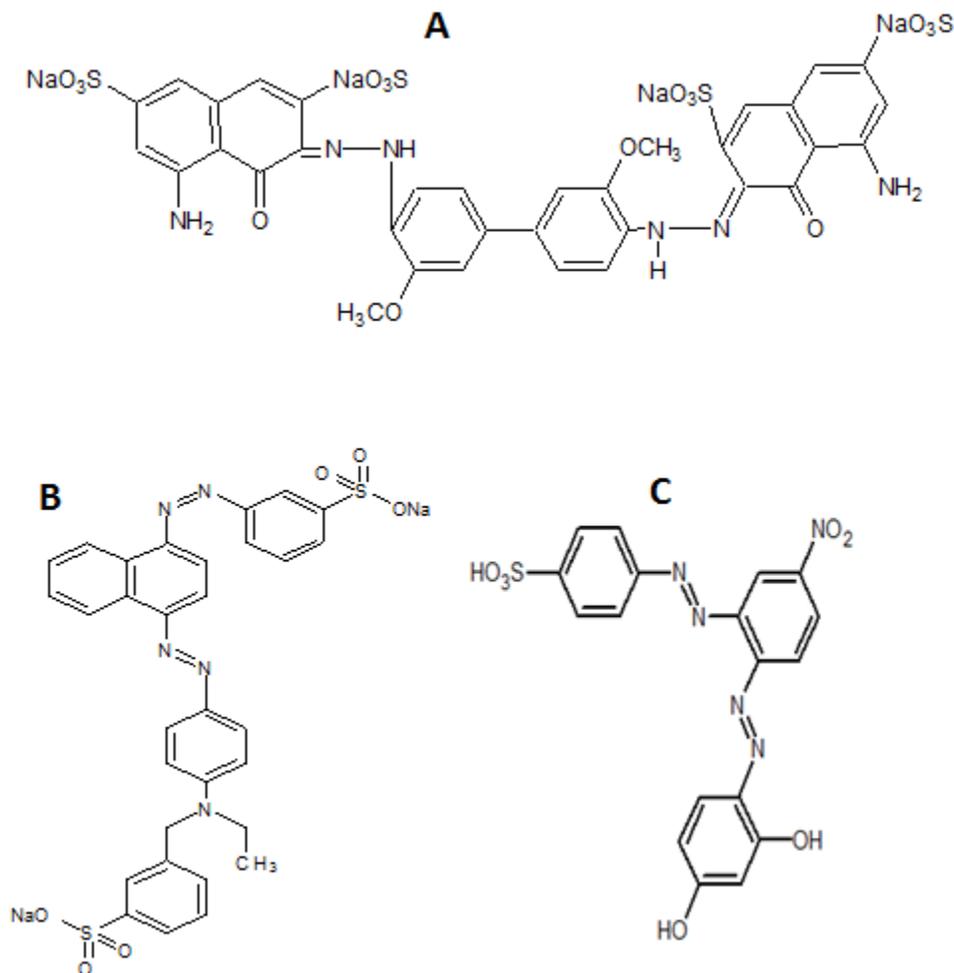


Figure II.2. Structures des colorants (A). Bleu Derma R67, (B). Bordeaux Coriacide 3B
(C). Brun Coriacide 3J

Pour tous les colorants utilisés, nous avons d'abord préparé une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées pour vérifier la loi de Beer-Lambert.

II.4. Le protocole expérimental d'adsorption

L'objectif du protocole est d'étudier les interactions des polluants colorés avec les argiles sous l'influence de différents paramètres physico-chimiques (pH, température, concentration initiale, masse de l'adsorbat). Pour cela nous avons mis en œuvre des expériences de type « batch » où le solide est mis au contact de la solution.

II.4.1. Essai Batch

Au cours de ces expériences, chaque type de colorant (Bleu Derma R67, Bordeaux Coriacide3B, Brun Coriacide 3J) en solution de concentration 20 mg/l est mise en contact avec une masse (m) d'argile (DD3, AT, KT2 et bentonite). Le mélange est laissé sous agitation à une vitesse fixée à 450 tours par minutes. Le pH de la solution est suivi en continu à l'aide d'un pH-mètre type HANNA instrument.

Pour déterminer la concentration instantanée du colorant en fonction du temps, l'échantillon est collecté du mélange, à l'aide d'une micropipette, puis centrifugé à l'aide d'une centrifugeuse (modèle Cencome II) pendant 3 minutes à 1500 tr/min puis le surnageant est immédiatement dosé par un spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde (λ_{\max}) déjà déterminée.

Le spectrophotomètre UV-visible nous donne l'absorbance de chaque échantillon, ce qui nous permet de déduire sa concentration à partir de la courbe d'étalonnage qui vérifie la loi de Beer-Lambert, et ainsi déterminer la quantité de colorant fixée par gramme d'adsorbant par la relation suivante :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (\text{II.1})$$

$$P\% = 100(C_0 - C_t)/C_0 \quad (\text{II.2})$$

Où :

q_t : la quantité fixée de colorant en mg par gramme d'adsorbant,

P % : le pourcentage d'adsorption.

C_0 et C_t : sont respectivement les concentrations initiale et instantanée du colorant (mg/l),

V : le volume de la solution (l),

m : la masse de l'adsorbant utilisé (g).

II.4.2. Isotherme d'adsorption

Pour étudier les cinétiques d'adsorption des colorants à 20°C, chaque solution du colorant (Bleu Derma R67, Bordeaux Coriacide3B, Brun Coriacide 3J) de concentration 20 mg/l est mise en contact avec une masse ($m=4g$) d'argile (DD3, KT2, AT et la bentonite). Le mélange est laissé sous agitation à une vitesse fixée à 450 tours par minutes pendant 120 min. Le pH de la solution est suivi en continu à l'aide d'un pH-mètre type HANNA instrument.

II.5. Analyses physico-chimique des argiles

II.5.1. Analyse granulométrique par Sédimentation

Les analyses granulométriques ont pour objectif de mesurer la distribution par taille des particules d'un échantillon. L'identification des différentes familles granulométriques qui constituent un échantillon permet par ailleurs de définir sa texture. La granulométrie par sédimentation a pour principe, que dans un milieu liquide au repos, la vitesse de décantation des grains fins à très fins est fonction de leur dimension. La loi de Stokes donne, dans le cas de grains sphériques de même masse volumique, la relation entre le diamètre des grains et leur vitesse de sédimentation. Par convention, cette loi est appliquée aux éléments d'un sol pour déterminer des diamètres équivalents de particules.

- Mode opératoire

Prendre deux éprouvettes à essais de 2 litre de contenance. 440 cm³ d'eau distillée est ajoutée à 60 cm³ de défloculant pour obtenir une solution 500 cm³. Prendre l'une des deux éprouvettes et la compléter avec de l'eau distillée jusqu'à 2 litres (A). Une quantité d'argile (80 g) est agitée

pendant environ 3 min et est versée dans l'éprouvette (A) puis procéder à une homogénéisation de la suspension à l'aide de l'agitateur manuel. Introduire le densimètre dans l'éprouvette A dans la suspension et procéder aux lectures en temps par minute et de même dans l'éprouvette B. Finalement, après avoir retiré le densimètre, nous procédons à la lecture de la température de la solution de l'éprouvette (B).

Pour chaque série de lectures, le pourcentage pondéral d'éléments inférieurs ou égaux à D contenus dans la suspension et le diamètre équivalent D des plus grosses particules sédimentées sont déterminées en suivant les équations ...

Le pourcentage d'éléments inférieur ou égal à D contenus dans la suspension au temps t est calculé comme suit :

$$p = \frac{V_s}{m} * \frac{\rho_s}{\rho_s - \rho_w} * \rho_w \left[\frac{\rho_t}{\rho_w} - 1 \right] \quad (\text{II.3})$$

Avec :

P : Pourcentage (par rapport à la masse de la prise d'essai à l'état sec) des particules de diamètre inférieure ou égale à D ;

V_s : volume de suspension

m : la masse d'argile prélevée sur le tamisât à 75 μ m

ρ_s : la masse volumique des particules solides

ρ_w : la masse volumique de l'eau distillée

ρ_t : la masse volumique de la suspension au temps t

La masse volumique des particules solides d'argile est déjà déterminée par la méthode de pycnomètre et la masse volumique de la suspension ρ_t est déterminée selon l'équation II.4.

$$\rho_t = R_c * \rho_w = (R + C_t + C_m + C_d)\rho_w \quad (\text{II.4})$$

Avec :

R_c : la lecture corrigée du densimètre à l' instant t

R : la lecture du densimètre (sommet du ménisque) à l' instant t

C_t : la correction due aux variations de la température en cours d'essai

C_m : la correction due au ménisque

C_d : correction due au défloculant

C_t , C_m , C_d , étant des facteurs obtenus lors de l'étalonnage de l'appareillage.

Le Diamètre équivalent D des plus grosses particules non sédimentées à l' instant t est calculé comme suit :

$$D = \left[\frac{1}{g} * \frac{18\eta}{\rho_s - \rho_w} * \frac{Ht}{t} \right]^{0.5} \quad (\text{II.5})$$

Avec :

D : Diamètre équivalent des particules

η : La viscosité dynamique de la solution à l'instant t

ρ_s : La masse volumique des particules solides

ρ_w : La masse volumique de l'eau distillée 999 kg/m³

g : l'accélération de la pesanteur

Ht : la profondeur effective du centre de poussée du densimètre à l' instant t

t : le temps écoulé depuis le début de l'essai.

II.5.2. Taux d'humidité

Le taux d'humidité est défini comme étant le teneur en eau que contient une substance et qui ne figure pas dans la formule.

La différence du poids de l'échantillon frais (m_0) et du poids de l'échantillon sec (m_1) nous permet de calculer le poids d'eau évaporée. Celui-ci rapporté en pour cent du poids de l'échantillon frais donne le taux d'humidité [3].

- Mode opératoire

Sécher un échantillon de 15 g d'argile (m_0) d'une taille 0,05 mm, dans une étuve à température réglée entre 100°C et 120°C pendant une heure. Mettre l'échantillon séché dans un dessiccateur et le repeser froid (m_1). Répéter l'opération jusqu'à obtenir un poids constant.

L'humidité est donnée donc par la formule :

$$H(\%) = (m_0 - m_1 / m_0) \times 100 \quad (\text{II.6})$$

II.5.3. Indice de gonflement (IG)

Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre, certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau. Cette eau modifie la dimension de la courbe en provoquant son gonflement [3].

- Mode opératoire

Remplir une éprouvette graduée avec 50 ml d'eau distillée et ajouter 0.5 g d'argile.

Après 45 minutes, on ajoute encore 0,5 g d'argiles. Après 2 heures, on note le volume de gonflement (Formule II.7) [18].

$$\text{Indice de gonflement (\%)} = (\text{Volume de gonflement} \times 50) / (50 - \text{humidité}) \quad (\text{II.7})$$

II.5.4. Colloïdalité

Les argiles humides ou en suspension concentrées ont un aspect gluant lié à leur plasticité. Les particules de certaines argiles humides se présentent sous forme d'agrégats de grains très petits que l'on appelle « micelles » pour les composés colloïdaux [3].

La nature colloïdale des particules argileuses est liée aux charges électriques négatives qu'elles présentent en suspension aqueuse. Elles s'entourent d'un certain nombre d'ions de charges opposées, se répartissant selon une double couche :

- ✓ Une couche fixe de faibles épaisseurs liées au solide.
- ✓ Une couche diffuse et mobile, formant une sorte de nuage.

- Mode opératoire

Une quantité de 7g d'argile est mise en suspension dans 50 ml d'eau distillée, on ajoute 0.1 g de CaO qui permet la défloculation. Après une agitation de 5 minutes, le mélange est placé

dans une éprouvette graduée. Après 24 heures, on mesure le volume V (ml) occupé par le surnageant. La colloïdalité (C%) est mesurée suivant la formule [18] :

$$C(\%) = 100 - V \quad (\text{II.8})$$

II.5.5. Détermination de la perte au feu (PAF)

La perte au feu (PAF), exprimée en pour cent, est la perte de poids d'un échantillon après calcination à 1000 °C [19]. Elle est calculée à partir de la formule (II.9)

- Mode opératoire

Sécher environ 2g d'argile dans une étuve à 110 °C. Prendre une prise d'essai de 1g dans un creuset d'alumine taré de poids P₁ et le mettre dans un four en augmentant progressivement la température jusqu'à 1000°C et la maintenir pendant 1heure.

Retirer le creuset et le mettre dans le dessiccateur pour le refroidir et peser le nouveau poids P₂.

$$\text{PAF} = (P_1 - P_2/P_1) \times 100 \quad (\text{II.9})$$

II.5.6. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)

Les phyllosilicates sont caractérisés par leur capacité d'échange cationique qui est définie comme étant le nombre de cations monovalents, qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs de charge pour équilibrer la charge électrique de 100g d'argile. Les phyllosilicates sont distingués à la fois par leur densité de charge (critère pour établir leur classification) et par leur capacité d'échange cationique. Dans le cas des smectites, les cations compensateurs sont échangeables en quasi-totalité [20].

Parmi les nombreuses méthodes proposées pour la mesure de la capacité d'échange cationique, nous avons retenu la méthode de déplacement des cations échangeables par le chlorure de cobalt. Cette méthode a été choisie du fait de sa simplicité et de sa rapidité et aussi parce que le chlorure de cobalt (II) a un pouvoir de déplacement très élevé dans l'ensemble des cations échangeables.

Pour cela, 1 g d'argile est mis en contact avec 15 ml de solution de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de concentration 0,05 N. Le mélange est agité durant 4 heures, puis centrifugé pendant 20 minutes. Le cobalt (II) dans le surnageant est dosé par spectrophotomètre UV-visible. La concentration finale de cobalt (II) est déterminée en se référant à une droite d'étalonnage établie à partir de solutions étalons à une longueur d'onde maximale de 470 nm.

$$\text{CEC} = (C_i - C_f) \times (V/m) \times 100 \quad (\text{II.10})$$

Avec:

CEC : exprimée en meq/100 g matériau ;

C_i : concentration initiale de cobalt (II) exprimée en normalité = 0.05 N ;

C_f : concentration finale de cobalt (II) (déterminée à partir de l'absorbance à 470 nm);

V : volume de solution (ml);

m : masse d'échantillon en (g).

II.6. Méthodes de caractérisation des argiles

II.6.1. La diffraction des rayons X

II.6.1.2. Principe général

La technique de diffraction des rayons X (Figure II.3) a pour but la détermination de l'état de cristallisation des matériaux et leur état d'amorphisation [WILSON, M.J., (1987)] [21]. Un faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg [2].

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 [22].

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 [23].

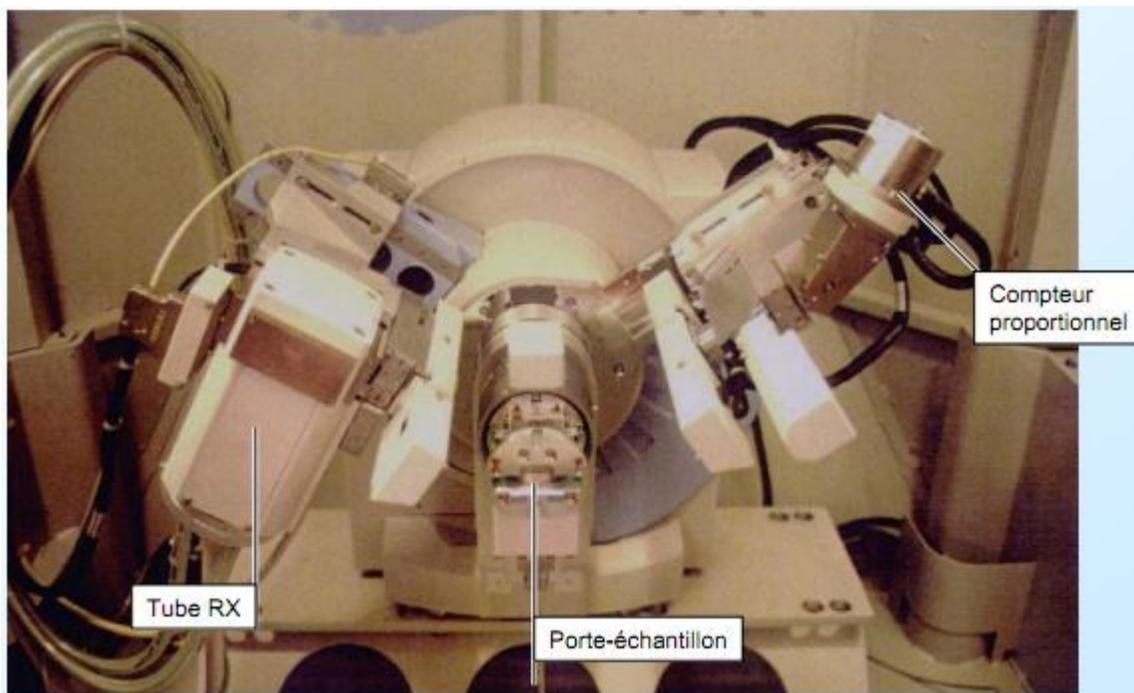


Figure II.3.Appareil de diffraction des rayons X

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 :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.11})$$

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 Figure II.4.

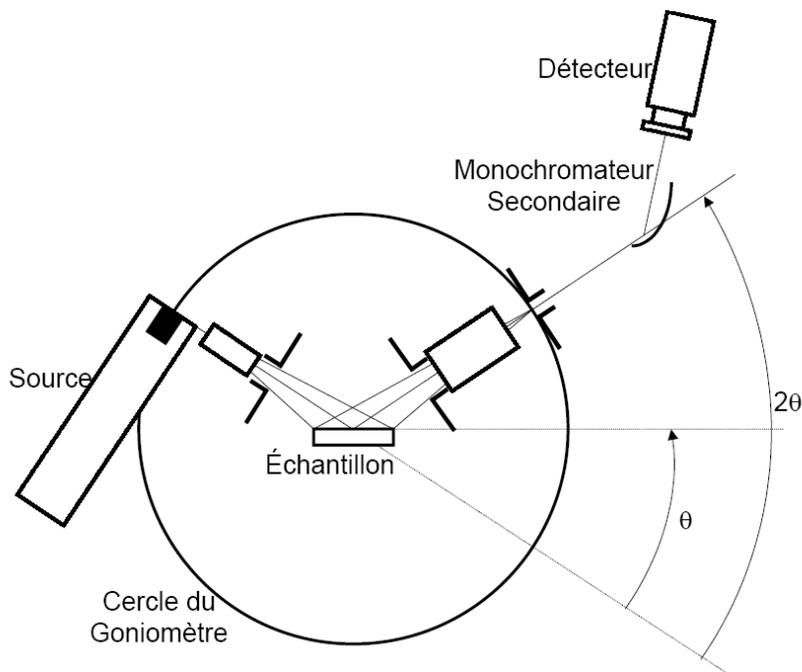


Figure II.4 . Schéma de principe du diffractomètre en mode $\theta / 2 \theta$ [24]

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.6.1.2. Conditions expérimentales

L'identification des phases prédominantes du minéral argileux des analyses diffractométrique de Rayon X a été réalisée l'aide d'un diffractomètre RX Brüker (modèle D5000), en mode $\theta / 2\theta$ (Balayage de 3 à 15° ou 3° à 30°, par pas de 0,02° d'une durée 1s, équipé d'une anticathode en cuivre en utilisant la raie K_{α} d'une longueur d'onde $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ (40 kV – 30mA).

Les deux méthodes d'investigation par diffraction des rayons X(DRX) les plus utilisées dans les laboratoires :

-La première méthode, dite méthode des poudre, consiste à analyser une poudre totale sèche et désorientée. Elle permet l'identification qualitative des minéraux présents.

-La deuxième méthode consiste à analyser la fraction argileuse (fraction inférieure à 2 μm) extraite du matériau et préparée sous forme d'agrégats orientés.

Les mesures de diffraction X ont été effectuées sur la roche totale (matériau global) et sur la fraction extraite de granulométrie inférieure à 2 μm , soit en lame normale, soit après chauffage pendant 4 h à 490°C, après traitement à l'hydrazine, et après traitement à l'éthylène-glycol [20].

II.6.1.3. Préparation de l'argile par extraction de la fraction < 2 μm par sédimentation

Pour la préparation de l'argile nous avons commencé par un broyage dans un broyeur en agate et tamisage (tamis 125 μm). Une prise d'essai de 50 ml d'eau déminéralisée est versée sur environ 15g d'échantillon broyé dans un bécher, que l'on place sur un agitateur magnétique. De l'acide chlorhydrique dilué à 10% (Pour analyses-Normapur-Prolabo) est ajouté progressivement tout en agitant constamment pour éviter les surconcentrations locales.

Lorsque l'effervescence cesse et qu'il y a un excès d'acide, tous les carbonate sont été éliminés. Immédiatement après décarbonatation, la suspension subit des lavages. Le but est de débarrasser les échantillons de l'acide excédentaire et de permettre la défloculation des argiles. La suspension est centrifugée à 2500 trs/min pendant 10 min. Lorsqu'un trouble persiste dans le surnageant après centrifugation, la suspension est défloculée. Au bout de 1h40 de sédimentation, les 2 cm supérieurs du sur nageant sont siphonnés et correspondent à la fraction <2 μm . L'extraction de la fraction argileuse à partir d'une suspension dans l'eau est basée sur la loi de

Stokes.

De façon générale, pour une particule sphérique, on a la relation

$$t = (190x / D^2) \quad (\text{II.12})$$

Avec :

190 : constante de Stokes(s m)

t : temps de sédimentation (mn)

D : diamètre des particules (μm)

x : profondeur de descente (cm) des particules de diamètre D

II.6.2. Spectroscopie Infra-Rouge

La spectroscopie infra rouge est considérée comme un autre moyen d'étude des argiles et par conséquent comme un moyen d'identification des minéraux argileux [25-26].

II.6.2.1 Principe de la spectroscopie infra-rouge

Le principe de l'analyse consiste en la connaissance de la position des bandes de certains groupements caractéristiques des minéraux argileux [27], donc la spectroscopie IR est l'une des méthodes spectrales. Elle permet l'identification des groupements fonctionnels [13].

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvement vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

Dans les argiles, la molécule d'eau donc l'ion hydroxyle jouent un rôle important dans le degré d'organisation ou d'amorphisation de la matière, le repérage des bandes d'absorption associées est fondamental. La spectrométrie infra-rouge permet de reconstituer la nature chimique d'un produit minéral par identification de bandes d'absorption présentes sur un spectre [GHOSH, S.N., et al. (1992)], [BELL G.M.M., et al. (1993)] et [MARTINCALLE, S., (1989)].

Cette méthode consiste à analyser une pastille constituée d'un mélange intime de poudre broyée et tamisée à 100 μm et de bromure de potassium (KBr). Le mélange homogène est mis dans un moule et est pressé. Des pastilles transparentes de 12.5 mm sont réalisées et permettent l'obtention d'un spectre infra-rouge [RUSSEL, J.D.,1987], [FERRARO, J.R., (1982)], [AVRAM, M., et al. (1970)] [21].

La spectrométrie infrarouge est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quel que soit l'état physique du système étudié.

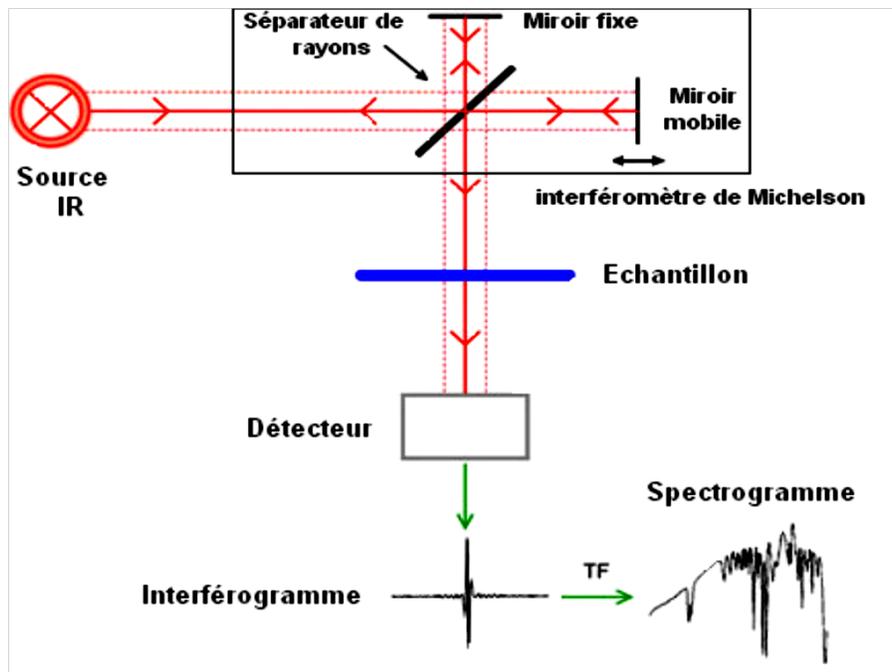


Figure II.5. Principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge [3].

II.6.2.2.Appareillage

Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse. L'échantillon est dilué dans du KBr pour atténuer les pertes en énergie. La radiation pénètre à l'intérieur de l'échantillon, subit des effets de réflexion, réfraction, diffusion et absorption puis est réémise dans toutes les directions d'un espace hémisphérique. Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ($\nu = 1/\lambda$) compris entre 450 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} .



Figure II.6. (a) Appareil de l'infrarouge, (b) Pastilleuse

L'appareil utilisé dans notre étude est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier modèle Spectrum one de Perkin Elmer FTIR à large bande ($4000-450\text{ cm}^{-1}$) (Figure II.6), piloté par un micro-ordinateur menu d'un logiciel d'acquisition des données spectrum permettant l'enregistrement des spectres dans le moyen infrarouge en fonction de la combinaison source/séparatrice/détecteur utilisée.

Le spectromètre infrarouge comporte trois parties essentielles :

1. Une source de rayonnement
2. Un dispositif permettant de séparation les longueurs d'onde
3. Un système de présentation de l'échantillon

La procédure de réalisation de la pastille est la suivante :

- Broyage de 93 mg de KBr pur et sec avec 7 mg d'argile dans un mortier.
- Séchage et stockage du mélange au dessiccateur
- Une quantité de l'échantillon KBr –argiles, sous forme de poudre, est disposée dans un moule à pastille.
- Application d'une pression suffisante, environ 10 tonnes, pendant quelques minutes avec aspiration sous vide.
- Le démoulage permet d'obtenir une pastille parfaitement transparente.

La pastille transparente ainsi obtenue est fixée sur un support et placée sur le trajet du faisceau infra-rouge.

II.6.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) occupe une position privilégiée dans la caractérisation microstructurale des matériaux [28]. Elle est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière [22].

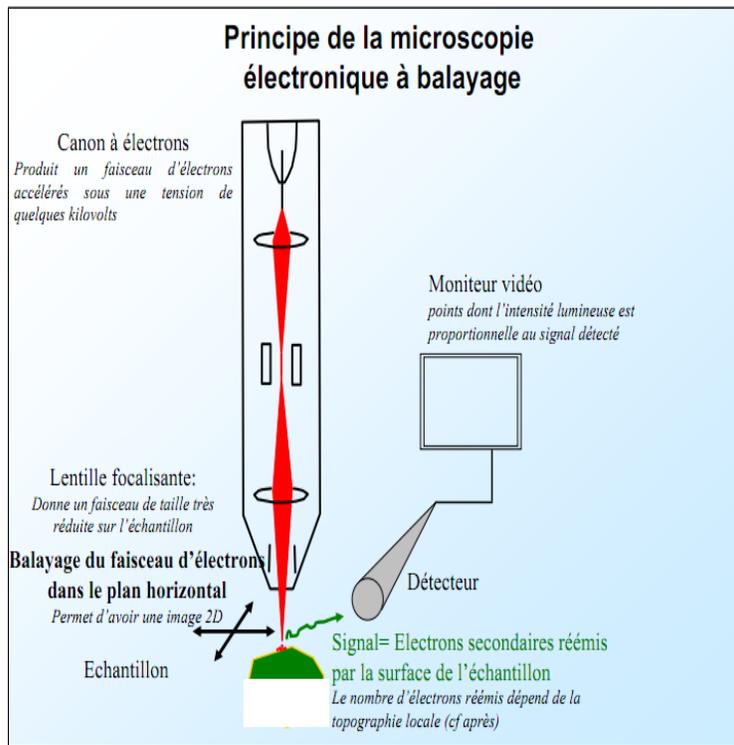


Figure II.7. Le principe de la microscopie électronique à balayage [24].

Le principe de MEB (Figure II.7) consiste en un faisceau d'électrons projeté sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon génère des électrons secondaires de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le

rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée [22].

Les morphologies de nos argiles à l'état brut et activé ont été examinées en utilisant une microscopie électronique de balayage, Model JEOL JSM 6390 LU au Laboratoire de DRX et MEB de l'université de Biskra (Figure II.8).

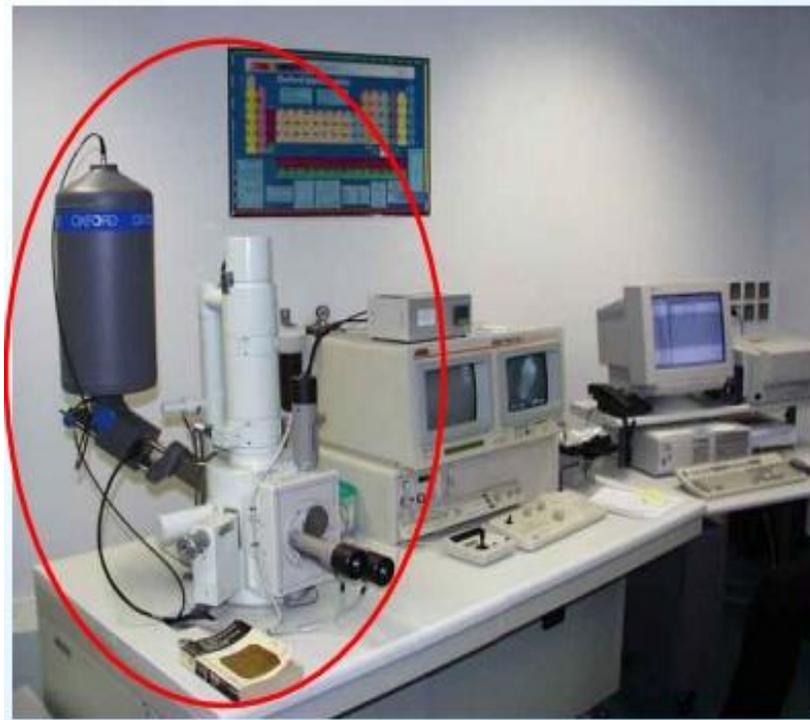


Figure II.8. La microscopie électronique à balayage (MEB) de Biskra

II.6.4. Spectrophotométrie d'absorption Ultra -Violet (UV -Visible)

Sous l'effet des radiations ultra-violet (200 – 400 nm) ou le visible (400 –800 nm), les électrons périphériques des atomes et des molécules sont portés de leur état le plus stable (état fondamental) vers un état énergétique plus élevé (état excité). Le passage de l'électron entre ces deux états se fait en absorbant de l'énergie électromagnétique [29].

L'analyse spectrophotométrique UV-Visible est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration de l'élément. Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer Lambert.

La spectrophotométrie UV-visible permettra donc :

- ✓ De reconnaître des groupements chimiques particuliers, surtout s'ils comportent des doubles liaisons.
- ✓ En mesurant, la longueur d'onde d'absorption maximale de la molécule λ_{\max} , et l'intensité de cette absorption.

II.6.4.1.Principe de la loi de Beer-Lambert

Si un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de concentration C contenue dans une cuve de face parallèle sur une longueur l (trajet optique), nous observons que la fraction de la lumière absorbée est fonction de la concentration et de l'épaisseur du milieu [27]. (Figure II.9)

Cette loi permet de définir deux grandeurs :

Transmittance T : exprimée en % :

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\epsilon l C} \quad (\text{II.13})$$

Absorbance A :

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon.l.C \quad (\text{II.14})$$

Avec :

I_0 : intensité du faisceau incident

I : intensité du faisceau émergent de la solution

ϵ : Coefficient d'extinction molaire (l /mole.cm)

l : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm)

C : concentration de la solution à analyser

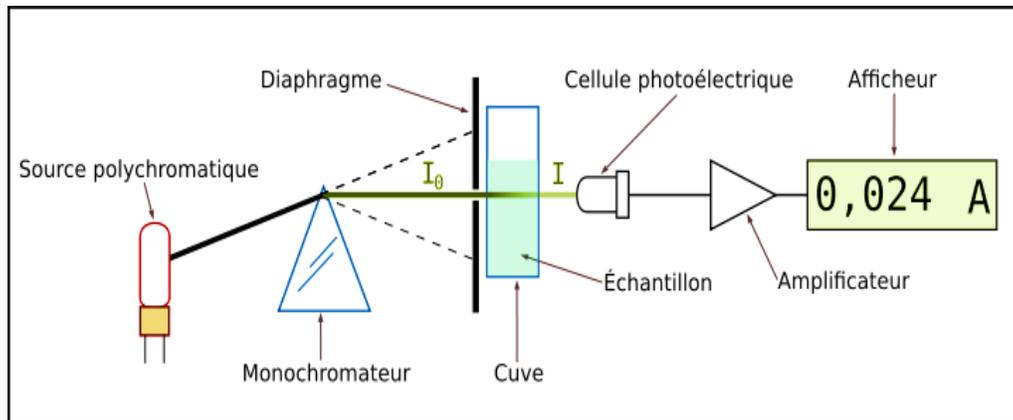


Figure II.9. Principe du spectrophotomètre UV-visible [3].

L'absorbance varie avec la longueur d'onde de la lumière : elle passe par un maximum qui correspond à une longueur d'onde pour laquelle la sensibilité est maximale.

Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre Photolab Spektral WTW. Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par un balayage automatique entre 330-800nm. Des cuves en quartz de 1cm de trajet optique sont utilisées lors du dosage des échantillons.

II.6.5. Mesures de la surface spécifique (méthode BET)

Le modèle de surface spécifique BET [BRUNAUER, EMMETT ET TELLER (1938)] est le plus utilisé pour décrire l'adsorption physique, [21] Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition. Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote [30-31].

Il est basé sur 3 hypothèses principales :

- L'enthalpie d'adsorption des molécules autres que celles de la première couche, est égale à l'enthalpie de liquéfaction
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
- Le nombre de couches adsorbées devient infini à la pression de vapeur saturante [21].

Son application pour la détermination des aires spécifiques est devenue la méthode standard. Le principe de cette méthode est fondé sur l'adsorption de gaz par les matériaux étudiés. Une masse

déterminée de matière est soumise à un dégazage poussé par le vide. L'ensemble de la cellule de mesure est plongé dans un bain d'azote afin de maintenir sa température constante (Figure II.10). Les quantités connues d'azote sont alors successivement introduites dans la cellule. La pression résiduelle permet de calculer la surface spécifique qui est en relation directe avec la quantité d'azote adsorbée [21].

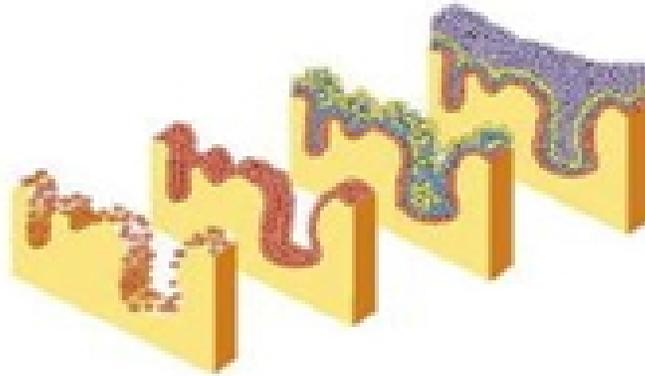


Figure II.10. Schéma de l'adsorption du gaz sur la surface du solide

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K ont été réalisées à l'aide d'un appareil « Micromeritics Tristar 3000 ». Les échantillons (300 mg) sont préalablement dégazé à 300°C pendant une nuit sous vide afin d'éliminer toute trace d'eau adsorbée. Toutes les mesures sont réalisées par adsorption d'azote, à la température d'ébullition de l'azote liquide soit 77K.

II.6.5.1. Mesure des surfaces spécifiques

Les surfaces spécifiques sont déterminées par l'emploi de la méthode développée en 1938 par Brunauer, Emmett et Teller (BET) [32]. Cette méthode est fondée sur les hypothèses suivantes :

- l'adsorption est localisée sur des sites définis, chacun d'eux n'admettant qu'une seule molécule adsorbée. Tous les sites possédant la même énergie, la surface est homogène ;
- la molécule d'adsorbat est suffisamment petite pour bien recouvrir la surface du solide ;
- les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables ;

- à partir de la deuxième couche adsorbée, l'énergie d'adsorption est constante et égale à la chaleur de liquéfaction. Ceci revient à dire que l'interaction avec le solide devient négligeable au-delà de la monocouche ; il y a réversibilité du phénomène à tout instant ce qui indique un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent et se désorbent.

Seules les surfaces spécifiques des solides méso et macroporeux pourront être déterminées par ce modèle. Dans le cas des solides microporeux, le phénomène d'adsorption ne peut pas être décrit par les hypothèses précédentes. Cependant, faute d'un modèle universellement admis, il est d'usage de calculer la surface spécifique d'un solide microporeux à l'aide de l'équation BET.

On utilise en pratique l'expression linéaire dans le domaine de formation de la monocouche ($0,05 < P/P_0 < 0,35$) ;

$$P / [V(P_0 - P)] = [1 / (v_m C)] + [(C - 1) / (v_m C)] P / P_0 \quad (\text{II.15})$$

P : Pression d'équilibre

P₀ : Pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure

V : Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P

v_m : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono moléculaire d'adsorbat

C : Constante caractéristique du système gaz / solide étudié.

Le tracé de $P / [V(P_0 - P)]$ en fonction de P/P_0 permet d'accéder à $V_m = 1/(\alpha + \beta)$

Avec α : pente et β : ordonnée à l'origine de la droite. La surface BET est alors calculée à l'aide de la formule :

$$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g}) = N \cdot A \cdot V_m \cdot 10^{-20} / m \cdot V_m \quad (\text{II.16})$$

M : masse de solide analysée

A : aire occupée par une molécule d'adsorbat (16,2 Å pour N₂) l'impression

N: nombre d'Avogadro

Dans le cas de l'azote, l'équation II.21 devient :

$$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g}) = 4,35 \cdot V_m \quad (\text{II.17})$$

II.7. Mesure de charge de bords des argiles par titrage potentiométrique

Il existe deux types de charges de surface : les charges de bords et les charges de faces. Dans cette étude, nous allons nous intéresser à la caractérisation des charges de bords qui est réalisée par la méthode de titrage potentiométrique acide–base.

Les propriétés acido-basiques de surface des différents solides sont été déterminées par titrage potentiométrique selon le protocole de Schroth et Sposito (1997). Il consiste à ajouter à la suspension des quantités croissantes d'acide HCl [$0,1\text{mol l}^{-1}$] ou de base NaOH [$0,1\text{mol l}^{-1}$] et de mesurer ensuite le pH correspondant. L'ajout de ces entités se fait automatiquement à l'aide d'un titrateur automatique Metrohm Basic Titrino794 (Metrohm 2.794.0010) équipé d'une micro électrode de verre combinée (Metrohm 6.0234.100, Long Life) et d'une unité interchangeable à 1ml (Metrohm 6.3026.110) (Figure II.11). L'erreur absolue sur le volume du cylindre est de $3\mu\text{l}$ par rapport au volume nominal de 1mL. Les titrages potentiométriques ont été réalisés grâce à la méthode MET-PH (Monotone Equivalent Point) disponible dans le logiciel Tiamolight 1.2 (Metrohm AGLtd, Herisau, Suisse) avec les caractéristiques suivantes :

Incrément 2mL, débit max. Burette 2 mL/min, dérive maxi signal 1,5 mV/min et temps d'équilibre min. 500 s.

II.7.1. Titrage potentiométrique de l'argile

Les suspensions sont préparées en mettant 0.12 g d'argile (DD3 ou KT2) dans 30ml d'eau distillée. La dispersion de la suspension est assurée par une agitation ultrasonore (cuve à ultrasons BIOBLOCKSCIENTIFIC88154) pendant 30 minutes. 4ml de ces suspensions d'argile dans des solutions de NaCl 0.1M ou 0.01M ont été placés dans un vase de titrage thermostatée (Metrohm, 6.1414.150) à $25,0(2)^\circ\text{C}$ (Lauda E200) sous un flux d'argon constant, préalablement saturé avec des vapeurs d'eau. Les titrages potentiométriques (~200 points collectés sur une gamme de pH comprise entre 2,5 et 11) ont été réalisés au moyen du titrateur automatique Metrohm Basic Titrino794 (Metrohm 2.794.0010) par ajouts de volumes connus de solutions de base (NaOH) ou d'acide (HCl) selon la nature de l'argile.

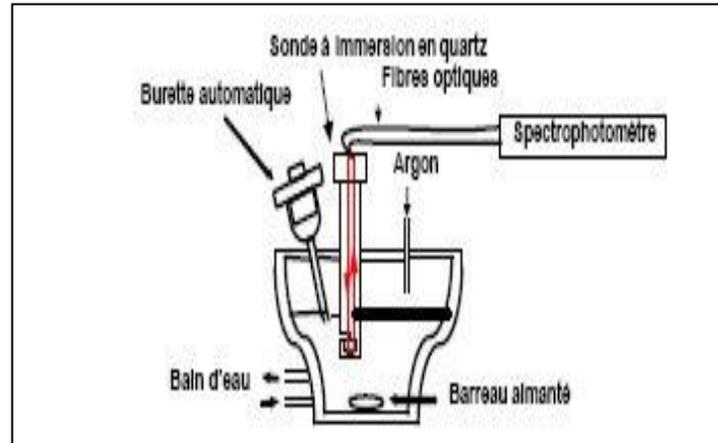


Figure II.11. Cellule de titrage [20].

Les solutions de NaOH et HCl ont été fraîchement préparés avant. Un flux d'argon est passé sur la surface de la solution. Le programme Glee (électrode standard potentiel E_0/mV et la pente du électrode/ $mV \cdot pH^{-1}$) a été utilisé pour la calibration de l'électrode et la vérification des niveaux de carbonate de soude utilisés dans les solutions ($< 5\%$). Les suspensions sont préparées en mettant $0.1g$ d'argile dans $25ml$ d'eau distillée. La dispersion de la suspension est assurée par une agitation ultrasonore (Vibra-cellul trasonic desingrator, VC600, Sonic & Materials) pendant 30 minutes.

II.7.2. Détermination du Point de zéro charge pH_{PZC}

Le point de charges nulles pH_{PZC} est correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle [33].

Selon Schroth et Sposito (1997), la densité de la charge du surface crée par des substitutions isomorphes dans une structure minérale (noté σ_0) et celle crée par des réactions d'adsorption et désorption de proton avec une solution aqueuse (noté σ_H) sont des paramètres importants.

L'unique de pH pour lequel σ_H est égal à 0 (dénommé pH_{PCN} ou pH_{PZC}) coïncide dans la plupart des cas le point intersection de courbes à des forces ioniques différentes (Sposito 1984, kosmulski, 2009). Le point PZC réel est en générale différent de PZC apparent déterminé à partir d'une seule force ionique.

II.8. La Zétabilité

Le principe de la zétabilité repose sur la mesure de la mobilité électrocinétique des particules chargées en suspension dans un réservoir électrolytique. L'application d'un champ électrique entraîne les particules chargées vers l'électrode de charge opposée : c'est le phénomène d'électrophorèse. Simultanément à l'électrophorèse intervient le phénomène d'électroosmose. Les parois de la cellule étant chargées, il en résulte, sous l'effet du champ électrique appliqué, un déplacement du fluide dans son ensemble, selon un profil parabolique. La mobilité U_e des particules est définie comme le rapport entre leur vitesse V et le champ électrique E appliqué: $U_e = V/E$. La mobilité électrophorétique (U_e) est liée à la valeur de la potentielle électrocinétique zêta (ζ) [20,34-36].

Les dispersions argileuses (KT2 ou DD3) ont été d'abord agitées pour quelques minutes et leur pH est ajusté à partir de la valeur initiale ($7,5 \pm 0,5$) à une valeur désirée dans l'intervalle [2,5 – 12] par ajout de quantités bien données de HCl ou de NaOH. [45]. Ces mesures ont été effectuées en absence d'électrolyte puisque nos études visent à examiner l'effet du pH plutôt que celui du sel sur la mobilité électrophorétique de nos particules d'argile [34].

Les mesures du potentiel zêta des particules d'argiles étudiées sont réalisées avec un appareil Zetaphoremeter II, modèle Z3000 [37], sur des suspensions agitées de DD3 et KT2 dans l'eau MilliQ. L'ajustement du pH se fait à l'aide de solutions de HCl ou de NaOH à 0,1 N. La prise d'échantillon pour chaque mesure est d'environ 25 mL.

Les mesures ont été réalisées, à la température ambiante, et chaque valeur de potentielle Zêta est exprimée pour une température 20 ± 2 °C préconisée par le constructeur [20, 35-36].

La tension appliquée dans la cellule électrophorétique est de 100 volts, valeur recommandée pour des solutions ayant une conductivité inférieure à 1 mS.cm^{-1} . La précision de mesure est de ± 5 % [36].

Références

- [1]. R. Hallal, (2006) Etude et caractérisation d'un réfractaire a base de KT (Kaolin de Tamzert). Thèse de doctorat, Constantine.
- [2]. Z. Belmri, (2008) Elaboration et caractérisation des matériaux polycristallins à base de Kaolin DD et KT2. Mémoire magister, Constantine.
- [3]. H. Bourara, H. Zeghache, (2012) Etude de l'adsorption des colorants anioniques de tannerie par des argiles de la région Est d'Algérie. Mémoire master, Guelma.
- [4]. M. R. Boudchigha, (2010) Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et dielectriques de céramiques préparés à partir de Kaolin-Dolomite. Thèse doctorat. Batna.
- [5]. H. Makhlouf, H. Doumi, (2013).Etude de l'élimination des métaux lourds des eaux de rejets par l'adsorption par les argiles Djebel Debagh "DD3" et Tamazert " KT2". Mémoire de master, Guelma.
- [6]. O. Castelein, B. Soulestin, J.P. Bonnet, B. Blanchart, (2001) Effect of the rate of calcination of kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymers . Ceram. Int., 27; 517-522.
- [7]. A.R.stoks, proc. Phys. Soc. London 61.
- [8]. Hand book of clay science Vol. 1 Edition EL SEVIER 2006.
- [9]. F. Wypych and K.Gundappa Stynayana , (2004) Clay surface fundamentals and applications Edition ELSEVIER.
- [10]. W. Jahouach, (2009) Etude des proprietes physic-chimiques des huiles d'olive et de grignon d'olive décolorées par des argiles tunisiennes activées aux on des ultrasonores. Thèse de Doctorat Sfax- Tunisie.

- [11]. A. Abdelali, (2011) Synthèse et caractérisation de la bentonite imprégnée par le vanadium. Application à l'oxydation du cyclohexane et à l'époxydation de cyclohexène. Thèse de Doctorat, Tlemcen.
- [12]. R.Griun,(1968) Clay mineralogy ,Mc Graw Hull book comany, Neu York.
- [13]. Z. Belkbir, (2007) Valorisation des déchets agro-alimentaires cas des grignons d'olives. Mémoire Magister, Boumerdes.
- [14]. E. Srasra, (2002) Argile et acidité. Mécanisme de l'activation acide et propriétés résultantes. Thèse de Doctorat d'état Es-sciences physiques, Tunis.
- [15]. A. Gannouni, A. Bellage. (2001) Activation acide de quelques argiles du sud tunisien : préparation de terre décolorantes pour huile végétales. J. soc. Chem. 4, 1357-1369.
- [16]. G. Couderc. (2002) Contribution à l'état de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux. Thèse de Doctorat des sciences chimie physique, université du Neuchâtel.
- [17]. S. Lotrette. (2004) Utilisation des fibres de carbone activée Comme catalyseur de O⁻ et N⁻ Glycosylation. Application à la synthèse des saponines et de Nucléosides. Thèse de Doctorat.
- [18]. B. Makhoukhi. (2008) Modification de la bentonite par divers sels organiques- Application à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants textiles. Thèse de doctorat, Tlemcen.
- [19]. B. Denis. (2000) Guide des analyses en pédologie 2eme édition renus et augmentée; INRA, Paris.
- [20]. E. Errais. (2011) Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption des colorants anioniques. Thèse de doctorat. Strasbourg.
- [21]. Ch. Bich. (2005) Contribution à l'étude de l'activation thermique du Kaolin: Evolution de la structure cristallographique et activité Pouzzolonique. Thèse de Doctorat .Lyon.

- [22]. M. Ghayaza. (2012) Réactivité argiles-polluants métalliques : simulation des barrières argileuse des sites de stockages déchets. Thèse de Doctorat ; Orléans.
- [23]. M.Harrat. (2007). Contribution à l'amélioration du procédé de Fabrication de la céramique. Etude sur site : unité Mergheb céramique de Touggourt. Mémoire de Magister. Ouargla.
- [24].A.L. Auzende. Technique analytiques en science de la terre, quelque techniques de la minéralogie. Université de Paris 7-Denis Diderot.
- [25]. Horn A. (1998) Spectroscopy for surface science. Edition John Wiley, New York.
- [26]. Lecloux A. (1981) Catalysis science and technology. Edition Springer-Verlag, Berlin.
- [27].B. Benguelin. (2009) Valorisation de argiles Algériennes: Application a l'adsorption des colorants textiles en solution. Thèse de Doctorat. Tlemcen.
- [28].A. Hamouche. (2013) Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorptions naturels; thèse de Doctorat. Boumerdes.
- [29].F. Rouessac. " Analyse chimique" 3^{ème} édition Masson (1997). Page 141.
- [30]. E. Bojemueller and G. Lagaly. (2000) Porosity and nitrogen adsorption properties of calcined bentonite and montmorillonite. Appl. Mineral. 5, 731-734.
- [31]. J.F. Lee, C.K. Lee and L.C. Juang. (1999) Size effects of exchange cation on the pore structure and surface fractality of montmorillonite. J. Colloid Inter. Sci. 217, 172-176.
- [32].S. Brunauer,P.H. Emmet, and E. Teller. (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc., 60, 309-319.
- [33]. N. Barka. (2008) L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse de Doctorat. Agadir.
- [34].L. Bouna. (2012) Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organique des milieux aqueux. Thèse de Doctorat. Toulouse.

[35]. D. Samak. (2008) Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile. Thèse de Doctorat. Bamako.

[36].O. Bouna (2003) Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation. Thèse de Doctorat. Limoges.

[37].A. Jada and S. Erlenmeyer, (2012) Zêta Potential of Calcium Carbonate Precipitated in the Presence of Sodium Polyacrylates, *J. Colloid Sci Biotechnol.* 1, 129-136

CHAPITRE III

*Traitements et caractérisations
des argiles DD3 et KT2*

Dans le but de construire une idée claire sur l'utilisation des argiles comme supports dans les expériences d'adsorption de colorants, nous avons caractérisé les argiles avant et après activation par différentes méthodes physico-chimiques. Dans ce chapitre nous allons détailler les résultats de la caractérisation pour une bonne connaissance des propriétés structurales et texturales des argiles.

Notre étude dans ce chapitre, concerne les argiles naturelles en abondance dans l'Est Algérien : l'argile Tamazert KT2 et l'argile de Djebel Debagh DD3, principalement utilisées pour l'adsorption des colorants acides anioniques dans l'industrie de tannerie.

Toutes les analyses ont été réalisées avec le matériau argileux réduit en poudre de granulométrie inférieure ou égale à 0.02 mm.

III.1 Analyses physico-chimiques

Le tableau III.1 montre les résultats de l'analyse chimique des argiles brutes utilisées dans cette étude. Les résultats de la composition chimique des argiles DD3 et KT2 nous ont été fournis par la société de céramique de Guelma ETER.

Nous remarquons d'après le tableau III.1 que la silice et l'alumine sont les composés majoritaires dans les deux argiles. La teneur en silice est beaucoup plus importante dans le KT2 que dans le DD3. Donc une activation acide s'avère nécessaire pour augmenter la teneur de cet élément responsable de l'adsorption [1].

Les rapports massiques $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est de 1.10 pour DD3, et 1,37 pour le KT2. Cette différence dans les rapports suggère que le DD3 est du Kaolin avec moins d'impuretés par rapport à KT2.

La teneur en MgO est relativement élevée par rapport aux autres oxydes dans le DD3, ce qui peut être expliqué par la présence de carbonate et donne à l'argile une couleur grise par rapport au KT2.

Les argiles DD3 et KT2 brutes présentent une perte au feu non négligeable surtout pour le DD3. Cette perte est expliquée par la décomposition des carbonates double et/ou simple et des composés organiques, ainsi que par l'élimination de l'eau résiduelle dans l'argile [2-3].

Nous remarquons également d'après le tableau, les argiles DD3 et KT2 non activées contiennent du CaO. Elles sont à priori activables car ce sont les argiles calciques qui se prêtent le plus à l'activation [4].

Tableau III.1. Composition chimique des argiles non activées exprimée en pourcentage massique d'oxyde.

Composants	DD3	KT2
SiO₂	41,97	49,30
Al₂O₃	38,00	33,50
Fe₂O₃	0,12	1,59
MgO	0,07	0,40
CaO	0,20	0,08
Na₂O	-	0,09
K₂O	-	2,75
TiO₂	-	0,24
BaO	-	0,04
SO₃	0,75	-
NO₂	-	0,37
MnO	1,34	-
PAF*	16,80	10,50

PAF* : la perte au feu à 1000°C.

La sédimentométrie permet de déterminer les dimensions et les pourcentages pondéraux respectifs des différentes familles de grains constituant les échantillons et comprend :

- ✓ Un tamisage pour la distribution dimensionnelle en poids des particules de dimensions supérieures ou égales à 63 µm. Cette technique réalisée précédemment [5] a montré que les argiles étudiées sont constituées de particules très fines inférieures à 0.02mm tel que le tamisât est de 90% dans les argiles kaolinitiques DD3 et KT2.
- ✓ Une sédimentation pour la distribution dimensionnelle en poids des particules de dimensions inférieures à 63µm serait nécessaire pour déterminer le pourcentage non déterminé par granulométrie des particules fines.

Les résultats de l'analyse sédimentométrique sont présentés dans la figure III.1 du pourcentage (P) des particules en fonction de leurs diamètres D (µm). Nous constatons que la fraction argileuse inférieure à 5µm constitue un pourcentage massique de 1,1 et 1,4 % pour DD3 et KT2

respectivement. Celle-ci a révélé un pourcentage pondéral plus important (1,4%) inférieur à 2 μ m pour KT2 et le plus faible (1%) pour DD3 à la même dimension. La fraction inférieure à 1 μ m dans le KT2 représente le pourcentage pondéral le plus important par rapport au DD3. Cette fraction représente les particules colloïdales.

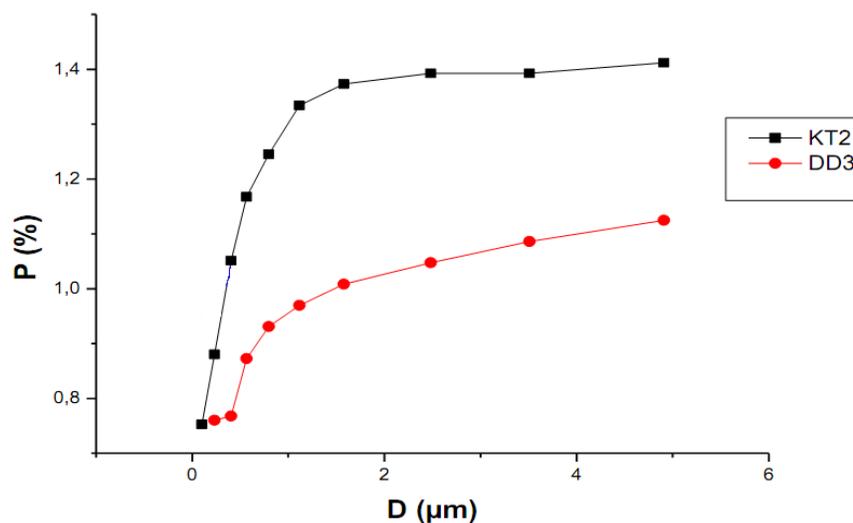


Figure III.1. Courbe sédimentométrique des argiles à l'état naturel.

D'après les résultats du tableau III.2, nous constatons que l'argile DD3 est plus humide que KT2. Cette eau correspond à l'eau libre d'hydratation qui s'évapore à partir de 100°C. La quantité de cette eau, dans la plupart du temps, correspond à celle des couches intercalaires entre les feuillets de silicates, est dépendante de la nature des ions adsorbés.

Tableau III.2. Valeurs d'humidité des argiles non activées.

Argile brute	masse initiale (g)	masse séchée (g)	masse d'eau (g)	Taux d'humidité H(%)
DD3	15	13,84	1,16	7,73
KT2	15	14,9	0,01	0,66

Les valeurs de la colloïdalité regroupées dans le tableau III.3, du DD3 et KT2 à l'état brut, sont assez importantes, ceci est dû à une forte ionisation et à la finesse des particules entrant dans la constitution des argiles. Nous signalons que la variation de la colloïdalité et de l'indice de gonflement, va dans le même sens puisqu'elles sont liées aux mêmes propriétés de l'argile.

Tableau III.3. Valeurs de Colloïdalité des argiles naturelles.

Argile brute	V _{surageant} (ml)	C%
DD3	18	82
KT2	28	72

Les argiles DD3 et KT2 ont une perte au feu élevée qui est due à l'élimination de l'eau résiduelle dans l'argile [3, 6-7], à la décomposition de certains minéraux associés tels les carbonates et la combustion des matières organiques. Ces résultats (Tableau III.4) sont proches à ceux qui nous ont été fournis par la société de la céramique ETER de Guelma.

Tableau III.4. Valeurs de la perte au feu des argiles non activées.

Argile brute	P ₁ (g)	P ₂ (g)	PAF
DD3	1	0.86	14,5
KT2	1	0.89	17

Les argiles non activées DD3 et KT2 possèdent un indice de gonflement relativement voisin (Tableau III.5). Nous remarquons que l'indice de gonflement a augmenté de façon significative après activation acide, pour les deux types d'argile à cause de la finesse des particules, qui a été confirmé dans l'analyse granulométrique, et l'augmentation de l'espace interfoliaire des argiles.

Tableau III.5. Valeurs d'indice de gonflement des argiles non activées et activée.

Argile brute	Temps de gonflement	Volume de gonflement (ml)	Indice de gonflement IG (%)
DD3	2heures	2	2,36
DD3 activée	2heures	2,5	2,96
KT2	2heures	2	2,01
KT2 activée	2heures	3	3,81

Les résultats de la capacité d'échange cationique pour les argiles DD3 et KT2 à l'état brut et activées sont regroupés dans le tableau III.6.

La capacité d'échange de cation a été mesurée afin d'évaluer l'utilisation potentielle de ces argiles dans l'adsorption. La capacité d'échange cationique exprimée en milliéquivalents par 100g d'argile, est plus importante pour le KT2 que celle de DD3. Il est à noter que dans la littérature, pour les kaolinites, la capacité d'échange cationique varie entre 1 et 3 méq/100g [8] et les valeurs du tableau III.6 le confirment. Tandis que celle de KT2 est plus élevée, ceci indique la grande capacité d'adsorption de cette argile par rapport au DD3.

La diminution des valeurs de CEC des deux argiles après activation (Tableau III.6) est expliquée par la libération des ions échangeables.

Tableau III.6. Valeurs de la capacité d'échange cationique des argiles avant et après activation.

Argile	Capacité d'échange cationique CEC (meq./100g argile)
Avant activation	DD3 15
	KT2 30
Après activation	DD3 09
	KT2 15

III.2. Caractérisations des argiles DD3 et KT2 avant et après activation

III.2.1. La diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des argiles non activées et activées de Djebel Debagh DD3 et Tamazert KT2 sont donnés dans la figure III.1. Les d_{hkl} relevées sur les spectres sont consignées dans le tableau III.7.

Généralement, l'argile présente une structure régulière avant l'activation acide, mais après l'attaque acide les couches deviennent désorientées suite à l'accumulation de la silice amorphe produite par l'attaque des couches tétraédriques [4, 9-10]. L'analyse par la diffraction des rayons X permet de contrôler les nouvelles structures cristallines des argiles dues à l'activation. L'action de l'acide est envisagée en trois étapes :

- 1/ La destruction d'un nombre variable de particules argileuses, en formant deux phases : la phase silicatée et la phase silice.
- 2/ La destruction des feuillets entiers aux seins des particules de l'argile en laissant un nombre plus petit de feuillet intacts, ce qui conduit à une structure inchangée, mais avec des particules d'argiles divisées.
- 3/ Dans la troisième étape, l'acide peut progresser au sein de la structure des feuillets de l'argile, suite à leur attaque et y créer des lacunes.

Tableau III.7. Distances réticulaires et les composantes minéralogiques des argiles DD3 et KT2

Argile Djebel Debagh DD3		Argile Tamazert KT2		Composantes
d_{hkl} (Å)	P(%)	d_{hkl} (Å)	P(%)	
/	/	15,1	15,64	Smectite
/	/	12,23	18,76	Smectite-Illite
9,97	/	10,03	/	Illite
7,35	71,63	7,35	25,86	Halloysite
7,14	58,34	7,17	35,42	Kaolinite
9,97	25,01	4,48	10,43	Illite
4,43	/	/	/	Halloysite
3,6	71,73	4,25	93,85	Quartz
/	/	3,58	/	Kaolinite
3,31	/	3,33	/	Illite

Traitements et caractérisations des argiles DD3 et KT2

L'examen des distances d_{hkl} , montre que l'argile de Djebel Debagh DD3 non activée présente les pics caractéristiques de l'halloysite à 7,35 Å et de la kaolinite à 7,14Å (Figure III.1.a).

On note, par ailleurs, la présence des pics caractéristiques du quartz (réflexions à 3,33 et 3,38 Å) et des pics caractéristiques de la calcite (réflexions à 3,06 et 2,10 Å), qui constituent les principales impuretés contenues dans l'argile DD3. Il apparait, d'après le diffractogramme RX, que l'argile DD3 est une halloysite kaolinite à dominance halloysite avec un rapport halloysite/kaolinite =1,23 selon l'analyse minéralogique (Tableau III.7).

De même, l'argile Tamazert KT2 montre la même composition avec des pics caractéristiques à 7,17Å et à 7,35 Å de la kaolinite et de l'halloysite respectivement (Figure III.1 c). La dominance kaolinite est présente dans cette argile avec le rapport kaolinite/halloysite= 1,36. Il apparait, également des raies de smectite et l'illite pour l'argile KT2 et les principales impuretés la calcite, le quartz (Tableau III.7).

La comparaison entre les principaux pics des diffractogrammes de l'argile DD3 activée et naturelle (Figure III.2 a et b) met en évidence l'évolution de la structure d'argile DD3 par le déplacement de la raie caractéristique de l'halloysite de 7.35Å à 7.32 Å qui se traduit par une légère diminution de la distance interfoliaire d_{001} . Cette évolution est attribuée à la libération des cations interfoliaires et leurs remplacements par d'autres. D'autre part, le diffractogramme de l'argile KT2 activée (Figure III. 2 d) révèle une attaque acide qui conserve la structure de l'argile mais avec la disparition de l'halloysite par un déplacement de la raie principale caractéristique de la kaolinite de 7,17 Å à 7,15 Å. Nous constatons également, les intensités des raies des deux argiles DD3 et KT2 restent inchangées qui traduit la non formation de la silice amorphe lors du traitement acide. Ces résultats ont tendance à confirmer que les fractions principales halloysite et kaolinite des argiles DD3 KT2, respectivement, restent inattaquées. Cela est probablement dû aux conditions d'attaque (concentration de l'acide, temps d'activation, température) qui sont plus douces par rapport aux conditions sévères du procédé classique.

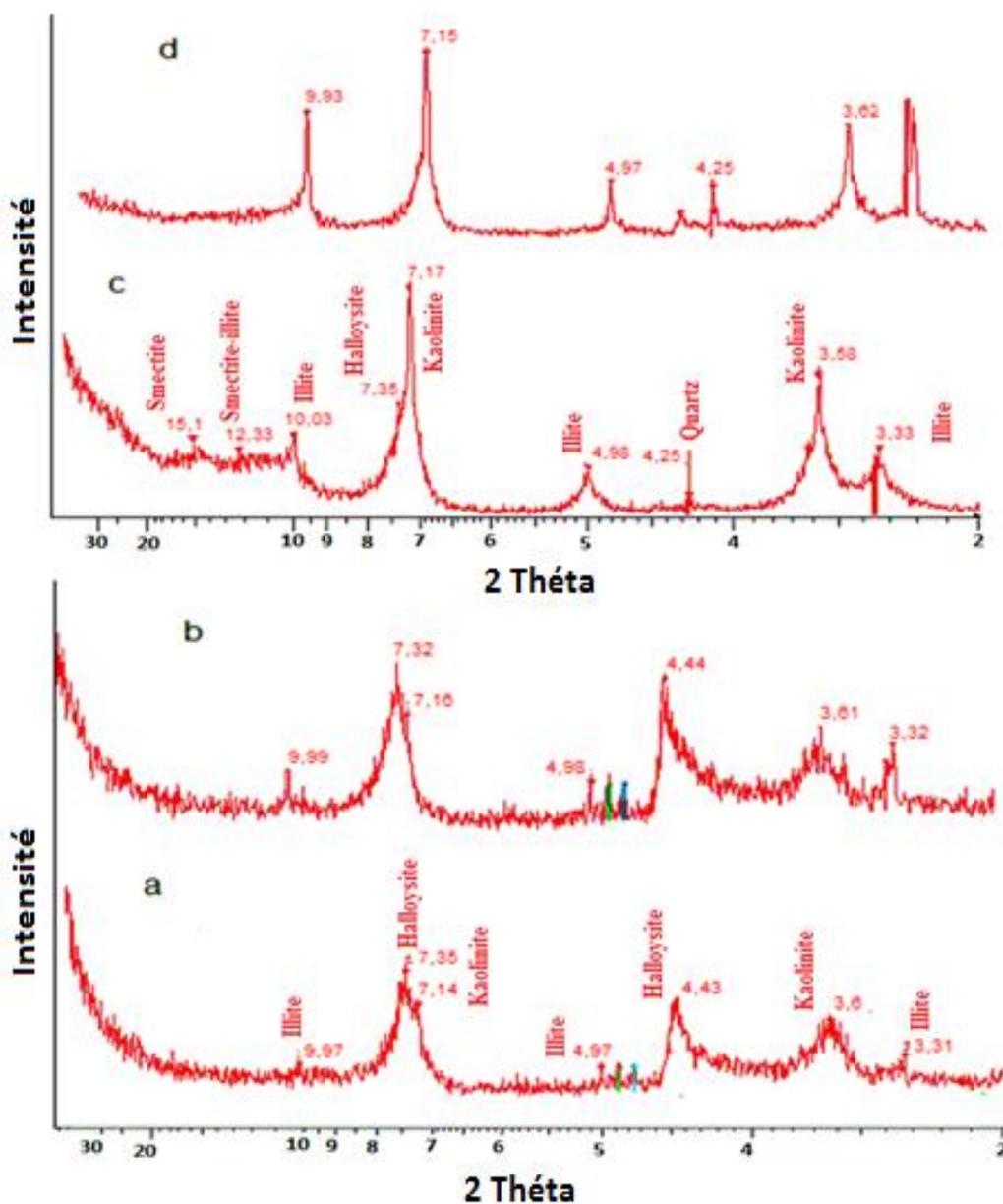


Figure III.2. Les résultats d'analyse de DRX des argiles DD3 et KT2 ;
 (a : DD3 non activée, c : KT2 non activée) ; (b : DD3 activée et d : KT2 activée).

III.2.2. Spectroscopie Infra-Rouge

Le spectre infrarouge d'un phyllosilicate pur est constitué de différentes régions [4, 7]:

1/ Région de vibration des groupements hydroxyles:

- ✓ entre 3750 et 3400 cm^{-1} pour les bandes de vibration de valence.
- ✓ entre 950 et 600 cm^{-1} pour les bandes de déformation angulaires.

2/ Région de vibration de l'anion silicaté:

- ✓ entre 1200 et 700 cm^{-1} pour les bandes de vibration de valence.
- ✓ entre 600 et 400 cm^{-1} pour les bandes de déformation.

3/ Région de vibration de l'eau d'hydratation des cations interfoliaires:

- ✓ les bandes de vibration de valence sont comprises entre 3640 et 3400 cm^{-1} et se superposent aux bandes de valence des OH du réseau argileux.
- ✓ les bandes de déformation sont comprises entre 1650 et 1610 cm^{-1}

Les spectres infrarouge des argiles DD3 et KT2 naturelles et activées sont représentés sur les figures III.3 et III.4, respectivement. Les vibrations, apparaissant sur ces spectres et enregistrées entre 4000 et 400 cm^{-1} , peuvent être attribuées de la manière suivante :

- Les spectres des argiles DD3 et KT2 non activées montrent des bandes situées entre 3200-3800 cm^{-1} attribuées aux allongements O-H des hydroxyles de structure. Nous distinguons, pour l'argile DD3 non activée, une bande à 3740 cm^{-1} correspond aux groupes OH internes de la couche octaédrique et celle à 3620 cm^{-1} à l'eau d'hydratation. Par ailleurs, dans l'argile KT2 non activée, la bande de groupes OH internes à 3750 cm^{-1} et une bande à 3620 cm^{-1} qui correspond aux groupes OH coordonnées à un atome d'Al et un atome de magnésium respectivement. L'épaule qui apparaît à 3000-3250 cm^{-1} ainsi que la bande située vers 695 cm^{-1} sur le spectre de l'argile KT2 (Figure III.4) révèlent la présence de lakaolinite [11].

Nous distinguons, pour toutes les argiles activées et naturelles, une bande située entre 1620 et 1630 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation de H_2O et elle est plus prononcée dans l'argile KT2 activée. D'autres bandes dans l'argile DD3 naturelle et active à 796 et 746 cm^{-1} attribuées à l'halloysite [12].

- Nous remarquons également, dans les spectres des argiles DD3 et KT2 naturelles et activées, les vibrations de déformation métal groupement hydroxyle (M-OH) [13] entre 700-900 cm^{-1} et qui sont attribuées à (Al, Al-OH), (Fe, Al-OH) et (Mg, Al-OH) [12,14].
- Les vibrations de valence Si-O se présentent sous forme d'un épaulement à 1020 cm^{-1} et d'une bande à 1050 cm^{-1} pour les argiles DD3 et KT2 non activées, respectivement.
- Les déformations du réseau dans les deux argiles KT2 et DD3 non activées sont situées entre 400 et 520 cm^{-1} pour les bandes Si-O et Si-O-Fe et Si-O-Al.

- Nous remarquons la présence de la bande à 1400 cm^{-1} attribuée à la calcite et la bande du quartz à 2366 cm^{-1} dans l'halloysite de Djebel Debagh DD3 [15].

En comparant les spectres infrarouges des argiles DD3 et KT2 brutes avec ceux des argiles activées par H_2SO_4 , on remarque les mêmes bandes d'absorption. Les changements de l'environnement des bandes avec le traitement acide sont reflétés dans la forme que dans la position des bandes d'élongation et de déformation de H_2O pour l'argile KT2.

Les résultats des analyses minéralogiques (DRX et par IR) montrent que l'activation acide s'est déroulée efficacement dans des conditions expérimentales relativement très douces par comparaison aux conditions du procédé classique. Cela a permis de réduire l'effet destructif de l'acide sulfurique sur le réseau cristallin de l'argile, tout en lui attribuant un pouvoir d'adsorption assez important. L'amélioration du pouvoir d'adsorption des argiles est nécessairement reliée à une augmentation de leurs surfaces spécifiques.

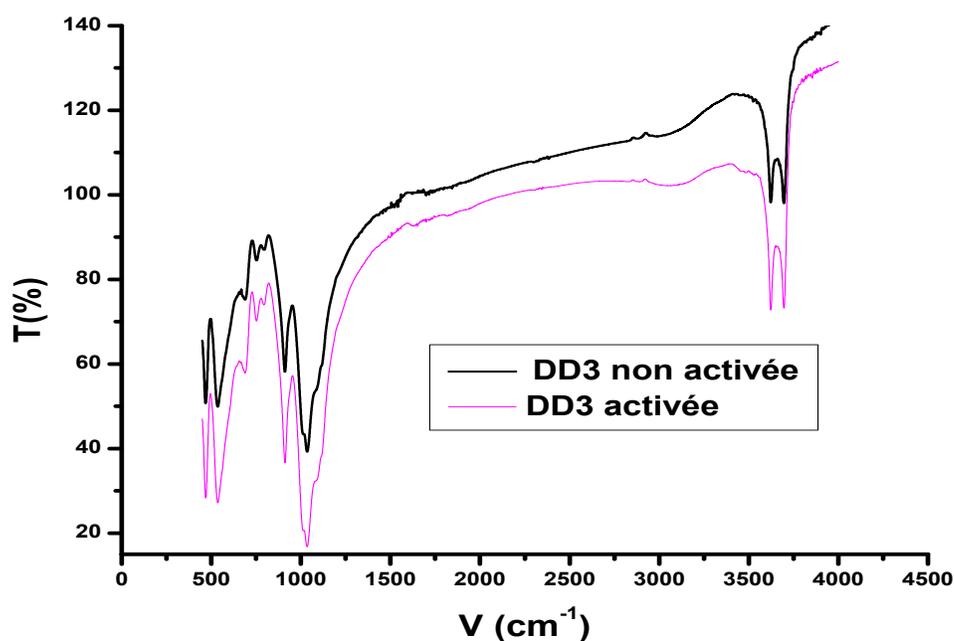


Figure III.3. Spectre Infra-rouge de l'argile DD3 activée et non activée.

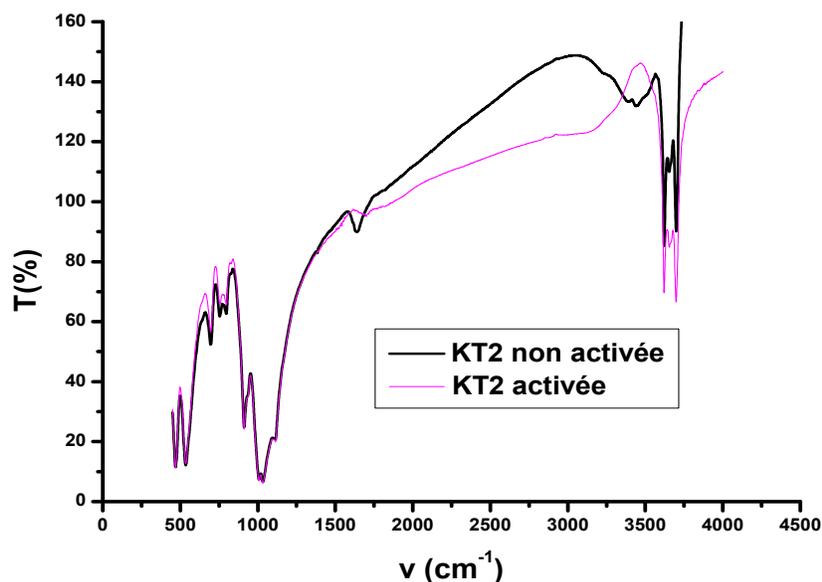


Figure III.4. Spectre Infra-rouge de l'argile KT2 activée et non activée.

III.2.3. Propriétés texturales des argiles KT2 et DD3

Les caractéristiques texturales des argiles DD3 et KT2 activées et non activées sont regroupées dans le tableau III.8. Les résultats enregistrés mettent en évidence, d'une manière très nette, l'augmentation des surfaces spécifiques des argiles DD3 et KT2 après activation par H₂SO₄.

Les surfaces spécifiques importantes que celles avant activation obtenues dans des conditions aussi douces (concentration faible et température d'activation douce) résultent de la diffusion de la solution d'acide à l'intérieure de l'argile et la fixation des H⁺ sur les sites actifs responsables de la diminution de la distance réticulaire par l'élimination des impuretés.

Tableau III.8. Caractéristiques texturales des argiles DD3 et KT2 avant et après activation

	Argile	Surface spécifique S _{BET} (m ² /g argile)	Diamètre des pores (nm)	Volume poreux (cm ³ /g)
Avant activation	DD3	49	16	0.19
	KT2	24	13	0.08
Après activation	DD3	67	13	0.21
	KT2	31	12	0.09

Nous remarquons également d'après le tableau que le diamètre des pores diminue après activation pour les argiles DD3 et KT2 et ceci peut être attribué à l'obstruction partielle des pores après traitement acide les rendant partiellement inaccessibles à l'adsorption d'azote.

III.2.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le MEB a été utilisé pour observer l'organisation et la morphologie des particules d'argiles avant et après activation acide par H_2SO_4 . Les images obtenues des argiles DD3 et KT2 avant activation sont différentes par rapport à celles après activation (Figure III.5). Nous remarquons que les particules de l'argile DD3 activée sont plus grandes que celles dans la non activée (Figure III.5 a et b). D'autre part, la morphologie de l'argile KT2 naturelle est plus compacte que celle de l'activée (Figure III.5 c et d). Ceci est expliqué par l'efficacité de l'activation acide qui fragmente les particules d'argiles en permettant d'augmenter la surface spécifique des argiles. Les résultats sont confirmés par la mesure de surfaces spécifiques des argiles avant et après activation (Tableau III.8). Par ailleurs, nous observons dans toutes les argiles non activées que les pores interparticulaires sont plus petits comparés à ceux dans les argiles activées.

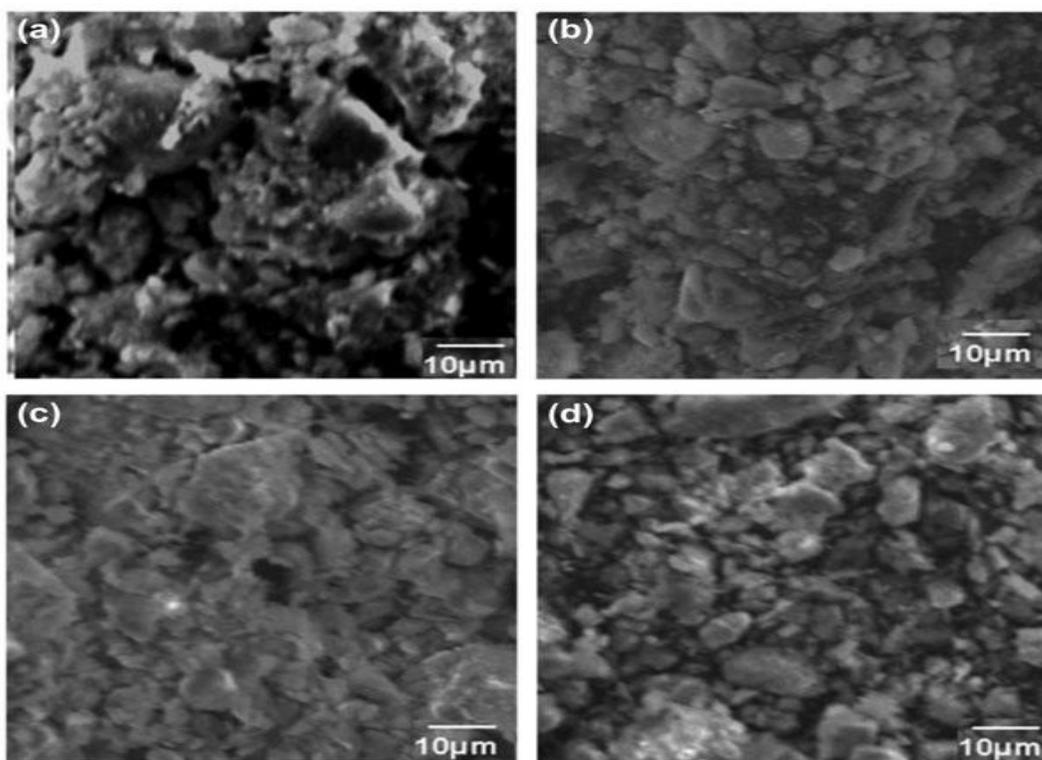


Figure III.5. Image de MEB des argiles DD3 et KT2.(a et c) :DD3 et KT2 naturelles ; (b et d) :DD3 et KT2 activées.

III.2.5. Mesure de charge de bords des argiles par titrage potentiométrique

La caractérisation des charges de bords est réalisée par la méthode de titration potentiométrique acide–base. Cette technique permet d'évaluer la quantité de protons ou de groupements hydroxyles adsorbés par la surface.

Nous avons suivi l'évolution du pH en fonction de la quantité d'acide (HCl) et de base (NaOH) ajoutée pour les suspensions d'argiles à différentes forces ioniques (0,01M et 0,1M).

Les courbes de titrage (Figure III.6) des argiles DD3 et KT2 naturelles dans des solutions de NaCl (0,01M et 0,1M) sont représentées en fonction de Ca-Cb qui est la concentration en titrant ajoutée, la concentration an acide ajouté Ca étant comptée positivement et la concentration en base ajoutée Cb étant comptée négativement.

Nous remarquons d'après la figure III.6, que l'augmentation de la concentration en NaCl de 0,01M à 0,1M a un effet sur le pH de la suspension d'argile KT2 et donc sur la densité de charge. Ceci se traduit par la différence entre les courbes de titrage même en présence de faible concentration en NaCl. Nous remarquons également que le pH augmente en passant du milieu acide au milieu basique, ceci est expliqué par la faible adsorption des protons H^+ et des hydroxyles OH^- . Cependant, les ions H^+ et OH^- sont plus adsorbés à forte concentration de NaCl (0,1M). L'introduction des ions indifférents Na^+ et Cl^- diminue la charge de surface sur les sites actifs de l'argile KT2.

Par ailleurs, la courbe de titration de la suspension argileuse DD3 n'est pas influencée par l'ajout de NaCl et les deux courbes ont pratiquement la même allure du côté acide que basique et puis elles restent invariables avec l'ajout de l'acide (H^+) et la base (OH^-). La présence des taux différents en NaCl (0,1M et 0,01 M) ne modifie pas les courbes de titration des suspensions de l'argile DD3 activée. Notons que pour chaque concentration en NaCl, une augmentation de pH en milieu neutre ceci s'explique par la faible adsorption des ions OH^- ajoutés et la forte adsorption des protons H^+ . Nous pouvons en déduire que l'introduction des ions Na^+ et Cl^- dans la suspension de l'argile DD3 entraîne une augmentation de la charge de surface par adsorption de ces ions sur les sites actifs de l'argile: XOH , XO^-

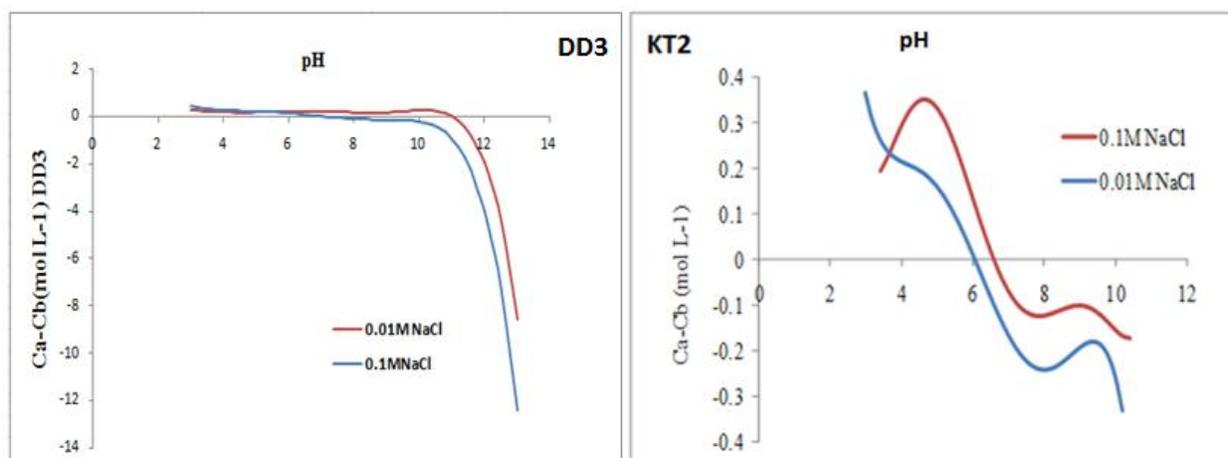


Figure III.6. Courbe de titrage brute des argiles naturelles DD3 et KT2 avant adsorption du colorant Bleu Derma R67 pour deux forces ioniques (0,1 M et 0,01 M)

III.2. 5.1. Point de charge nulle

Le point de charge nulle indique l'intervalle dans lequel il y'a un excès ou un déficit de protons à la surface. Dans les argiles, nous déterminons les points de charge nulle apparents appelés PZNPC (point of zero net proton charge) qui correspondent au pH de charge globale de surface égale à 0. Le point de charge est déterminé par le point d'intersection des courbes qui correspondent aux valeurs de pH pour lesquelles $\sigma_H=0$ à chaque force ionique.

L'argile KGa-2 est une kaolinite de Georgie (USA), elle a fait l'objet de nombreuses études et son analyse chimique révèle des quantités de TiO_2 et de Fe_2O_3 relativement importantes. La kaolinite présente une CEC de 3,3 cmol/kg et une surface spécifique de 23,50 cm^2/g [16].

Les valeurs des PZNPC des argiles DD3, KT2 et KGa-2 sont donnés dans le tableau III.9. Nous remarquons que les valeurs sont éloignées pour les deux forces ioniques. Ce qui signifie que les points de charge nulle apparents varient très peu avec la force ionique. La valeur de l'argile KT2 et qui est une argile kaolinitique est du même ordre de grandeur que celle de la kaolinite de Géorgie KGa-2 à la concentration 0,01M. L'argile halloysite DD3 possède une valeur de PZNPC éloignée par rapport à celle de KGa-2 aux deux forces ioniques.

Tableau III.9. Points apparents de la charge zéro (PZNPC) des argiles naturelles DD3 et KT2 à deux concentrations ioniques, et de la kaolinite KGa-2, déterminés à partir du point commun d'intersection des courbes à deux concentrations ioniques.

Argile naturelle	PZNPC (0.01 M)	PZNPC (0.1M)
DD3	5,3	7,3
KT2	4,5	6,2
KGa-2^a	3,1 ^a	3,4 ^a

^aE. Errais et al. / Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 403 (2012) 69– 78

III.2.6. Mobilité électrophorétique

Des séries de mesures ont été effectuées sur des suspensions des argiles KT2 et DD3 activées et non activées, dans le but de déterminer la charge de la surface des particules d'argile.

Les résultats obtenus sur les mesures de la mobilité électrophorétique des particules argileuses (KT2 ou DD3) en fonction du pH sont présentées dans les figures III.7, III.8, III.9 et III.10. Ils montrent que la mobilité électrophorétique des argiles est affectée par l'activation acide et la composition minéralogique. L'activation acide rend l'argile (DD3 ou KT2) plus hydrophile et augmente la mobilité électrophorétique (Figure III.7 et III.8) et l'argile KT2 naturelle et activée est plus hydrophile que l'argile DD3 (Figure III.9 et III.10).

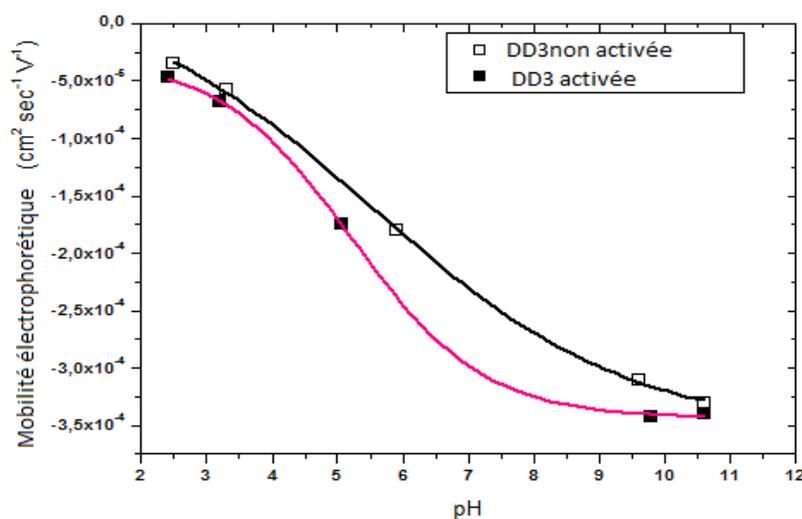


Figure III.7. Mobilité électrophorétique en fonction du pH de l'argile DD3 avant et après activation

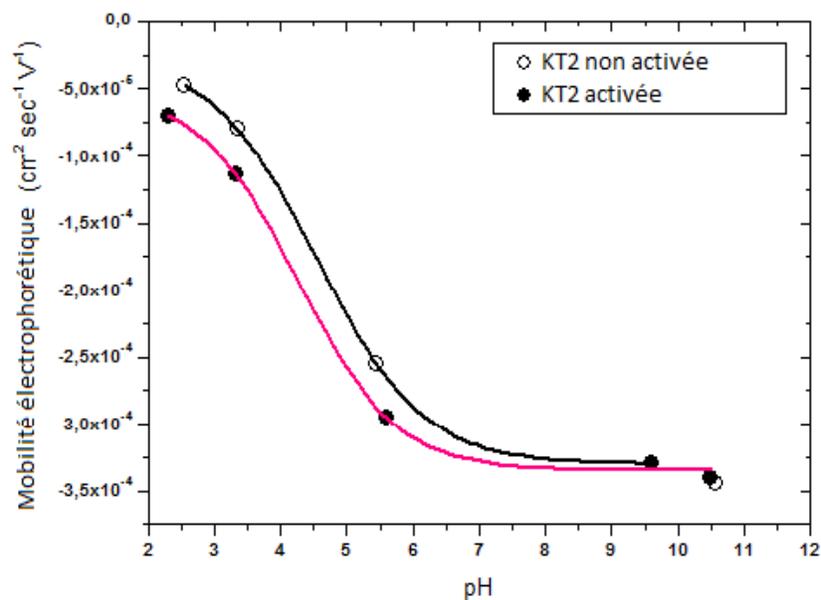


Figure III.8. Mobilité électrophorétique en fonction du pH de l'argile KT2
Avant et après activation

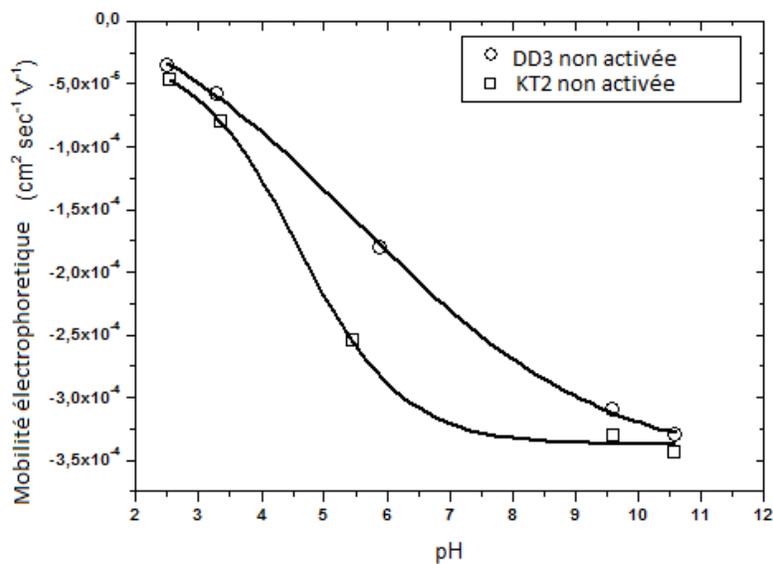


Figure III.9. Mobilité électrophorétique en fonction du pH des argiles
DD3 et KT2 avant activation

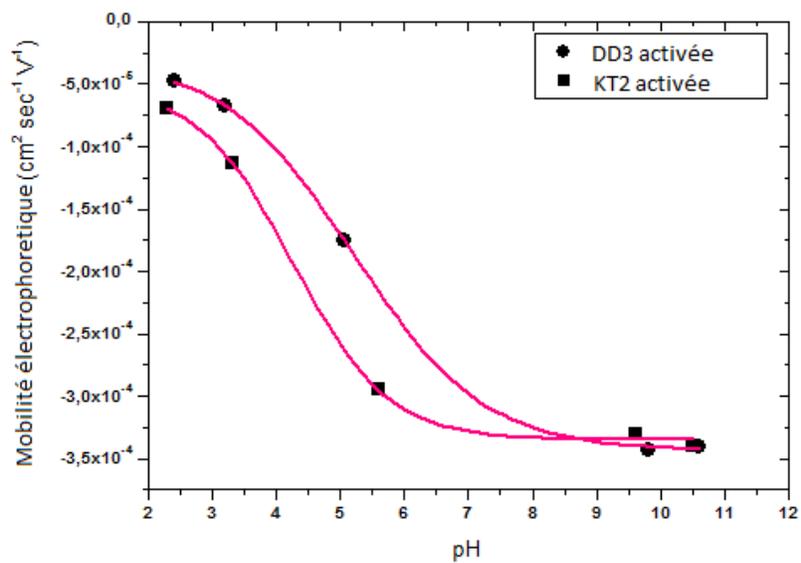


Figure III.10. Mobilité électrophorétique en fonction du pH des argiles DD3 et KT2 activées

Références

- [1]. W. Jahouach. (2002) Décoloration des huiles végétales sur des argiles. Etude de la stabilité physico-chimique des huiles décolorées. Mémoire Magister. Sfax.
- [2]. B. Makhoukhi.(2008) Modification de la bentonite par divers sels organiques- Application à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants textiles. Thèse de doctorat, Tlemcen.
- [3]. S. Caillère. (1982) « Minéralogie des argiles, tome I et II » Edition Masson. Paris.
- [4]. E. Srasra, (2002) Argile et acidité. Mécanisme de l'activation acide et propriétés résultantes. Thèse de Doctorat d'état Es-sciences physiques, Tunis.
- [5]. H. Makhoulf, H. Doumi, (2013) Etude de l'élimination des métaux lourds des eaux de rejets par l'adsorption par les argiles Djebel Debagh "DD3" et Tamazert " KT2". Mémoire de master, Guelma.
- [6]. V. André. (1967) Manuel de sédimentologie. Edition Technic. Paris.
- [7]. W. Jahouach, (2009) Etude des propriétés physico-chimiques des huiles d'olive et de grignons d'olives décolorées par des argiles tunisiennes activées aux ondes ultrasonores. Thèse de Doctorat Sfax- Tunisie.
- [8].B. Benguella. (2009) Valorisation de argiles Algériennes: Application à l'adsorption des colorants textiles en solution.Thèse de Doctorat. Tlemcen.
- [9]. B. Tyagi, C. D. Chudasama, R. V. Jasra. (2006) Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy, Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 64, 273-278..
- [10]. B. Tyagi, C. D. Chudasama, R. V. Jasra. (2006) Characterization of surface acidity of an acid montmorillonite activated with hydrothermal-Ultrasonic and microwave techniques, Appl. Clay Sci. 31, 16-28.
- [11]. V.D. Manuel, Boutelspancher. (1976) Atlas of IR of clay minerals andtheir admixture, Elsevier scientific Publishing Company, Amesterdam, Oxford, New York.
- [12]. S. Mellouk, S. Cherifi, M. Sassi, K. Marouf-Khelifa, A. Bengueddach, J. Schott, A. Khelifa. (2009) Intercalation of halloysite from DjbelDebagh (Algeria) and adsorption of copper ions. Appl. clay sci. 44; 230-236.
- [13]. C.V. farmer. (1974) The infrared spectra of minerals, Mineralogical Society. London.

[14]. Y. Deng, G.N. White, J.B. Dixon. (2002) Effect of structural stress on the intercalation rate of kaolinite. *J. Colloid interf Sci.* 250; 379-393.

[15]. M.J. Wilson. (1995) *Clay mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods*, first. Ed. Chapman. and Hall. London.

[16].E. Errais. (2011) *Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption des colorants anioniques.* Thèse de doctorat. Strasbourg.

CHAPITRE IV

*Application à l'adsorption du
colorant Bleu Derma R67 par
les argiles DD3 et KT2*

Dans l'industrie de tannerie, les colorants acides et réactifs qui sont sous forme de poudre fine sont les plus utilisées [1]. Ces types de colorants sont des composés anioniques (chargés négativement), solubles dans l'eau. Ils nous ont été fournis par l'Entreprise Nationale de l'Industrie des Peaux et Cuirs, unité la tannerie de Jijel « TAJ ». Ces colorants sont destinés à la teinture des peaux généralement le bovin et le cuir.

Le tannage de la peau en cuir est la technique principale qui permet après un long travail de transformer la peau brute en cuir souple, résistant et imputrescible. Il se fait grâce à des tanins, substances de différentes natures (végétale, minérale comme les sels de chrome, organique) qui permettent de passer d'une peau putrescible, sensible à l'eau chaude et très hydratée à une matière imputrescible, résistante à l'eau chaude et peu hydratée. C'est l'opération essentielle pour apporter aux cuirs ses propriétés de résistance à long terme.

Les colorants utilisés dans cette étude sont trois colorants anioniques portant des dénominations commerciales codées : le Bleu Derma R67, le Bordeaux Coriacide 3B et le Brun Coriacide 3J, produits et commercialisés par la firme étrangère *Cromogenia* (Espagne).

Avant d'entamer l'étude des cinétiques et des équilibres d'adsorption des colorants sur les argiles naturelles et activées, la première approche consiste en la détermination des propriétés spectrophotométriques UV-visible de ces trois colorants c'est-à-dire la détermination de λ_{\max} pour laquelle l'absorbance est maximale et vérifier la validité de la loi de Beer-Lambert pour le domaine de concentration étudié [1-2].

IV.1. Détermination des λ_{\max}

Pour déterminer λ_{\max} , les mesures ont été faites sur une série des solutions fille de 5mg/l préparée par dilution des solutions mères de 1g/l pour chaque colorant.

Les mesures de l'absorbance en fonction des longueurs d'onde de (330-850 nm) nous a permis de déduire λ_{\max} pour chaque colorant où leurs valeurs sont indiquées dans le tableau IV.1.

Les courbes IV.1, IV.2 et IV.3, représentent la variation de l'absorbance en fonction des longueurs d'onde pour les colorants utilisés dans l'étude de la cinétique d'adsorption.

Tableau IV.1. Les valeurs de λ_{\max} des colorants utilisés.

Colorant	λ_{\max} (nm)
Bleu Derma R67	610
Bordeau Coriacide 3B	510
Brun Coriacide 3J	430

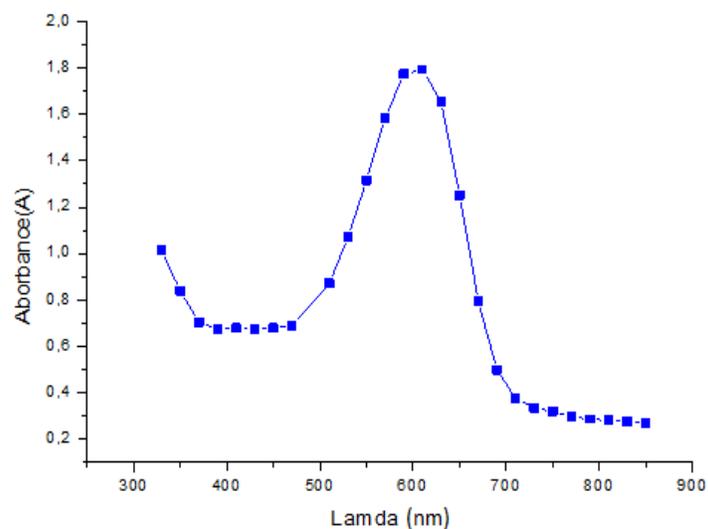


Figure IV.1.Détermination de λ_{\max} du Bleu Derma R67.

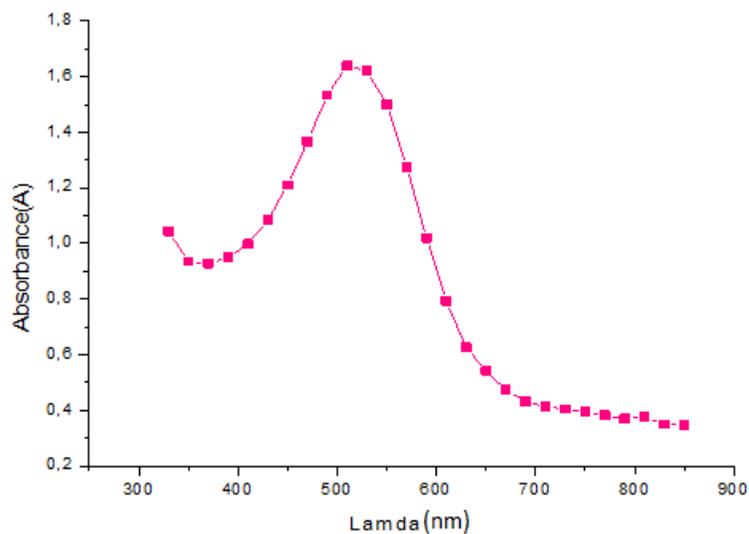


Figure IV.2.Détermination de λ_{\max} du Bordeaux Coriacide 3B.

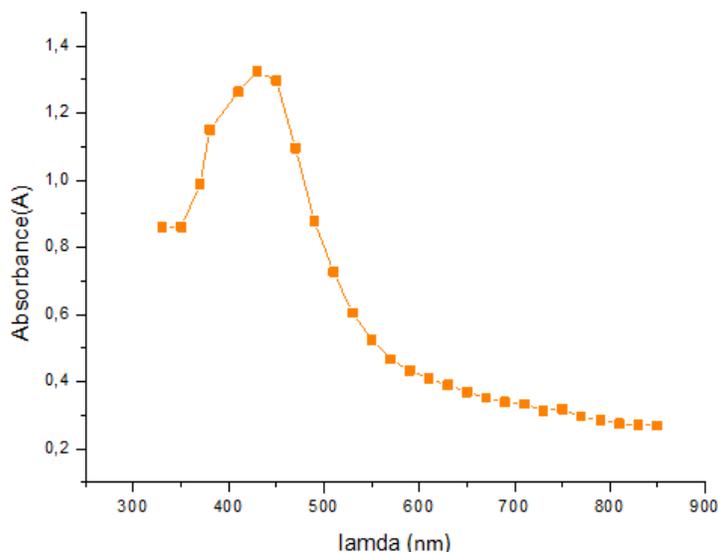


Figure IV.3. Détermination de λ_{\max} du Brun Coriacide 3J.

IV.2. Traçage des courbes d'étalonnage

En se basant sur les résultats précédents, nous avons tracé les courbes d'étalonnage pour les trois colorants utilisés afin de déterminer les domaines de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite) [1].

L'étalonnage est effectué à partir des solutions de différentes concentrations, préparées à partir d'une solution mère (1000mg/L) et cela pour chaque colorant.

Les tableaux IV.2, IV.3 et IV.4, donnent les valeurs des absorbances en fonction des solutions à différentes concentrations préparées par dilution pour les trois colorants.

Les figures IV.4, IV.5 et IV.6, donnent les courbes d'étalonnage qui sont bien des droites et vérifient la loi de Beer-Lambert.

Tableau IV. 2. Les valeurs d'étalonnages du Bleu Derma R67

C (mg/L)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Absorbance	0,218	0,354	0,518	0,662	0,85	1,007	1,101	1,116	1,312	1,483

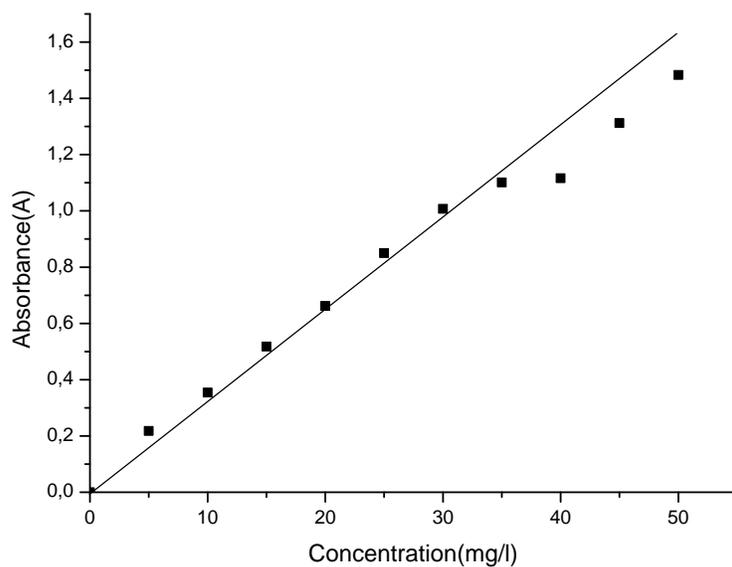


Figure IV.4. Courbe d'étalonnage du Bleu Derma R67.

Tableau IV. 3. Les valeurs d'étalonnages du Bordeaux Coriacide 3B.

C (mg/L)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Absorbance	0,139	0,252	0,32	0,435	0,507	0,68	0,76	0,805	1,019	1,231

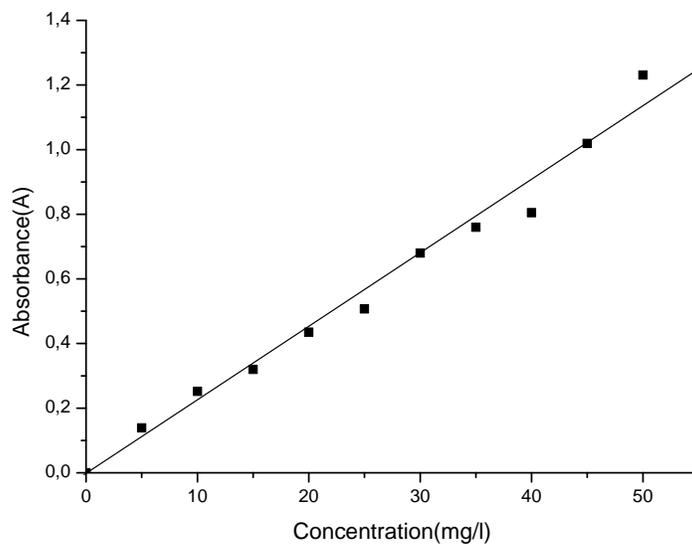


Figure IV.5. Courbe d'étalonnage du Bordeaux Coriacide 3B.

Tableau IV.4. Les valeurs d'étalonnages du Brun Coriacide 3J.

C (mg/L)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Absorbance	0,148	0,252	0,326	0,365	0,437	0,567	0,639	0,667	0,841	0,931

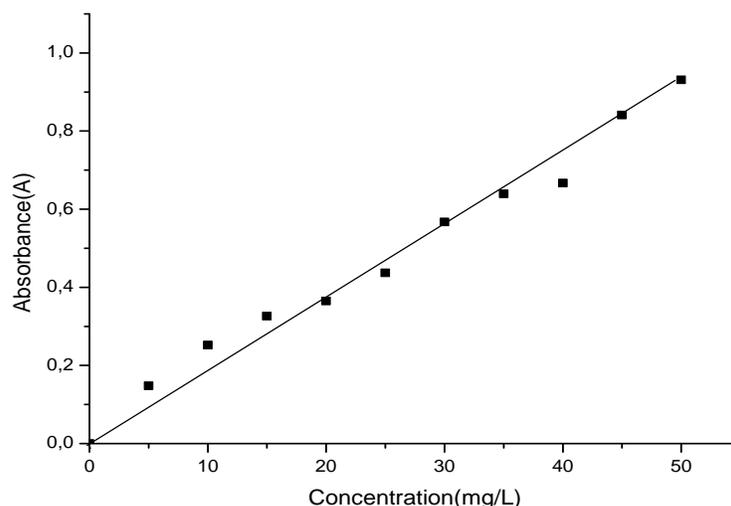


Figure IV.6. Courbe d'étalonnage du Brun Coriacide 3J.

IV.3. L'adsorption des colorants anionique sur les argiles activée et naturelles

L'étude de l'adsorption des colorants sur les argiles nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur leur rétention et à déterminer les quantités fixées de l'adsorbat choisi (le colorant) depuis sa mise en contact jusqu'à 120 minutes d'agitation. Ce temps qui s'avère suffisant pour atteindre un équilibre complet de l'interface colorant/argile.

Une masse m d'argile KT2 ou DD3 activée ou non activée a été mise dans un volume de 500ml de solution avec une concentration initiale du colorant $C_0 = 20\text{mg/L}$. L'ensemble est mis à une vitesse d'agitation de 450 tours par minute pendant 2 h à 20 °C et à pH libre (pH= 4). Des aliquotes de 2 ml de la solution ont été prélevés à des intervalles de temps appropriés. Les échantillons ont en suite été centrifugés pendant 15 min à 5000 tour/min, puis le surnageant est immédiatement dosé par un spectrophotomètre UV-Visible (Photolab Spektral WTW) à une longueur d'onde λ maximale du colorant (Tableau IV. 1).

IV.3.1. Etude cinétique de l'adsorption des colorants anioniques sur les argiles activées et non activées

IV.3.1.1. Influence du temps de contact

Les cinétiques d'adsorption des trois colorants anionique ; Bleu Derma R67, Bordeaux Coriacide 3B et Brun Coriacide 3J sur les argiles DD3, KT2, AT et Bentonite activées sont tracées sous forme de $Q_t = f(t)$ (Figure IV.7).

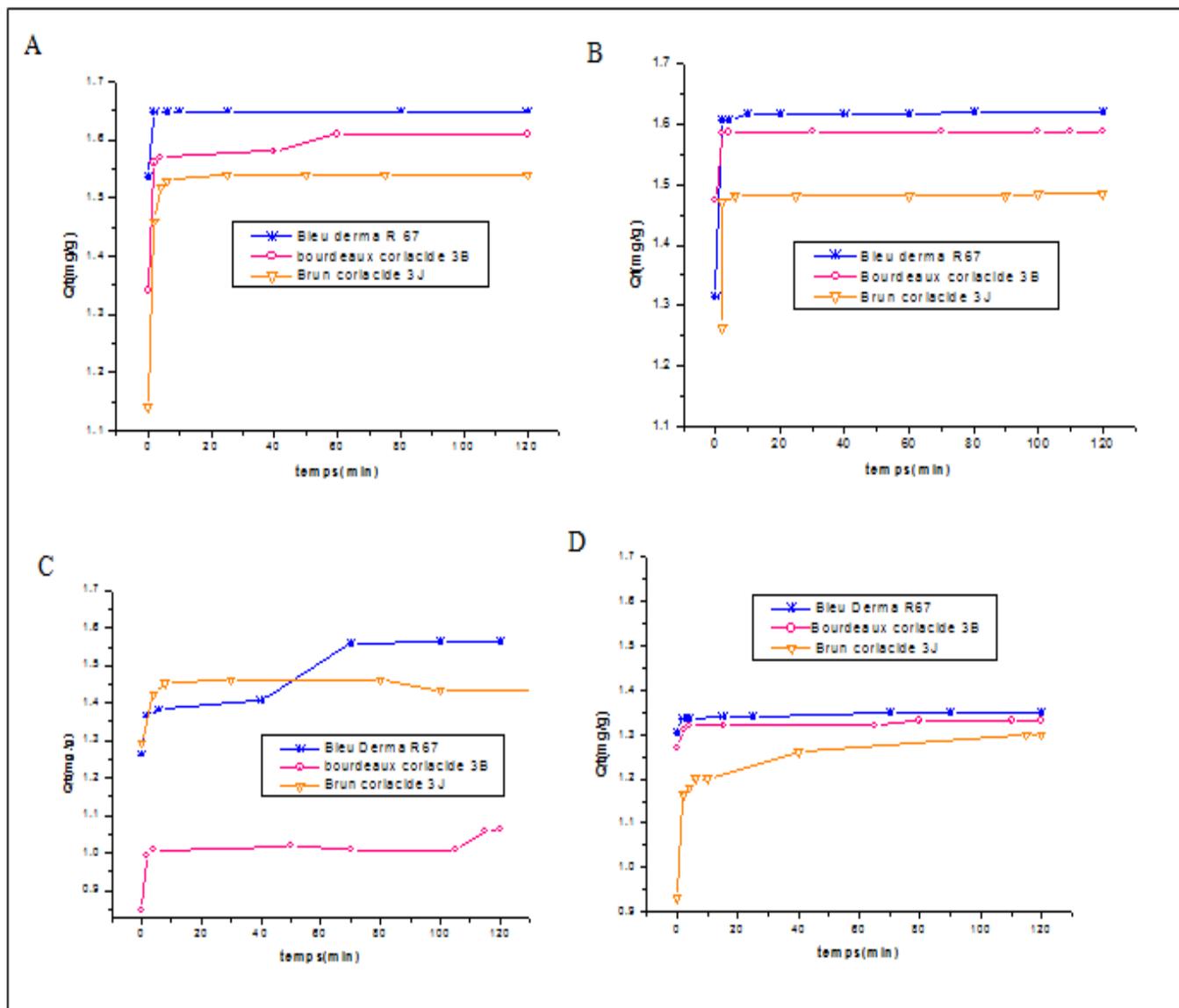


Figure IV.7. Influence du temps du contact sur l'adsorption des 03 colorants par les argiles activées : DD3 (A), KT2 (B), AT (C) et la Bentonite (D)

($m = 4g$, $pH = 4$, $C_o = 20 mg/L$, $T=20\text{ }^{\circ}C$).

Les quatre courbes (A, B, C et D) montrent que l'équilibre est rapidement atteint au bout de 80 minutes de contact et présentent la même allure qui permet de mettre en évidence deux zones :

1/ la première partie de la courbe révèle une adsorption rapide avec une quantité d'adsorption de l'ordre de 1,65 mg/g (98%) au bout de 2 min. Sachant que la quantité d'adsorption est voisine pour les trois colorants et les trois argiles DD3, KT2 et AT et elle est maximale pour le colorant Bleu Derma R67. Cependant, la Bentonite présente la quantité d'adsorption la plus faible par rapport aux autres argiles et elle est de l'ordre de 1,35 mg/g (82%).

2/ la deuxième et dernière partie se présente sous forme d'un plateau où l'adsorption du soluté est maximale. A ce niveau, il y a un pseudo-équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption et les cinétiques d'adsorption deviennent relativement plus lentes. On observe pour les conditions expérimentales choisies, que les trois colorants s'adsorbent de façon générale à plus de 98 % surtout pour argiles activées DD3 et KT2.

Des résultats similaires sont été trouvés sur l'adsorption du colorant anionique le Rouge RR 120 adsorbé sur l'argile Tunisienne Fouchana [3]. Par ailleurs, des études réalisées sur les colorants anioniques textiles; le Vert Nylomine, le Rouge Bezanyl et le Jaune Bezanyl sur l'argile Djebel Debagh, le kaolin Tamazert et la bentonite ont montré que le temps d'équilibre est presque identique pour toutes les cinétiques réalisées et varie entre 120 et 150 minutes [2].

IV.3.1.2. Influence de la nature d'argile

À la lumière des résultats précédents, les cinétiques d'adsorption des trois colorants sur les différentes argiles actives ont montré que le Bleu Derma R67 est le mieux adsorbé par rapport aux Bordeaux Coriacide 3B et Brun Coriacide 3J, surtoutes les argiles étudiées et ceci est dû à la structure du colorant qui est mieux adaptée à la surface de fixation des argiles.

A cet effet, nous avons comparé les quantités adsorbées du Bleu Derma R67 sur les différentes argiles étudiées. La figure IV.8 indique que pour la même quantité d'argile, les quantités d'adsorption sont voisines dans le cas des argiles DD3 et KT2 activées et elles sont moins importantes pour les argiles AT et la Bentonite activées. Cependant, une grande proportion du Bleu Derma R67 dès la 2^{ème} minute du contact argile-colorant, est adsorbée puis elle atteint le temps d'équilibre rapidement pour toutes les argiles.

Application à l'adsorption du colorant Bleu Derma R67 par les argiles DD3 et KT2

Cette différence entre les quantités adsorbées du Bleu Derma R67 est sûrement due aux caractéristiques du colorant, surtout de la polarité et de la nature de la molécule organique [1], et est probablement liée, aussi à la charge de surface du support accessible au colorant anionique, sa nature utilisée et sa capacité d'échange cationique.

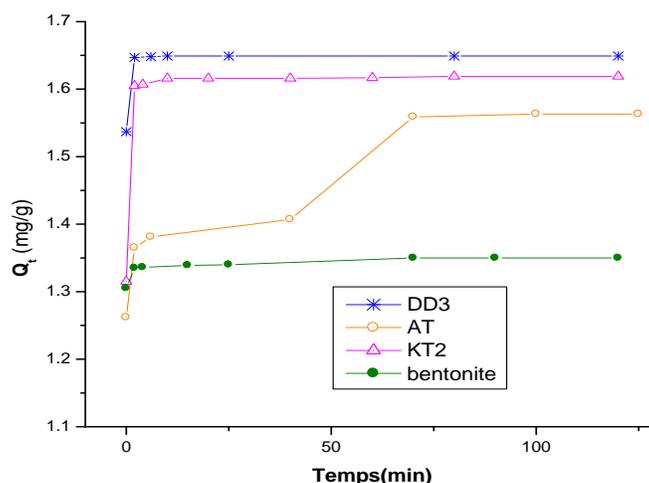


Figure IV .8. Influence de la nature d'argile activée sur l'adsorption du Bleu Derma R67
($m = 4\text{g}$, $\text{pH} = 4$, $C_o = 20\text{ mg/L}$, $T=20\text{ }^\circ\text{C}$)

En conclusion, les argiles DD3 et KT2 activées présentant une capacité élevée pour l'adsorption du colorant Bleu Derma R67 par rapport à la Bentonite et l'argile AT activée, sont sélectionnées comme argiles pour étudier les différents paramètres qui influencent la cinétique d'adsorption.

IV.3.1.3. Influence du traitement de l'argile

L'activation a un effet sur la modification de la structure de l'argile pour augmenter sa surface spécifique (cf. Chapitre III.2.3) afin d'améliorer son pouvoir adsorbant.

Les résultats de comparaison entre les argiles DD3 et KT2 activées et non activées sont présentés dans la figure IV.9. L'activation exalte relativement l'adsorption quelque soit l'argile (DD3 ou KT2), ceci est dû à l'effet de l'acide qui agit en remplaçant les cations échangeables de l'argile par des protons tout en augmentant leur surface adsorbante [4-7].

Cependant, la quantité d'adsorption Q_t augmente de 1,64 mg/g à 1,65 mg/g après adsorption pour l'argile DD3 et de 1,60 mg/g à 1,62 mg/g pour l'argile KT2. L'augmentation modeste de la

Application à l'adsorption du colorant Bleu Derma R67 par les argiles DD3 et KT2

surface spécifique des argiles est due aux conditions douces d'activation utilisées. Sachant que pendant une attaque acide, la cinétique de l'étape de transport diffusionnel interne du réactif dans le réseau poreux du solide, est fonction de la vitesse de déplacement des ions au sein de la texture poreuse et ceci dépend de : La durée d'attaque, la température (liée à la constante de vitesse par une loi de type d'Arrhénius) et les concentrations des réactifs liquides et solides.

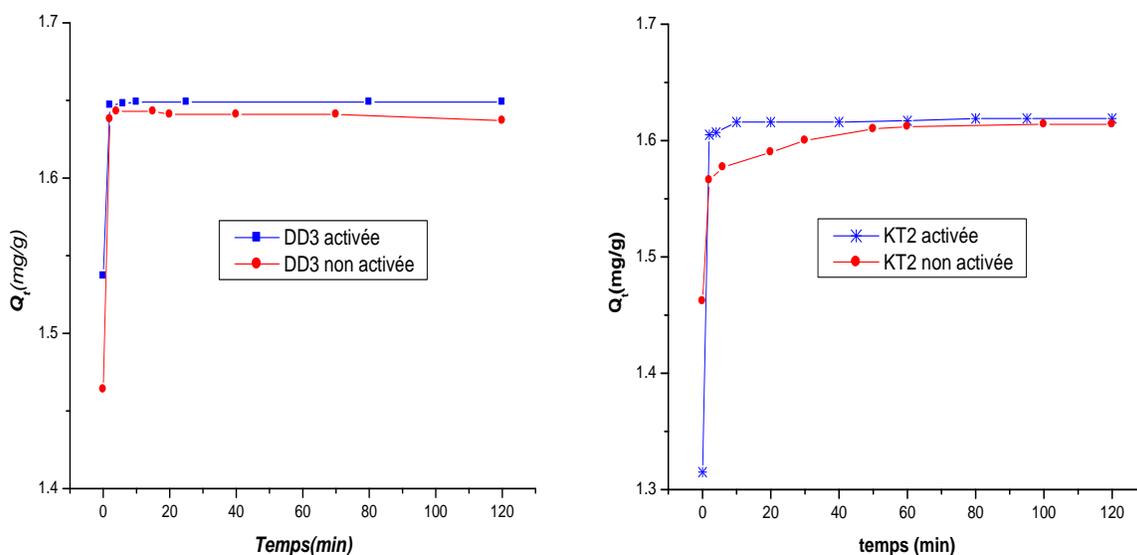


Figure IV.9. Influence de l'activation de l'argile sur l'adsorption du Bleu Derma R67
($m = 4\text{g}$, $\text{pH}=4$, $C_o = 20\text{ mg/L}$, $T=20\text{ }^\circ\text{C}$)

Avant la publication de nos travaux [8-9] et à notre connaissance aucun travail n'a été reporté sur l'activation de Djebel Debagh DD3 et l'argile KT2 et leurs application dans l'adsorption du Bleu Derma R67. Par ailleurs, plusieurs travaux de recherche sont réalisés sur l'activation acide de la Bentonite [10-13].

IV.3.1.4. Influence de la masse de l'argile

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 [14].

Fréquemment, le pourcentage d'élimination de colorant augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant, où le nombre de sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant augmente avec sa masse [15]. D'après la figure IV.10, nos constatons que le pourcentage d'élimination du

Application à l'adsorption du colorant Bleu Derma R67 par les argiles DD3 et KT2

colorant (P%) augmente avec la masse de l'argile (DD3 ou KT2), jusqu'à une décoloration totale à 99% pour une masse de 8g d'argile.

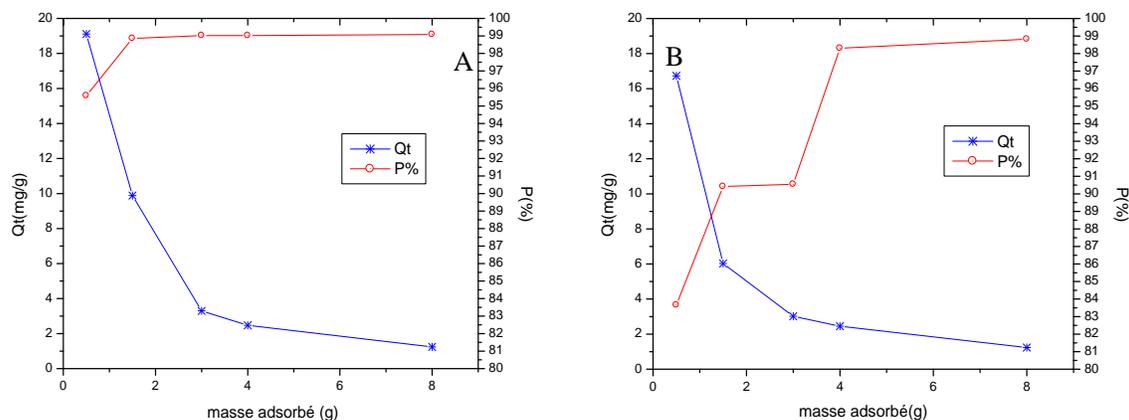


Figure IV.10. Influence de la masse de l'argile activée sur l'adsorption du Blue Derma R67

(A : DD3, B : KT2, $C_0 = 20$ mg/L, pH= 4, $T=20$ °C, temps de contact = 120 min)

D'autre part, la quantité d'adsorption diminue de 19,11 mg/g (DD3) et de 16,73 mg/g (KT2) pour une masse de 0,5g à 1,238 mg/g (DD3) et 1,235 mg/g (KT2) pour une masse de 8g. 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 [16]. Nous pouvons supposer que :

i) Tant que la quantité d'adsorbant ajoutée à la solution du colorant est faible, les anions du colorant peuvent accéder facilement aux sites d'adsorption. L'ajout d'adsorbant permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les anions du colorant ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement ;

ii) Une grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules, 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.

IV.3.1.5. Influence de la concentration initiale du colorant

D'après les résultats (Figure IV.11), l'évolution de la quantité d'adsorption du colorant par gramme d'argile en fonction des concentrations initiales (20, 30, 80, 100, 200 et 300 mg.L⁻¹)

Application à l'adsorption du colorant Bleu Derma R67 par les argiles DD3 et KT2

est importante, ceci est dû au fait que la diffusion des molécules du Bleu Derma R67 de la solution à la surface de l'adsorbant est accélérée par l'augmentation de la concentration en colorant [17].

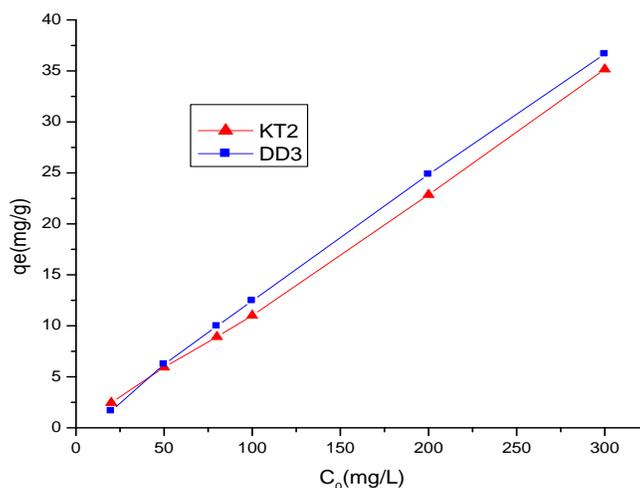


Figure IV.11. Influence de la concentration initiale de colorant bleu Derma R67 ($m = 4$ g, $\text{pH} = 4$, $T = 20$ °C, temps de contact = 120 min).

Nous remarquons également, que l'évolution n'atteint pas un seuil de saturation, ce qui explique que la quantité adsorbée pourrait être importante à une concentration du colorant importante à une masse fixe de l'argile ($m = 4$ g).

IV.3.1.6. Influence du pH

Le pH est un facteur important pour toute étude d'adsorption du colorant, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption [18-19]. Nous avons étudié l'influence du pH entre 3.0 et 9.0 à 20°C sur la quantité d'adsorption du Bleu Derma R67 sur les argiles DD3 ou KT2 activées (Figure IV.12).

Généralement, à faible pH, le pourcentage de rétention du colorant diminue pour le colorant cationique, tandis qu'il augmente pour le colorant anionique. Ceci est expliqué par la création de sites d'adsorption chargés positivement. L'inverse est observé à pH élevé.

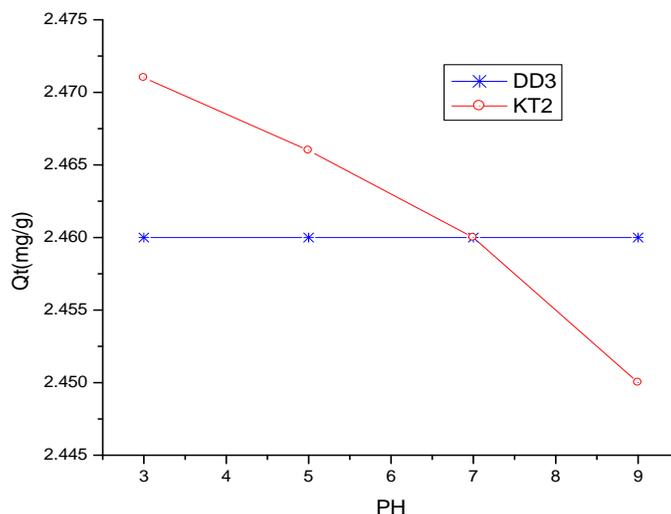


Figure IV.12. Influence de pH sur l'adsorption du Bleu Derma R67 par les argiles DD3 et KT2 activées ($m = 4\text{g}$, $C_0 = 20\text{ mg/L}$, $T=20\text{ °C}$, temps de contact = 120 min)

La figure IV.12 montre que l'adsorption du Derma Bleu R67 sur l'argile DD3 activée est infaillible quel que soit le pH avec une quantité d'adsorption moyenne de 2,5 mg/g. Ceci peut être expliqué que l'adsorption du colorant sur l'argile pourrait avoir lieu principalement sur des sites indépendants du pH.

Pour l'argile KT2, l'amélioration de l'adsorption du pH 3 à pH 9 est très faible (0,02 mg/g pour $C_0 = 20\text{ mg / L}$), et est peut être lié à des sites amphotères. Des résultats similaires ont été rapportés dans l'adsorption des colorants anioniques par l'amidon réticulé cationique [20-21] et la chitosane réticulée quaternaire [22]. L'adsorption maximale de Bleu Derma R67 sur l'argile KT2 est trouvée à pH 2. Ceci peut être expliqué par le changement de la charge de surface des sites amphotères de l'argile KT2.

A pH plus faible, la concentration en ions H^+ dans le système aqueux augmente et la surface de l'argile KT2 acquiert une charge positive par absorption des ions H^+ . Les sites de surface chargés positivement sur l'argile KT2 favorisent l'adsorption du colorant anionique en raison de l'attraction électrostatique, ce qui provoque une augmentation de l'adsorption de colorant.

Application à l'adsorption du colorant Bleu Derma R67 par les argiles DD3 et KT2

Lorsque le pH du système aqueux augmente, le nombre de sites de charges négatives augmente par absorption d'ions OH^- et comme la surface de l'argile KT2 est chargée négativement à un pH élevé, une répulsion électrostatique significativement élevée existe entre la surface chargée négativement de l'argile KT2 et le colorant anionique, ce qui conduit à une diminution de son adsorption. Des résultats similaires ont été rapportés pour l'adsorption des colorants anioniques par l'amidon réticulé cationique [21], la chitosane réticulée quaternaire [22], les microsphères de pullulant [23] et la montmorillonite-diphosphonium intercalée [24].

IV.3.1.7. Influence la température

La température est un indicateur de la nature de l'adsorption que ce soit un procédé exothermique ou endothermique. A cet effet, nous avons étudié l'influence de la température en utilisant un bain thermostat permettant le maintien de la température à une valeur constante (20°C, 30 °C, 40 °C, 50°C). Les expériences ont été réalisées en ajoutant 4 g d'argile activée DD3 ou KT2 à 500 mL de la solution du Bleu Derma R67 à pH libre.

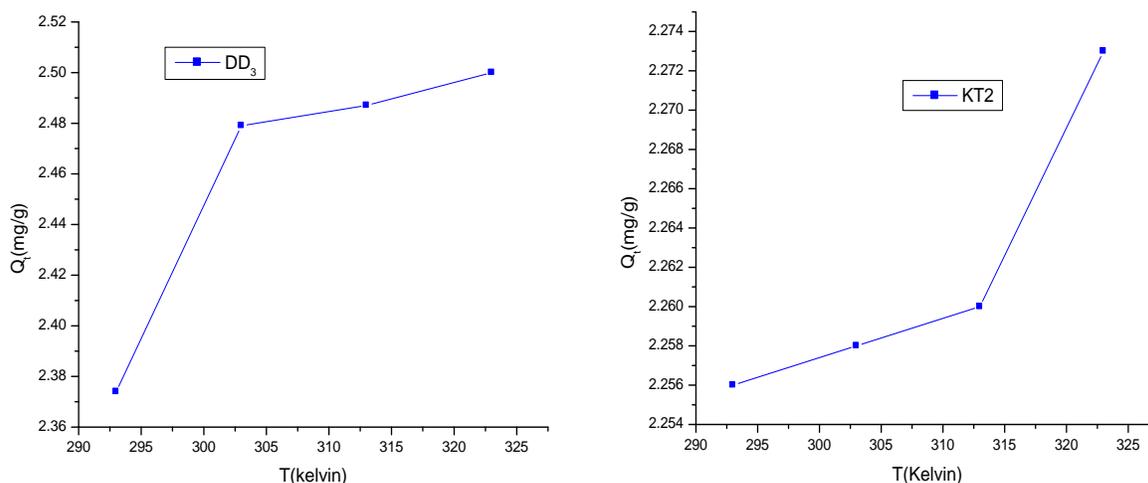


Figure IV.13. Influence de la température sur l'adsorption du Bleu Derma R67 par les argiles activées DD3 et KT2 ($m = 4$ g, $C_0 = 20$ mg/L, pH = 4, temps de contact = 120 min)

D'après la figure IV.13, on constate qu'une augmentation de la température provoque une augmentation dans la capacité d'adsorption du colorant quelque soit l'argile utilisée. En général, l'augmentation de la température affaiblit les forces d'attraction d'ordre physique ou chimique, cela est fréquemment observé dans les phénomènes d'adsorption [1]. Si la capacité d'adsorption

augmente avec une température croissante l'adsorption est une réaction endothermique. Cela peut être dû à l'augmentation de la mobilité des molécules de colorant et une augmentation du nombre de sites actifs pour l'adsorption lorsque la température est croissante [25].

L'augmentation d'adsorption dans l'intervalle de température de 20°C à 50°C, signifie que le processus d'adsorption du colorant Bleu Derma R67 par les argiles DD3 et KT2 activées est endothermique.

IV.3.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption indique comment les molécules d'adsorbant sont distribuées entre le liquide et les phases solide où le processus d'adsorption atteint un état d'équilibre est indiquée par l'isotherme d'adsorption [26-27]. Elle est la relation entre la masse de l'adsorbât, fixée à l'équilibre (q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e). La forme de l'isotherme est le 1^{er} outil expérimental utilisé pour diagnostiquer la nature du phénomène d'adsorption.

Nous avons étudié l'isotherme d'adsorption du colorant Bleu Derma R67 sur les argiles KT2 et DD3 activées pour une durée de mise en contact adsorbant-colorant de 2 heures (Figure IV.14).

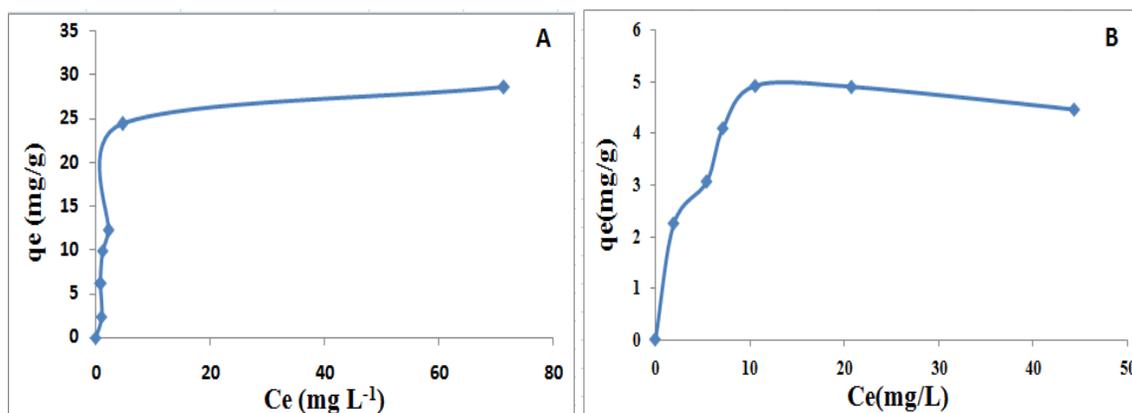


Figure IV.14. Isotherme d'adsorption du Bleu Derma R67 par les argiles activées
(A : DD3, B : KT2, pH=4, T=20° C, t= 120 min)

Nous observons également que les isothermes d'adsorption du colorant Bleu Derma R67 sur les argiles KT2 et DD3 ont la même allure : la quantité d'adsorption du colorant augmente rapidement pour de faibles concentrations en solution, puis elle ralentit pour atteindre un plateau correspondant à une saturation des sites d'adsorption, et traduisant une adsorption en monocouche. Les résultats montrent que l'isotherme est de type L qui pourrait être expliqué par

les modèles de Langmuir et de Freundlich (cf. Chapitre I).

IV.3.2.1.1. Isotherme de Langmuir

En se basant sur l'isotherme de Langmuir (Figure IV.15), les résultats sont modélisés selon l'équation :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + 1/q_m b \cdot 1/c_e \quad [28]. \quad (\text{IV.1})$$

Où

C_e : concentration résiduelle du soluté en solution à l'équilibre (mg/L).

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

q_m : capacité maximum (mg/g).

b ou bien K_L : coefficient d'adsorption de Langmuir (L/mg) [29].

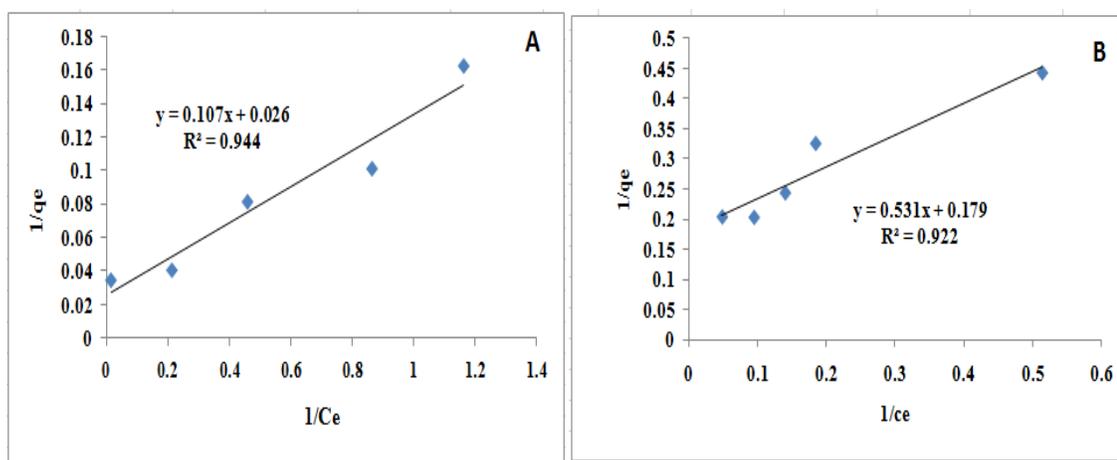


Figure IV.15. Isothermes d'adsorption du Bleu Derma R67 par les argiles activées DD3 et KT2 selon le modèle de Langmuir. (A : DD3 et B : KT2, pH=4, T=20° C, t= 120 min).

IV.3.2.1.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich (Figure IV. 16) basé sur une équation empirique traduit une variation des énergies avec la quantité adsorbée [30]. On considère qu'il s'applique à nombreux cas notamment celui où l'adsorption multicouche avec possible interactions entre les molécules adsorbées [28].

L'équation de Freundlich s'écrit de façon suivante :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{IV.2})$$

Application à l'adsorption du colorant Bleu Derma R67 par les argiles DD3 et KT2

K_f : constante de la relation de Freundlich ($\text{mg}^{(1-n)}\text{L}_g^{n-1}$) ;

n : Coefficient de l'équation de Freundlich. D'après Halsey (1952), n est un nombre proportionnel à l'énergie d'adsorption et, après Zeldovitch, 1971, $n=q_0/RT$, q_0 étant la constante énergétique de distribution numérique des sites.

R : constante des gaz parfait.

T : température en degrés Kelvin.

L'isotherme de Freundlich est utilisée pour décrire le système hétérogène où il est caractérisé par le facteur $1/n$ qui est un facteur d'hétérogénéité et indique l'efficacité de l'adsorption sachant que le $1/n$ est compris entre 0 et 1 ($0 < 1/n < 1$):

Lorsque $1/n=1$: l'adsorption est linéaire.

$1/n < 1$: l'adsorption est chimique

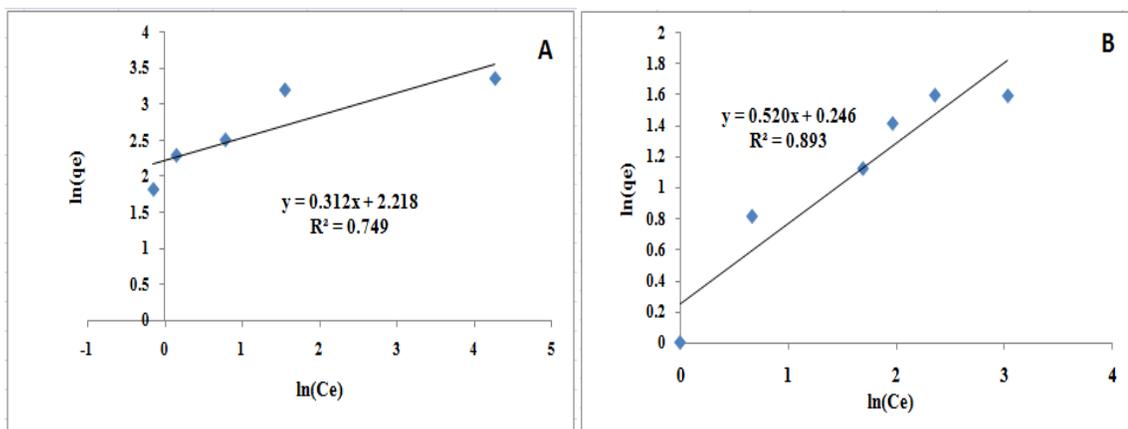


Figure IV.16. Isothermes d'adsorption du Bleu Derma R67 par les argiles activées DD3 et KT2 selon le modèle de Freundlich. (A : DD3 et B : KT2, pH=4, T= 20° C).

D'après les figures IV.15 et IV.16, nous remarquons que la linéarisation des isothermes d'adsorption du colorant Bleu Derma R67 par les argiles DD3 et KT2 activées sont plus satisfaisantes par le modèle de Langmuir avec des coefficients de corrélation de 0,9. Nous pouvons dire que le modèle de Langmuir, est adéquat pour une bonne description de ces isothermes d'adsorption dans les deux argiles.

Ceci montre et d'après l'isotherme de Langmuir que les sites d'adsorption sont homogènes et couverts d'une monocouche à la surface externe

IV.3.2.1.3. Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)

Cette théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est liée au degré de remplissage des pores. L'isotherme du DRK est donnée par la formule suivante [71]:

$$qe = qm. e^{(\beta \varepsilon^2)} \quad (IV.3)$$

β : constante reliée à l'énergie d'adsorption pour $E = \frac{1}{\beta^{0,5}}$

ε : potentiel de Polanyi = $RT \ln(1+1/C_e)$

C_s : solubilité de solide.

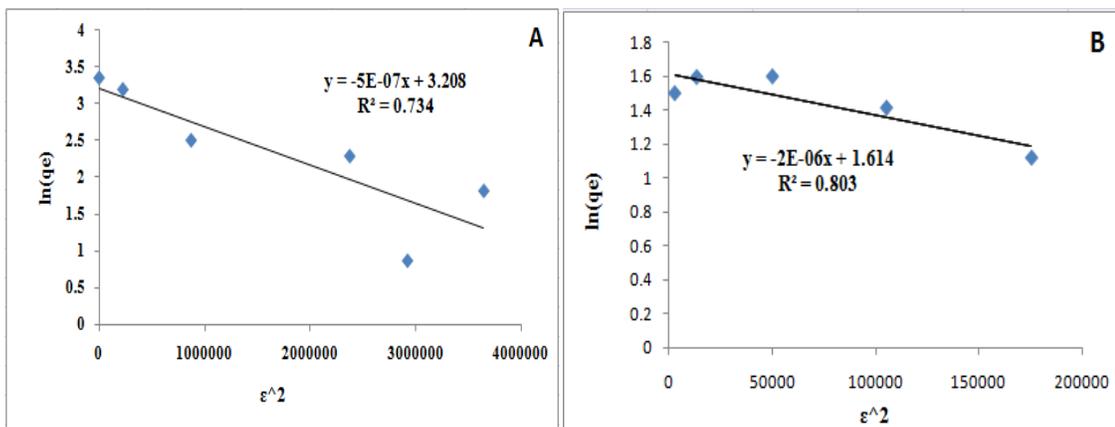


Figure IV.17. Isothermes d'adsorption du Bleu Derma R67 par les argiles activées DD3 et KT2 selon le modèle de Dubinin-Radushkevich. (A : DD3 et B : KT2, pH=4, T= 20° C, t=2heures).

IV.3.2.1.4. Isotherme du Harkins-Jura

C'est une isotherme multicouche, qui peut être expliquée par une distribution hétérogène. Elle est exprimée par la relation suivante [71]:

$$\frac{1}{qe^2} = \left(\frac{B}{A}\right) \log C_e \quad (IV.4)$$

Où A et B sont des paramètres d'isotherme de Harkins-Jura.

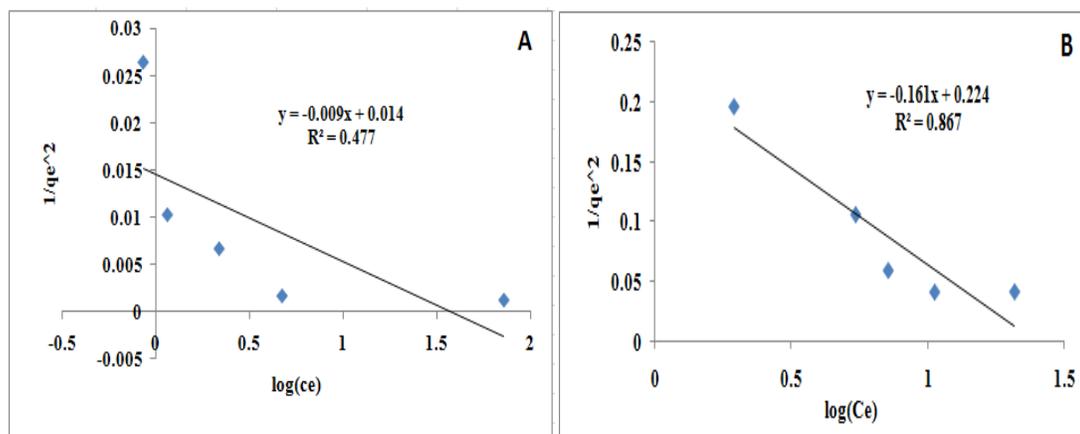


Figure IV.18. Isothermes d'adsorption du Bleu Derma R67 par les argiles activées DD3 et KT2 selon le modèle de Harkins-Jura. (A : DD3 et B : KT2, pH=4, T= 20° C).

IV.5.5. Isotherme de Halsey

L'équation de Halsey s'écrit selon l'équation [71]:

$$\frac{1}{q_e} = \left[\left(\frac{1}{n_H} \ln K_H \right) - \frac{1}{n_H} \ln C_e \right] \quad \text{(IV.5)}$$

Où ; K_H : est le constante du Halsey, n : exposant.

Le modèle de Halsey est représenté par la figure IV.20

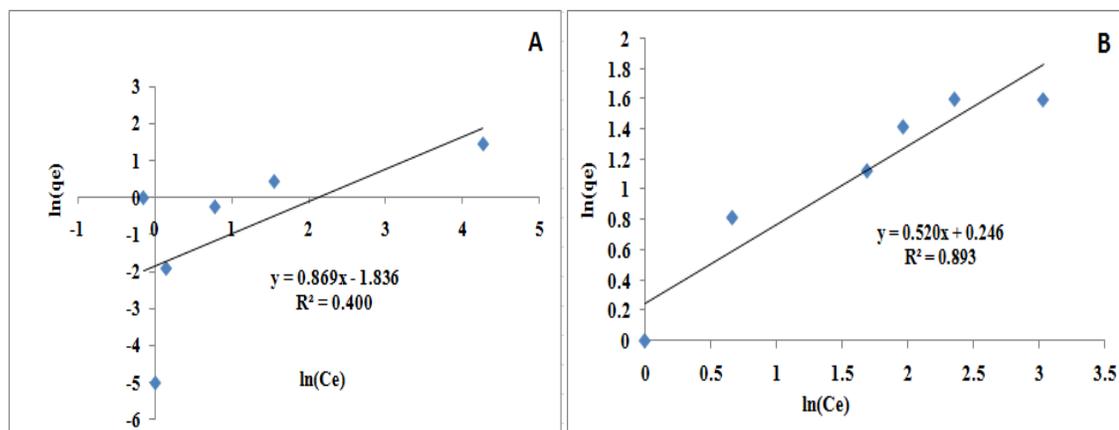


Figure IV.19. Isothermes d'adsorption du Bleu Derma R67 par les argiles DD3 et KT2 activées selon le modèle de Halsey. (A : DD3 et B : KT2, pH=4, T= 20° C).

Application à l'adsorption du colorant Bleu Derma R67 par les argiles DD3 et KT2

D'après les résultats de la linéarisation des équations des isothermes d'adsorption utilisées pour nos argiles et qui sont regroupés dans le tableau IV.5, nous remarquons que la modélisation des résultats montre une concordance avec le modèle de Langmuir car le facteur de corrélation R appuie fortement le modèle de Langmuir pour les argiles DD3 et KT2. Les valeurs des quantités d'adsorption expérimentales et calculées q_m et q_e sont compatibles dans le cas de l'argile KT2 uniquement.

Tableau IV.5. Les constantes calculées à partir des différents modèles d'adsorption

Modèles	Equations	Type d'argile	Paramètres
Langmuir	$\frac{1}{qe} = \frac{1}{qm} + \frac{1}{qmb} 1/Ce$	DD3	$q_m = 38,46$ $b = 0,243$ $R^2 = 0,994$
		KT2	$q_m = 5,58$ $b = 0,337$ $R^2 = 0,922$
Freundlich	$\ln qe = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln Ce$	DD3	$K_F = 0,796$ $n = 3,205$ $R^2 = 0,749$
		KT2	$K_F = 1,278$ $n = 1,92$ $R^2 = 0,893$
Hasly	$\frac{1}{qe} = \left[\left(\frac{1}{n_H} \ln K_H \right) - \frac{1}{n_H} \ln Ce \right]$	DD3	$n_H = 1,1507$ $K_H = 0,121$ $R^2 = 0,40$
		KT2	$n_H = 1,02$ $K_H = 1,136$ $R^2 = 0,893$
Harkins-Jura	$\frac{1}{qe^2} = \left(\frac{B}{A} \right) \log Ce$	DD3	$A = 111,111$ $B = -1,55$ $R^2 = 0,477$
		KT2	$A = -8,62$ $B = -1,93$ $R^2 = 0,867$
Dubinin-Radushkevich	$qe = qm \cdot e^{(\beta \varepsilon^2)}$	DD3	$q_m = 24,729$ $\beta = -0,5^E - 07$ $R^2 = 0,734$
		KT2	$q_m = 5,0228$ $\beta = -2^E - 06$ $R^2 = 0,803$

Application à l'adsorption du colorant Bleu Derma R67 par les argiles DD3 et KT2

En ce qui concerne l'isotherme de Freundlich, nous avons $1/n < 1$ pour les argiles DD3 et KT2 et ceci signifie une adsorption favorable avec l'apparition de nouveaux sites d'adsorption. Le coefficient de corrélation est au voisinage de 0,7.

Comme conclusion, les deux modèles Freundlich et Langmuir sont favorables pour l'argile KT2 activée. Tandis que l'argile DD3 est bien décrite uniquement, par le modèle de Langmuir uniquement.

IV.3.3. Cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles cinétiques peuvent être utilisés afin d'exprimer les constantes de vitesse de l'adsorption des solutés sur les solides.

Les résultats ont été analysés par les modèles pseudo premier ordre, pseudo second ordre, intraparticule diffusion et le modèle d'Elovich. Les constantes de vitesse sont déterminées graphiquement.

Le calcul de ces vitesses pour les modèles choisis a été fait à partir des droites obtenues (Figures IV.20, IV.21, IV.22 et IV 23).

IV.3.3.1. Pseudo premier ordre

On peut être décrite par la formule suivante [27,28]:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{IV.6})$$

Où :

k_1 : la constante de vitesse pour cinétique de pseudo 1 ordre (1/min).

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant (mg/g)

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

La formule linéaire est : [27]

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{IV.7})$$

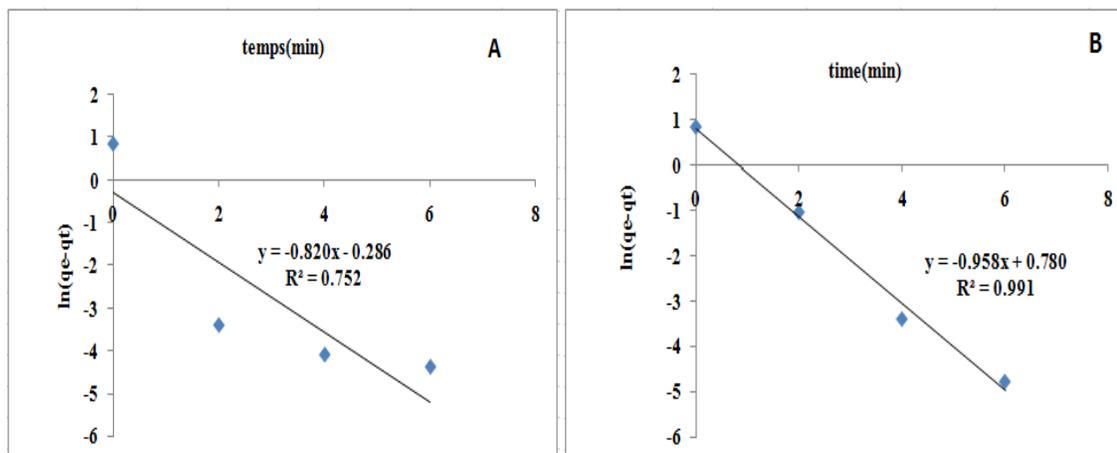


Figure IV.20.Détermination de la constante de vitesse du pseudo premier ordre de l'adsorption du Bleu Derma R67 sur les argiles DD3 et KT2 activées (A : DD3 et B : KT2, pH= 4, T= 20°).

IV.3.3.2.Pseudo-second ordre

L'équation de la cinétique de pseudo-second ordre obéit à la relation suivante [31]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{IV.8})$$

Où ;

k_2 : constante de vitesse d'adsorption de modèle pseudo 2 ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t.

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

La formule linéaire donnée par :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{IV.9})$$

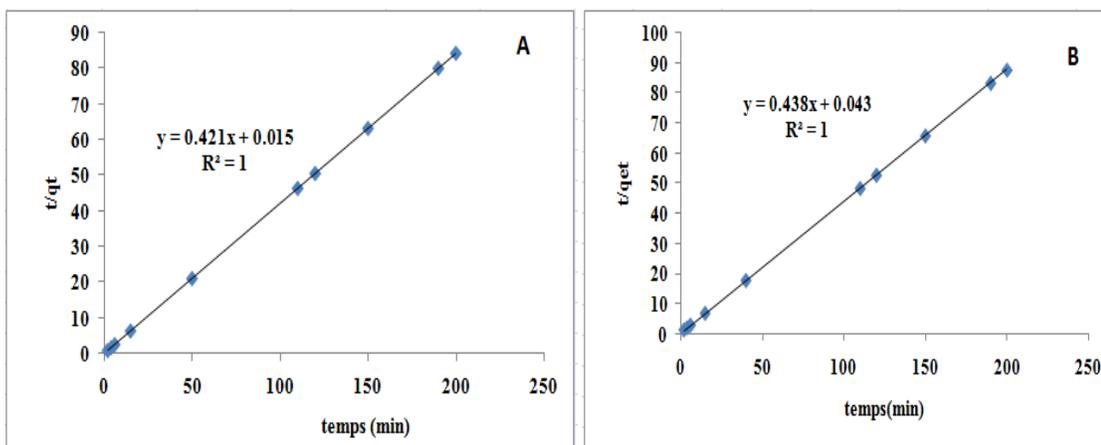


Figure IV.21. Détermination de la constante de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption du Bleu Derma R67 sur les argiles DD3 et KT2 activées (A : DD3 et B : KT2, pH=4, T= 20°).

IV.3.3.3. Intraparticule-diffusion

$$q_t = K_{id}t^{1/2} + C \quad (\text{IV.10})$$

Où ;

K_{id} : la constante de la diffusion intraparticule de Weber en ($\text{mg/g min}^{1/2}$)

q_t : quantité adsorbée au temps t (mg.g^{-1}).

C : l'interception [27]; représente la valeur de l'épaisseur de couche limite [28].

t : temps (min).

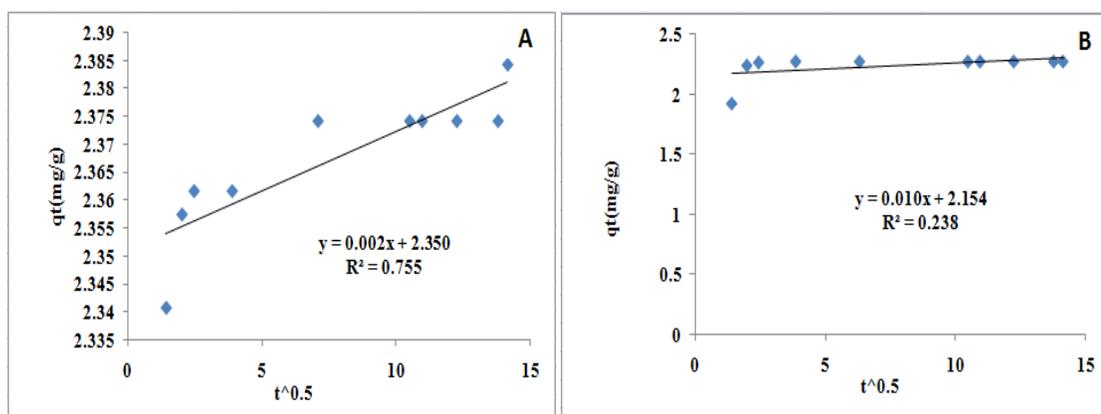


Figure IV.22. Détermination de la constante de vitesse de l'intraparticule-diffusion de l'adsorption du Bleu Derma R67 sur les argiles DD3 et KT2 activées (A : DD3 et B : KT2, pH=4, T= 20°).

IV.3.3.4. Modèle d'Elovich

Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{qt} = \alpha e^{-\beta q_e} \quad (IV.11)$$

Où ;

α : Le taux d'adsorption initiale (mg/g min).

β : constante relié à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg) [28,32].

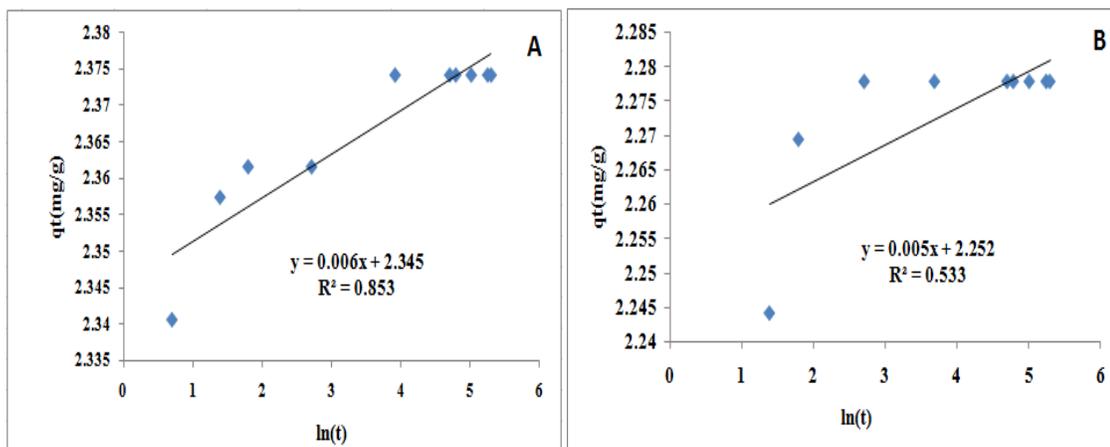


Figure IV.23. Détermination de la constante de vitesse de l'Elovich de l'adsorption du Bleu Derma R67 sur les argiles DD3 et KT2 activées (A : DD3 et B : KT2, pH=4, T= 20°).

Les résultats des constantes des modèles de cinétique sont résumés dans le tableau IV.6

Tableaux IV. 6. Les constantes des modèles cinétiques des argiles DD3 et KT2 activées

Modèles		Pseudo-premier ordre	Pseudo-second ordre	Intrparticule-diffusion	Elovich
Paramètres	DD3	$K_1 = 0,161$ $q_m = 0,7512$ $R^2 = 0,75$	$K_2 = 376,135$ $q_m = 2,375$ $R^2 = 1$ $q_e(\text{exp}) = 2,374$	$K_{ip} = 0,002$ $C = 2,35$ $R^2 = 0,755$	$\alpha = 0,006$ $\beta = 166,66$ $R^2 = 0,853$
	KT2	$K_1 = 0,958$ $q_m = 2,181$ $R^2 = 0,991$	$K_2 = 121,22$ $q_m = 2,28$ $R^2 = 1$ $q_e(\text{exp}) = 2,27$	$K_{ip} = 0,01$ $C = 2,154$ $R^2 = 0,238$	$\alpha = 0,005$ $\beta = 200$ $R^2 = 0,533$

D'après les résultats obtenus et indiqués sur le tableau IV.6, nous remarquons que le modèle de pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption du colorant Bleu Derma R67 par les argiles KT2 et DD3 activées et qui représentent un bon coefficient de corrélation ($R^2= 1$). De même et d'après les valeurs de q_m (Tableau IV.6), calculées par le modèle de pseudo second ordre sont très proche de celles déterminées expérimentalement ce qui justifie encore que la cinétique d'adsorption du colorant Bleu Derma R67 par les argiles KT2 et DD3 activées sont de pseudo second ordre.

Le modèle de premier ordre est plus fiable, uniquement pour déterminer l'ordre de cinétique d'adsorption du colorant par l'argile KT2.

Des études similaires sur l'adsorption des colorants anioniques par des argiles ont trouvé que le modèle de pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer les cinétiques d'adsorption [3, 30, 33-34].

IV.3.4. Etude Thermodynamique

La faisabilité d'une réaction est définie par ΔG° (kJ.mol^{-1}) qui correspond à la variation d'enthalpie libre ou la variation d'énergie à pression constante. Un système thermodynamique évolue toujours spontanément vers un niveau énergétique plus bas.

D'autre part, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique [35,36] qui peut être soit exothermique ($\Delta H^\circ < 0$) ou endothermique ($\Delta H^\circ > 0$).

La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH° est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption ΔH° est donnée par la relation de Gibbs Helmholtz [37,38]:

$$\Delta G^\circ = -RTk_C \quad (\text{IV.12})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{IV.13})$$

Application à l'adsorption du colorant Bleu Derma R67 par les argiles DD3 et KT2

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir de l'équation :

$$\ln k_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{(IV.14)}$$

Avec :

$k_c = C_e/C_0$;

k_c : constante d'équilibre.

ΔG° : l'enthalpie libre (kJ.mole⁻¹).

ΔH° : variation de l'enthalpie (cal/mole).

ΔS° : variation de l'entropie (J.mole⁻¹ K⁻¹).

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat.

C_0 : concentration initial de l'adsorbat.

T : température (K).

Le coefficient de distribution de sorption k est défini comme étant le rapport de la quantité de colorant fixé q_e (mg.g⁻¹) sur la quantité du colorant restant en solution (mg.cm⁻³) (Khan et al.1995). Les paramètres thermodynamiques ; chaleur d'adsorption ΔH° et l'entropie ΔS des argiles DD3 et KT2 activées sont déterminées graphiquement en portant $\ln k_c$ en fonction de $1/T$, tels que : ΔH° étant la pente et ΔS ordonnée à l'origine.

D'après la Figure IV.24, nous avons obtenu des droites avec des bons coefficients de corrélation, ce qui nous permet de calculer ΔH° et ΔS° d'adsorption du colorant par DD3 et KT2.

Les paramètres thermodynamiques sont regroupés dans le tableau IV.7.

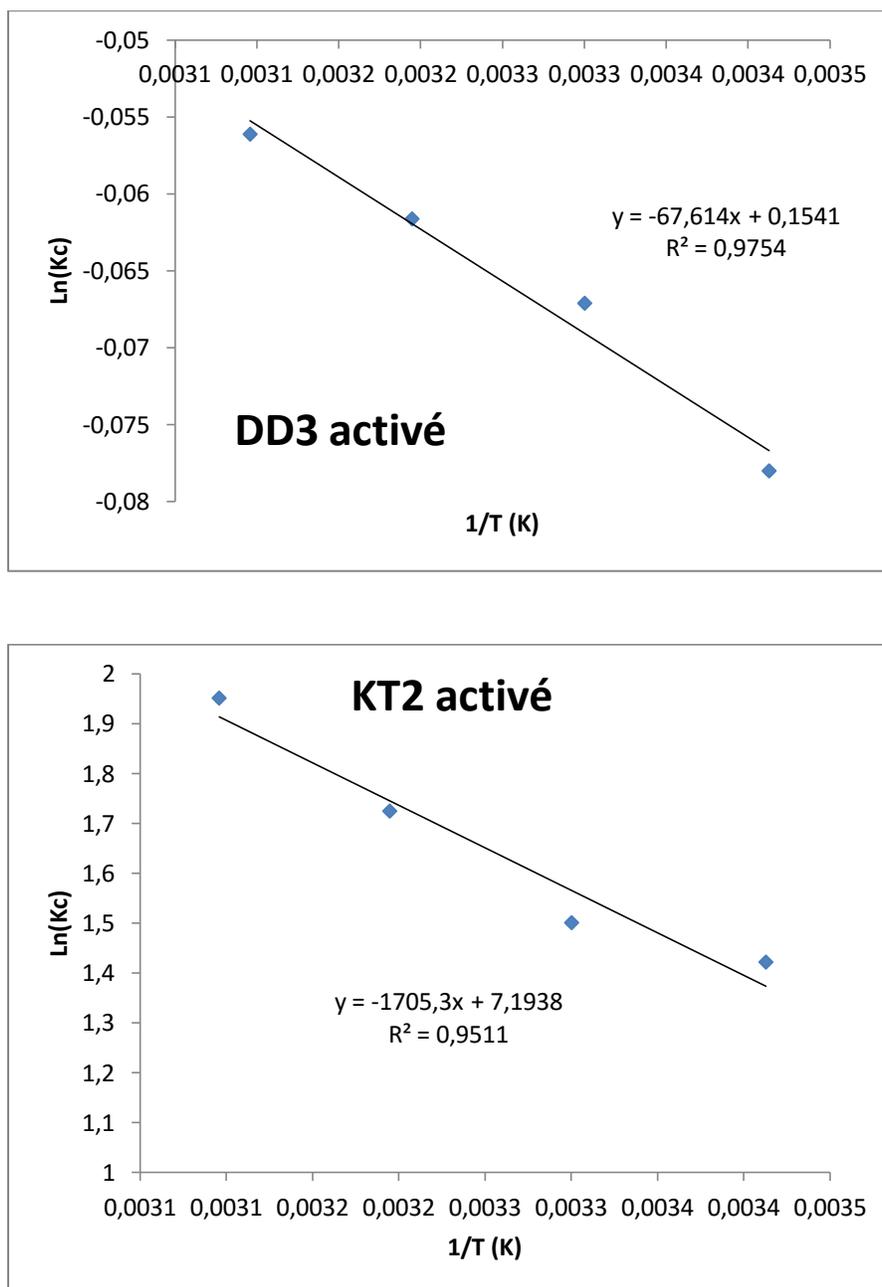


Figure IV.24. Détermination de l'enthalpie et de l'entropie de l'adsorption du colorant Bleu Derma R67 sur les argiles activées (DD3, KT2).

Tableau IV.7. Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant Bleu Derma R67 sur les argiles DD3 et KT2 activées.

Argiles	T °(K)	293	303	313	323
DD3	Qt (mg/g)	2,37	2,48	2,49	2,50
	Ln kc	-0,08	-0,07	-0,06	-0,055
	ΔG° (kJ/mol)	0,19	0,17	0,16	0,15
	ΔH° (kJ/mol)	0,56			
	ΔS° (J/mol)	1,28			
KT2	Qt (mg/g)	2,25	2,26	2,26	2,27
	Ln kc	1,42	1,50	1,72	1,95
	ΔG° (kJ/mol)	-3,45	-3,78	-4,48	-5,24
	ΔH° (kJ/mol)	14,18			
	ΔS° (J/mol)	59,8			

Nous constatons d'après le tableau IV.7 que :

- ✓ La valeur de ΔH° est positive pour les deux argiles DD3 et KT2 activées ce qui indique que le processus d'adsorption du colorant Bleu Derma R67 est un processus endothermique.
- ✓ La variation de l'entropie (ΔS°) est une mesure de désordre. Les valeurs positives de ΔS° indiquent un désordre à l'interface d'argile-solution pendant l'adsorption du Bleu Derma R67.
- ✓ les valeurs de ΔG° négatives indiquent une spontanéité dans le processus d'adsorption du colorant Bleu Derma R67 sur l'argile activée KT2. Par ailleurs, les valeurs de ΔG° de l'adsorption du colorant sur l'argile DD3 activée, sont légèrement positives et très voisines indiquant que le processus d'adsorption est possible mais moins spontané à des températures élevées.

Il est admis que la chaleur d'adsorption $< 84 \text{ kJ.mol}^{-1}$ est généralement attribuée à une adsorption physique alors qu'une chimisorption peut avoir une chaleur qui varie de 84 à 420 kJ.mol^{-1} [39]. Sur cette base, l'adsorption du colorant Bleu Derma R67 sur les argiles KT2 et DD3 activées est qualifiée de processus physique.

Des études réalisées sur l'adsorption des colorants anioniques par des kaolins [30, 40] ont révélé des valeurs de paramètres thermodynamiques différentes à celles que nous avons obtenues. Ceci dépend de la taille des colorants et leurs groupements fonctionnels qui jouent un rôle dans les interactions à la surface de l'argile.

IV.4. Caractérisation des argiles activées après adsorption

Dans cette partie, nous allons présenter l'évolution des caractéristiques texturales et structurales des argiles DD3 et KT2 activées avant et après adsorption du colorant anionique le Bleu Derma R67.

IV.4.1. MEB

La microscopie électronique par balayage MEB, nous avons étudié la modification morphologique des argiles activées DD3 et KT2 après adsorption du Bleu Derma R67. Les images obtenues sont présentées dans la figure IV.25

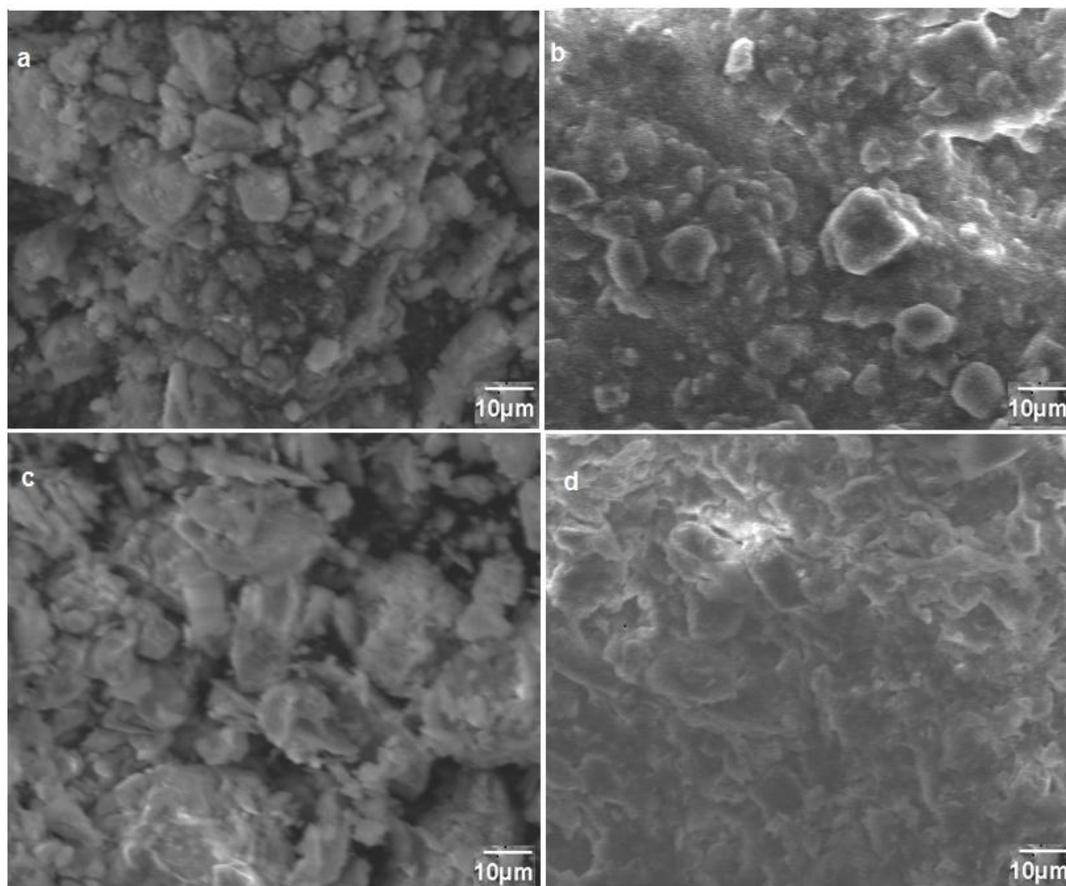


Figure IV.25. Image de MEB des kaolins DD3 (a) and KT2 (c) activée avant adsorption du colorant Bleu Derma R 67; et après adsorption du colorant Bleu Derma R67 (b:DD3; d:KT2).

La morphologie de la surface des deux argiles avant l'adsorption est différente de celle après l'adsorption. L'argile DD3 activée a des pores plus grands entre les particules, avant l'adsorption que d'après (Figure IV.25 (a et b)). La même morphologie est observée pour l'argile KT2 (Figure IV.25 (c et d)). En outre, les images IV.25 (b et d) des argiles DD3 et KT2 après adsorption montrent clairement qu'elles sont chargées de colorant et masquées par une couche sur toute la surface dans des conditions de pH naturel. Les molécules de colorant semblent avoir formé un film exempt de vides masquant les reliefs des particules et la porosité des agrégats. Par contre, l'argile DD3 ou KT2, avant d'adsorption présente ainsi des particules distinguables et une structure poreuse (Figure IV.25 (a et c)).

IV.4.2. Mobilité électrophorétique

Les résultats obtenus sur les mesures de la mobilité électrophorétique des particules argileuses (KT2 ou DD3) activées et non activées avant et après adsorption du colorant Bleu Derma R67 en fonction du pH sont présentées dans les figures IV.26, IV.27, IV.28 et IV.29.

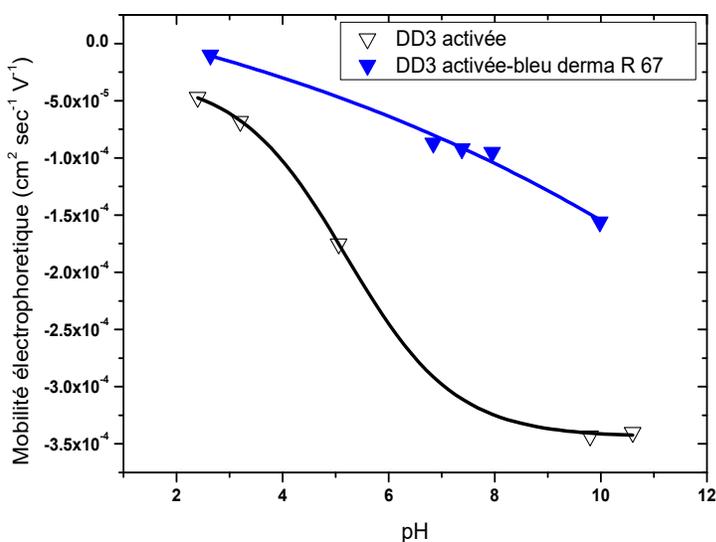


Figure IV.26. Mobilité électrophorétique des suspensions de l'argile de DD3 activée avant et après adsorption.

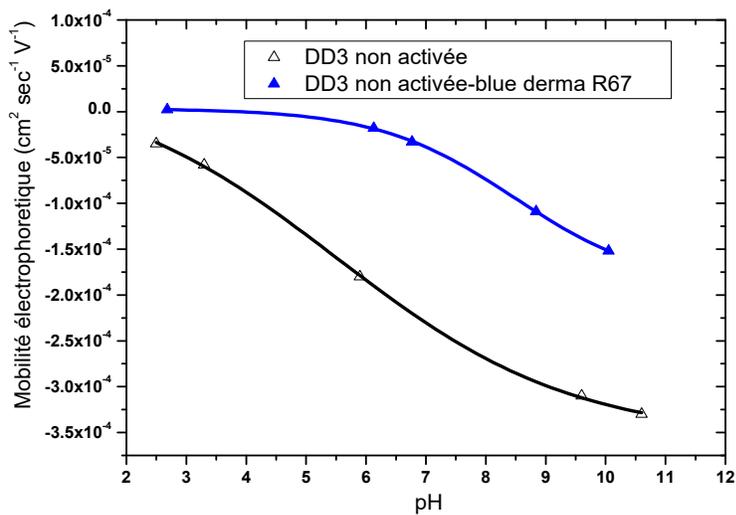


Figure IV.27. Mobilité électrophorétique des suspensions de l'argile de DD3 non activée avant et après adsorption.

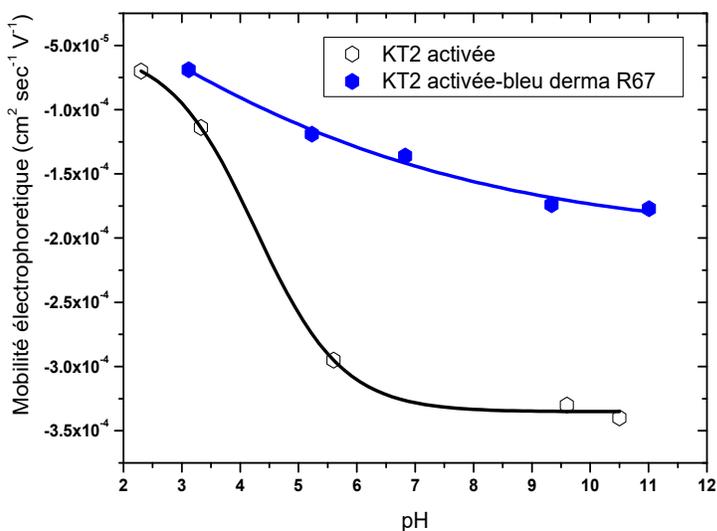


Figure IV.28. Mobilité électrophorétique des suspensions de l'argile de KT2 activée avant et après adsorption.

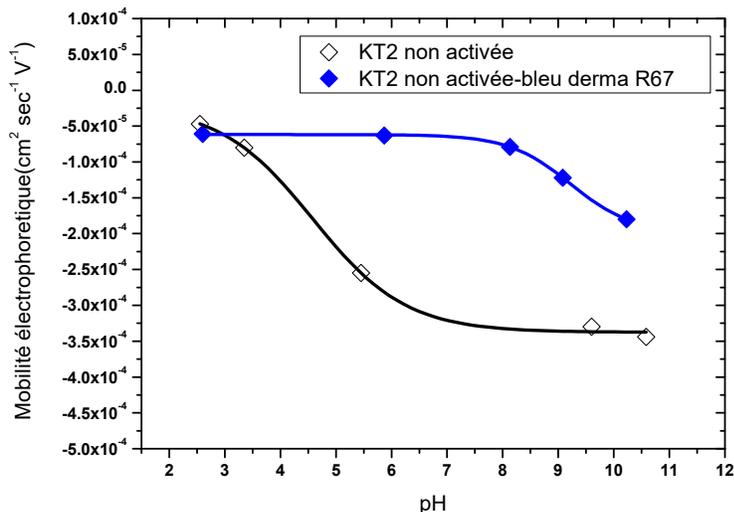


Figure IV.29. Mobilité électrophorétique des suspensions de l'argile de KT2 non activée avant et après adsorption.

Nous observons d'après toutes les figures que l'adsorption du colorant diminue systématiquement la mobilité électrophorétique des argiles DD3 et KT2 activées et non activées. A cet effet, nous constatons que l'adsorption du colorant est susceptible de réduire les charges électroniques de l'argile. D'autre part, les figures IV.26, IV.27 et IV.28, IV.29 montrent qu'après adsorption du colorant, la mobilité électrophorétique de l'argile diminue plus fortement dans le cas de l'argile activée par rapport à l'argile non activé. Ceci résulte à une plus grande adsorption du colorant sur l'argile activée par rapport à l'argile non activée.

L'augmentation de l'adsorption du colorant semble être liée à une augmentation de la surface spécifique (due à l'activation de l'argile), soit une augmentation du caractère hydrophobe de l'argile DD3 ou KT2. L'argile DD3 activée ou non active est plus hydrophobe que l'argile KT2. Ainsi, nous constatons que l'argile DD3 a fixé plus de colorant Bleu Derma R67 que l'argile KT2 avant activation ou après activation.

Références

- [1]. B. Makhoukhi. (2008) Modification de la bentonite par divers sels organiques- Application à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants textiles. Thèse de doctorat, Tlemcen.
- [2]. B. Benguelin. (2009) Valorisation de argiles Algériennes: Application a l'adsorption des colorants textiles en solution. Thèse de Doctorat. Tlemcen.
- [3]. 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.
- [4] A. Gannouni, A. Bellagi, M. Bagane. (1999) Préparation d'une argile activée pour la décoloration de l'huile d'olive, *Ann. Chim. Sci. Mat. Fr.*, 24, 407-416.
- [5] A. Gannouni, A. Bellagi. (2001) Activation acide de quelques argiles du sud tunisien: Préparation de terres décolorantes pour huiles végétales, *J. Soc. Chem. De Tunisie*, 4, 1357-1369.
- [6] M. A. V. Rodriguez, J. D. L. Gonzalez, M. A. B. Munoz. (1994) Acid activation of Spanish sepiolite: physico-chemical characterization, Free silica content and surface area of product obtained, *Clay Minerals*, 30, 315-367.
- [7] H. Wanner, Y. Albinsson, O. Karnland, E. Wieland, P. Wersin, L. Charlet. (1994) The acid/base chemistry of montmorillonite, *Radiochimica Acta*, 66/67, 157-162.
- [8].S. Zen, F.Z; El Berrichi, A. Maoui. (2013) Efficient anionic dyes adsorption on activated Algerian clays. Chapitre 73 springer.
- [9]. S. Zen, F.Z; El Berrichi. (2014) adsorption of tannery anionic dyes by modified kaolin from aqueous solution. *Deswater*. 1-9.
- [10]. A.G. Espantalón, J. A. Nieto, M. Fernandez and A. Marsal. (2003) Use of activated clays in the removal of dyes and surfactants from tannery waste waters. *Appl Clay Scie*, 24, 105–110.
- [11]. A.Safa Özcan, A. Özcan. (2004) Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *J. Colloid. Interf. Sci*, 276, 39-46.
- [12]. M.Y. Teng, S.H. Lin. (2006) Removal of methyl orange dye from water onto raw and acidactivated montmorillonite in fixed beds. *Desalination*, 201, 71–81.
- [13]. K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta. (2007) Adsorptive accumulation of Cd (II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Ni(II) from water on montmorillonite: Influence of acid

- [14]. G.H. Sonawane, V.S. Shrivastava. (2009) Kinetics of decolourization of malachite green from aqueous medium by maize cob (*Zea mays*): an agricultural solid waste, *Desalination* 247 430–441.
- [15]. A.E. Ofomaja, Sorptive (2008) removal of Methylene blue from aqueous solution using palm kernel fibre: effect of fibre dose, *Biochem. Eng. J.* 40; 8–18.
- [16]. VK.Gupta, I. Ali, VK. Saini, T. VanGerven, B. Van der Bruggen, C. Vandecasteele. Removal of dyes from wastewater using bottom ash. *Ind Eng Chem Res* 44(2005) 3655–3664.
- [17]. B. Karagozoglu, M. Tasdemir, E. Demirbas, M. Kobya. (2007) The adsorption of basic dye (Astrazon Lue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater.*, 147, 297-306).
- [18]. A. Bousher, X. Shen, R.G.J. Edyvean. (1997) Removal of coloured organic matter by adsorption onto low-cost waste materials. *Water Res* 31:2084–2092.
- [19]. KR. Ramakrishna, T. Viraraghavan . (1997) Use of slag for dye removal. *Waste Manage* 17: 483–488.
- [20]. R. Klimaviciute, A. Riauka, , & A. Zemaitaitis. (2007) The binding of anionic dyes by cross-linked cationic starches. *J. Polym. Res.* 14 ;67–73.
- [21]. F. Renault, N. Morin-Crini, F. Gimbert, P. M. Badot, & G. Crini. (2008) Cationized starch-based material as a new ion-exchanger adsorbent for the removal of C.I. Acid Blue 25 from aqueous solutions. *Bioresource Techno*, 99; 7573–7586.
- [22]. S. Rosa, C. M. L. Mauro, H. G. Riela, & V. T. Favere. (2008) Cross-linked quaternary chitosan as an adsorbent for the removal of the reactive dye from aqueous solutions. *J. Hazard Mater*, 155; 253–260.
- [23]. M. Constantina, I. Asmarandeia, V.Harabagiua, L.Ghimicia, P.Ascenzib, (2013) Removal of anionic dyes from aqueous solutions by an ion-exchange based on pullulan microspheres. *Carbohydr Polym* 91; 74– 84.
- [24]. B. Makhoukhi, M.A. Didia, H. Moulessehoul, A. Azzouzb, D. Villeminc.(2010) Diphosphonium ion-exchanged montmorillonite for Telon dye removal from aqueous media. *Appl clay Sci* 50: 354-361.
- [25]. S. Senthilkumar, P. Kalaamani, C.V. Subburaam. (2006) Liquid phase adsorption of Crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree, *J. Hazard.Mater.* 136; 800–808.

- [25]. A.W. Adamson. (1990) Physical Chemistry of Surfaces, Wiley, New York.
- [26]. R.Baccar, P. Blanquez, J. Bouzid, M. Feki, H. Attiya, M. Sarra. (2013) Modeling of adsorption isotherms and kinetics of a tannery dye onto an activated carbon prepared from an agricultural by-produ. Fuel Process Technol. 106; 408-415.
- [28]. A. Hamouche. (2013) Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorptions naturels; thèse de Doctorat. Boumerdes.
- [29]. A. Abdessemed. (2009) Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la Kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux. Mémoire Magister. Constantine.
- [30]. B. Benguelin, A. Yochouta-Nour. (2009) Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le Kaolin. C. R. Chimie. 12 ; 762-771
- [31]. Y. S. HO, G. Mckay. (1998) Kinetic model for lead (II) sorption onto peat. Ads. Sci. technol. 16; 943-955.
- [32]. P. Senthil Kumar, R.V. Abhinaya, K. Gayathri Lashmi, V. arthi, R. Pavithra, V. sathyselvbala, S. Dinesh Karupha and S. sivanesan. (2011) Adsorption of méthylene bleu dye from aqueous solution by agricultural waste: Equilibrium, thermodynamics, Kinetics mechanism and process design. Colloid J. 73(5); 651-661.
- [33]. Y.Li, B. Gao, T. Wu, B. Wang, X. Li. (2009) Adsorption properties of aluminum magnesium mixed hydroxide for the model anionic dye reaction brilliant Red K-2BP. J. Hazad. Mater. 164; 1098-1104.
- [34]. Q.Y. Yue, Q. Li, Y. Su, B.Y. Gao, J. Li. (2009) Two-step kinetic study on the adsorption desorption of reactive dye at cationic polymer/bentonite. J. Hazad. Mater. 165; 1170-1178.
- [35]. G. Rytwo, E. Ruiz-Hitzky.(2003) Enthalpies of adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite. J. Therm. Anal Calorim. 71; 751-759.
- [36]. A. Ramesh, D.J. Lee, J.W. Wong. (2005) Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents, J Colloids Interf. Sci. 201; 588-592.
- [37]. K.M. Abd El-Rahman, A.M. El-Kamash, M.R. El-Sourougy, N.M. Abdel-Moniem, (2006) Thermodynamique modeling for the removal of Cs^+ , Sr^{2+} , Ca^{2+} and Mg^{2+} ions from aqueous wats solution using Zeolite A. J. Radioanal. Nucl. Chem 268; 221-230.

[38]. A. Demirbas, A. Sari, O. Isildak. (2006) Adsorption thermodynamics of stearic acid onto bentonite. J. Hazard Mater B135; 226-231.

[40]. V. Vimones, S. Lei, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint. (2009) Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. Chem. Eng. J. 148; 354-364.

*CONCLUSION
GENERALE
ET
PERSPECTIVES*

Conclusion générale et perspectives

Le travail, faisant l'objet de cette thèse, est une contribution à la valorisation des argiles très abondantes en Algérie, notamment dans l'Est de l'Algérie : l'argile Djebel Debagh DD3 et l'argile Tamazert KT2, et l'élimination des colorants anioniques susceptibles d'être présents dans les eaux résiduaires de l'industrie algérienne particulièrement l'industrie de textile et du cuir. Les résultats obtenus lors de cette étude à l'échelle laboratoire, confirment l'intérêt pratique et économique de l'utilisation des argiles de type kaolin traitées chimiquement dans des conditions douces dans le domaine de la dépollution des eaux usées.

Nous nous sommes intéressés en première partie à l'activation des argiles DD3 et KT2 et à leur caractérisation par des méthodes physico-chimiques pour suivre leur évolution texturale et structurale:

- L'analyse chimique des argiles brutes montre la prédominance de la silice et l'alumine dans leur composition chimique avec la présence de quelques oxydes de métaux. L'argile KT2 contient moins d'impuretés.
- La capacité d'échange cationique des argiles DD3 et KT2 non activées se concordent avec les données bibliographiques et confirment la nature des phases présentes dans les argiles. Après activation la CEC des argiles diminue qui confirme l'occupation des sites échangeables.
- L'analyse par diffraction des rayons X des argiles avant activation a montré la dominance de la phase halloysite dans l'argile DD3 avec un rapport halloysite/kaolinite =1,23, et la kaolinite dans l'argile KT2 avec un rapport kaolinite /halloysite =1,36. Après activation, les fractions principales halloysite et kaolinite des argiles DD3 et KT2, respectivement, restent inattaquées. Cela est probablement dû aux conditions d'attaque (concentration de l'acide, temps d'activation, température) qui sont plus douces par rapport aux conditions sévères du procédé classique. La caractérisation par IR a confirmé également la conservation de la structure des deux argiles après activation en gardant les mêmes bandes d'absorption.
- Les caractéristiques texturales des argiles DD3 et KT2 activées et non activées sont illustrées dans l'augmentation de la surface spécifique des deux argiles après activation

acide et leurs volumes poreux. Ceci est confirmé par les images MEB des deux argiles et qui montrent que les particules d'argiles sont fragmentées après activation acide.

- Nous avons ainsi étudié la mobilité électrophorétique des suspensions argileuse en fonction du pH et la nature et la variation des charges de surface en fonction du pH par titrage potentiométrique.

L'étude de l'adsorption des trois colorants anioniques utilisés dans la tannerie : le Bleu Derma R67, le Bordeaux Coriacide 3B et le Brun Coriacide 3J sur les argiles activées DD3, KT2, AT et la bentonite, fait à pH libre, une température et une concentration initiale du colorant constantes, nous a permis d'identifier les argiles DD3 (T-O non gonflante) et KT2 (T-O non gonflante) qui ont un pouvoir adsorbant le plus important par rapport à la bentonite (T-O-T gonflante) et l'argile Tamazert AT (T-O non gonflante). Ainsi, le colorant Bleu Derma R67 a plus d'affinité par rapport à d'autres colorants de s'adsorber sur les argiles DD3 et KT2 dans les conditions citées précédemment.

Une certaine amélioration dans les performances de l'adsorption des argiles DD3 ou KT2 vis-à-vis du Bleu Derma R67 est obtenue après activation acide par H_2SO_4 des argiles.

L'étude plus approfondie de l'adsorption du colorant Bleu Derma R67 sur les argiles DD3 et KT2 activées, nous a permis d'optimiser les conditions d'adsorption de pH, concentration initiale du colorant, masse de l'adsorbant et la température. Nous avons pu constater que l'élimination du Bleu Derma R67 est maximale à un pH acide sur les argiles KT2 et DD3 avec une masse de 4g, de concentration initiale 20 mg/L et une température 20°C optimales.

Les isothermes d'adsorption du Bleu Derma R67 par les argiles DD3 et KT2 activées sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Freundlich. A partir du modèle de Langmuir, les valeurs des quantités d'adsorption expérimentales et calculées q_m et q_e sont compatibles dans le cas de l'argile KT2 uniquement.

Les cinétiques d'adsorption du Bleu Derma R67 sur les argiles DD3 et KT2 activées sont de pseudo seconde ordre.

L'étude des paramètres thermodynamiques d'adsorption montre que le processus d'adsorption du Bleu Derma R67 par les argiles KT2 et DD3 activées est endothermique, donc favorisé par une augmentation de température. Par ailleurs, le processus est spontané pour le colorant Bleu Derma R67 adsorbé sur l'argile KT2 activée et moins spontané à température élevée sur l'argile DD3

activée. Les valeurs des paramètres obtenus lors de l'étude thermodynamique indiquent une adsorption de type physique.

Toutes ces conclusions démontrent l'excellente capacité d'élimination des colorants anioniques par les argiles Djebel Debagh DD3 et Tamazert KT2 traitées dans de douces conditions.

En perspectives, l'étude de l'efficacité de ces argiles dans le traitement des effluents teinturiers serait nécessaire. La régénération des argiles DD3 et KT2 sera essentielle pour confirmer leur stabilité et leur efficacité dans l'adsorption à long terme.

ANNEXE

Soumia Zen, Fatima Zohra El Berrichi, and Ammar Maoui

Abstract

The discharge of the tanning industry constitutes enormous nuisances for the environment and exactly for the human health, in particular the various dyes which are used excessively to improve the dye industry. Therefore, the use of local clays in the treatment of the discharge has an important economic and environmental interest and with the aim for value the local's clays from Algerian East, we have selected the Djebel Debagh "DD3" and Tamazert "AT" clays which are the low-cost materials abundant in highly weathered soils. Adsorption experiments were accomplished using tannery dyes namely: Coriacide Bordeaux 3B, Derma Blue R67, and Coriacide Brown 3J, adsorbed on activated kaolin by acid treatment. The adsorption capacity of all three dyes exceeds 90 % observed after 40–80 min. Natural and treated clay samples were characterized by chemical analyses, powder X-ray diffraction, FTIR, and SEM. Finally, the obtained results confirmed the applicability of local clays as an efficient adsorbent for anionic dyes and from dyes wastewater.

Keywords

"DD3" and "AT" clays • Activation • Adsorption kinetics • Anionic dyes

Introduction

Textile and tannery effluents are two of the most polluting industrial wastes, and the problems of treatment and disposal of such wastes require much attention. The presence of dyes in aqueous effluent such as in river stream can be noticed easily because dyes are colored and highly visible. The discharge of dyes directly into aqueous effluent can endanger living organism and its aquatic ecology because most dyes are toxic. They have negative environmental effects, causing oxygen impoverishment and light transmission attenuation in aquatic ecosystems affecting both fauna and flora [1]. It is difficult to remove the dyes from the effluents, since most dyes are stable to light and heat and are not biodegradable [2]. Several conventional methods for the treatment of effluents containing dyes are available [3], and the most efficient one is the adsorption process, because it is simple in terms of operation and can remove the contaminant even at very low concentration. However, the choice of the adsorbent is based on economical and practical reasons and clay minerals are natural materials, due to their low cost and better adsorption capability, appears to be a more convenient route for removing organic pollutants and heavy metal ions [4–7]. Acid treatments of clay consist to modify its structure by changing the properties of

S. Zen

Laboratoire de chimie appliquée, Université de 8mai45, BP 401 Guelma, Algeria
e-mail: soumia.zen@yahoo.fr

F.Z. El Berrichi (✉)

Laboratoire de chimie physique, Université de 8mai45, BP 401 Guelma, Algeria
e-mail: zora172001@yahoo.fr

A. Maoui

Laboratoire de génie civil et hydraulique, Université de 8 mai 45, BP 401 Guelma, Algeria
e-mail: maoui_ammam@yahoo.fr

surface, porosity, and acidity. The results obtained through acid activation vary according to the type of clay used, its nature, the acid concentration, the temperature and the time of treatment [8]. Acid activated clay is widely used in industry as a bleaching and decontaminating agent “adsorbent” catalyst and catalyst support [9, 10]. Therefore, the aim of this study is to investigate the adsorption of specific anionic dyes, widely used in the tannery, such as Derma blue R67, Coriacide Brown 3J, and Coriacide Bordeaux 3B, on Algerian clays from Djebel Debagh “DD3” and EL Milia “AT” of which Algeria possesses millions of tons, in the East, that need to be valorized. To explore the feasibility of this clay, Bentonite was chosen to test the adsorption capacity to release the anionic dyes after treatment.

Experimental

Materials

Two commercial clays, DD3 and AT, were chosen to represent abundant raw materials without special degree of purity. The kaolin (DD3), gray in color, was obtained from the region of Guelma (Djebel Debagh) in Algeria and supplied by ETER (ceramic company in Guelma, Algeria). The type of kaolin is much rarer other clay minerals [11]. The second clay used is an Algerian kaolin “AT,” type kaolinite came from EL Milia deposit “TAMAZERT” from Jijel region (Algeria), and supplied by ETER (Algeria). In order to obtain the acid-activated clays (DD3) and AT, the acid treatment was carried out with 0.1 N H₂SO₄ acid [12]. The cation-exchange capacity (CEC) was measured in order to evaluate the potential use of these clays for adsorption. The exchange was followed by the ammonium acetate method with a concentration of 2.0 mol dm⁻³ at pH 8.0, giving 15 meq g⁻¹ for both clays: DD3 and AT.

The chemical composition in mass % and loss on ignition (at 1,000 °C) of natural AT and DD3 is shown in Table 73.1.

Characterisation

Mineralogical compositions of representative clays samples were determined by XRD using air-dried. XRD patterns of DD3 and AT clays (before and after activation) were collected on a X-Pert Propanalytical diffractometer using Ni filtered Cu-K α radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, 30 kV, 30 mA and automatic monochromator). The diffractograms were recorded in the range $2\theta = 6\text{--}65^\circ$. The scanning speed was 1°/min. The FTIR spectra of natural and treated AT and DD3 with H₂SO₄ acid were obtained in the region 4,000–500 cm⁻¹ using FT-IR spectrometer, type Perkin Elmer Spectrum one model, at room temperature dispersed in KBr disks. The morphologies of natural and activated DD3 and AT were examined using a scanning electron microscopy (Model JEOL JSM 6390 LU).

Table 73.1 Chemical analysis of natural Tamazert “AT” and DD3 clays

Component	DD3	AT
	Content mass %	
SiO ₂	41.97	71.10
Al ₂ O ₃	38.00	18.6
Fe ₂ O ₃	0.12	0.58 to 1.22
MgO	0.07	0.39
CaO	0.20	0.02
Na ₂ O	–	0.22
K ₂ O	–	0.82
NO ₂	–	0.37
TiO ₂	–	–
BaO	–	0.04
SO ₃	0.75	–
MnO	1.34	–
LOI	16.80	5.68

LOI loss on ignition at 1,000 °C

Dyes Solutions

The reactive dyes used as adsorbates are bifunctional dyes; they were provided by the Stahl Iberica of Spain, and they were simulated by aqueous solutions of organic anionic dyes industrially used in tanning industry, namely, Coriacide Bordeaux 3B, Derma Blue R67, and Coriacide Brown 3J. Synthetic test dye solution was prepared by dissolving an accurately weighed amount of dye (1 g/L) in distilled water and subsequently diluted to required concentrations. Their chemical formulas and complete structure diagrams are not available.

On a Photolab Spektral WTW UV–Vis spectrophotometer, the Coriacide Bordeaux 3B, Derma Blue R67, and Coriacide Brown 3J are absorbed at 510, 610 and 430 nm, respectively. Intrinsic pH values of 6.1, 5.6, and 6.3 were measured at 25 °C with a Consort C 831 potentiometer. These pH values did not vary immediately after addition of clay but only after few minutes once dye adsorption has started.

Adsorption Kinetics

In addition to Djebel Debagh “DD3” and Tamzert “AT” clays, the Bentonite was chosen to test the adsorption capacity to release the anionic dyes after treatment.

The adsorption process was conducted by adding a known amount of activated clays Tamazert “AT” or Djebel Debagh “DD3” at constant dye concentration 20mg/L and a constant stirring speed of 450 rpm. Dye adsorption kinetics was investigated at 20 °C and natural pH = 4 for 200 min.

Two milliliters of samples were drawn at suitable time intervals. The samples were then centrifuged for 15 min at 5,000 rpm and the left out concentration in the supernatant solution was analyzed through UV visible at maximum wavelength.

It was investigated the effect of the contact time, and the clay amount (2 g,6 g) on the removal rate of Coriacide Bordeaux 3B, Derma Blue R67, and Coriacide Brown 3J dyes on AT, DD3 and bentonite clays in the experiments.

The amount (mg) of dye adsorbed per unit weight of clays: Djebel Debagh “DD3,” Tamazert “AT” and Bentonite at time t , Q_t (mg g^{-1}) and the percentage removal ($P\%$) were determined by the following Eqs. (73.1) and (73.2):

$$Q_t = (C_0 - C_t)V/m \quad (73.1)$$

$$P\% = 100(C_0 - C_t)/C_i \quad (73.2)$$

Where C_0 and C_t (mg/L) are the initial and liquid phase concentrations of dye adsorbed at time t respectively.

V is the volume of dye solution (L) and m is the mass of activated used (g).

Results and Discussion

Characterisation of Adsorbents

The interlayer spacing or d_{001} spacing is measured from the top of the corresponding Si tetrahedral silica sheet (T) to the top of the Si tetrahedral sheet of the following layer [13, 14]. The X-ray diffractograms of the AT and DD3 clays, before and after acid treatment, are given in Fig. 73.1. The AT and DD3 clays yielded, seven peaks in the range of 6–40° (2θ). The basal spacing is 7.26 and 7.13 Å, respectively for kaolinite (K) in DD3 and AT. The XRD pattern (Fig. 73.1a) showed sharp reflections at $d = 4.42$ Å; 3.62 Å (kaolinite) and the major impurities are quartz (reflection at 3.96 Å), calcite (reflection at 2.45 Å and 2.02 Å). Natural AT shows (Fig. 73.1c) reflections at 4.24 Å, 3.33 Å attributed to kaolinite and quartz, and calcite, as impurities, with reflections at 2.56 and 1.98 Å, respectively. Identical XRD patterns of activated clays (Fig. 73.1b, d) indicate the acid treatment does not affect intensely the structure of the components and shows that the d (001) band of AT and DD3 shifts to 7.23 and 7.33 Å, respectively, showing an increase of the basal distance. Furthermore, acid treatment with H_2SO_4 0.1 N, dissolves major impurities such as calcite, quartz, and dolomite for both materials.

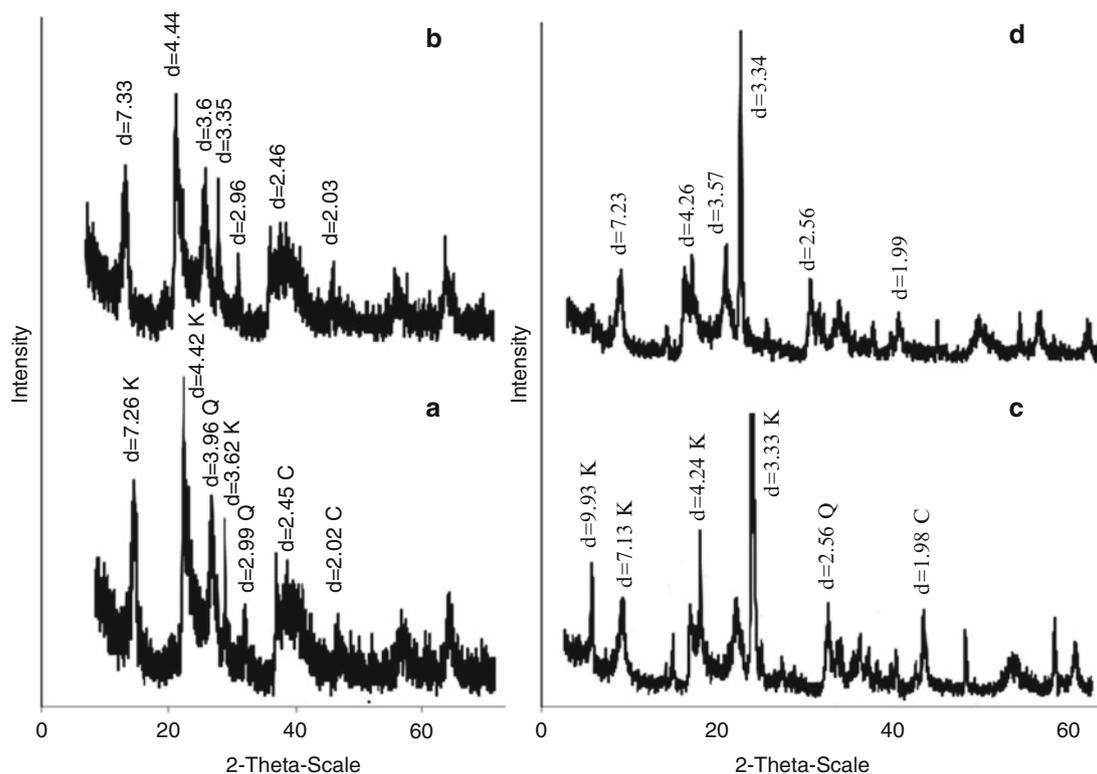


Fig. 73.1 XRD patterns of the natural and activated clays; (a and c): natural DD3 and AT; (b and d): activated DD3 and AT: K = kaolinite and impurity phases (C = Calcite, D = Dolomite, and Q = Quartz) are shown

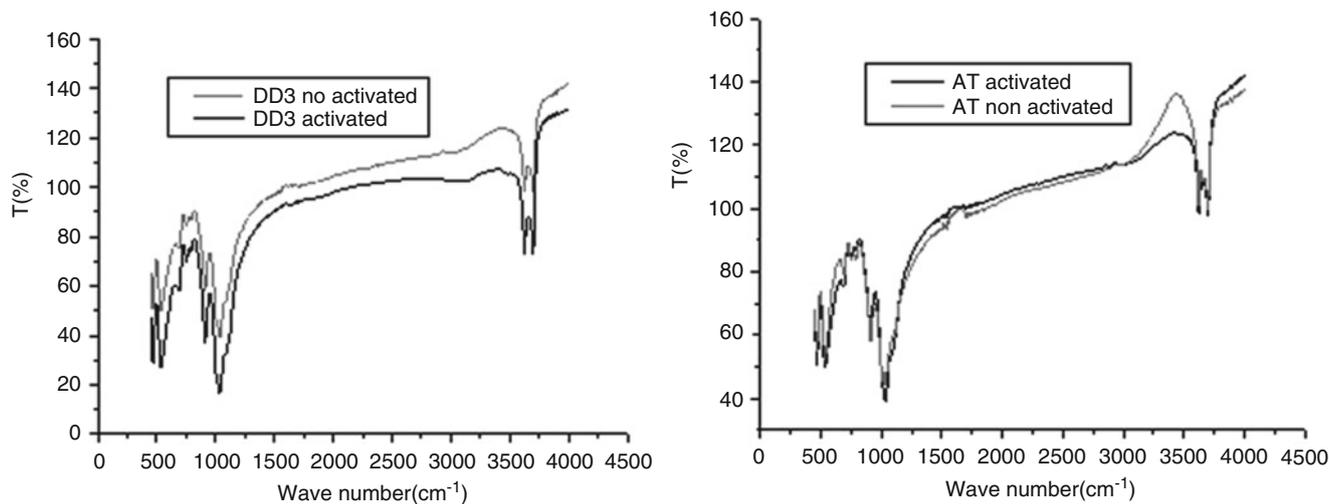


Fig. 73.2 Infrared Spectra of naturel and activated Tamazert “AT” and Djebel Debagh “DD3” clays

The Infrared Spectroscopy constitutes for the mineralogists a tool for characterization of the crystallinity of clays by the observation of the relative intensities of the bands of vibrations of hydroxyls of structure. The FTIR spectrums of natural and activated clays are shown in Fig. 73.2.

As we can see, all clays natural and activated exhibit two moderately intense bands between $3,620.64$ and $3,750\text{ cm}^{-1}$, which might be ascribed to the stretching frequencies of the OH functional groups of coordination water and of the hydration OH stretching. The absorption peaks between $1,620$ and $1,630.53\text{ cm}^{-1}$ can be taken as both due to OH stretching vibration and $\delta(\text{H}_2\text{O})$ deformation. The rest of the bands between 450 and $1,095\text{ cm}^{-1}$ in natural clays are due to stretching vibration of Si–O,

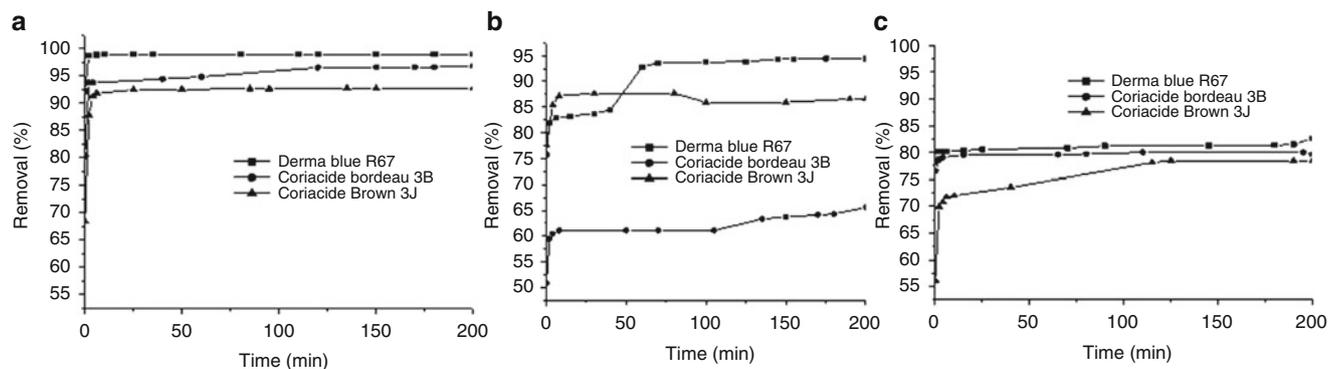


Fig. 73.3 Effect of contact time on the removal of anionic dyes on activated clays DD3 (a), AT (b), and Bentonite (c)

Table 73.2 Results of % removal dyes obtained at equilibrium

Anionic dyes	Activated clays	The percentage removal (P %) of anionic dye at equilibrium
Derma Blue R67	DD3	98.03
Coriacide Brown 3J		93.83
Coriacide Bordeaux 3B		96.83
Derma Blue R67	AT	94.42
Coriacide Brown 3J		89.55
Coriacide Bordeaux 3B		65.73
Derma Blue R67	Bentonite	82.70
Coriacide Brown 3J		76.0
Coriacide Bordeaux 3B		79.76

Si–O–Si, OH attached to (Al^{3+} , Fe^{3+} , and Mg^{2+}) groups, and the silica quartz impurities. After acid treatment, a significant difference is not observed between original and activated AT and DD3. Under these mild conditions, the FTIR curves showed that a weak destruction of the layers and interlayer space of activated clay was carried [15].

Kinetics of Adsorption

Effect of Contact Time

The influence of contact time on removal of Derma Blue R67, Coriacide Bordeaux 3B, and Coriacide Brown 3J by 6 g of activated Tamazert clay “AT,” kaolin Djebel Debagh (DD3) or Bentonite at pH 4 and 20 °C with an initial dye concentration 20 mg/l are shown in Fig. 73.3. It is evident that all clays are efficient to adsorb dyes with different efficiencies (Fig. 73.2) and the removal of dyes was rapid and strong in the initial stages of contact time (2 min) followed by a slow increase until reaching equilibrium, due to the abundant availability of active sites on the clay surface, and with the gradual occupancy of these sites, the sorption becomes less efficient. The shape of the curves for DD3, AT, and Bentonite clays are similar. This indicates a monolayer formation of the dye on the external surface [16]. The adsorption of the activated DD3 and AT is faster than that of activated Bentonite for three dyes except the Coriacide Bordeaux 3B on activated AT. Moreover, the maximum removal percentage of three dyes adsorbed (P%) is higher for the activated DD3 (98 %) than for the activated AT (94 %) and higher than for activated Bentonite (82 %). To reach equilibrium for anionic dye as Derma Blue R67, it takes 40 min, 60 min, and 80 min for activated DD3, AT, and Bentonite, respectively. At the equilibrium, the activated DD3, AT, and bentonite fixes more Derma Blue R67 than the Coriacide Brown 3J and Coriacide Bordeaux 3B. The results of dye removal at equilibrium obtained are given in Table 73.2. Similar results have been obtained on a textile dyes adsorbed by natural and activated Bentonite [12].

Effect of Mass of DD3 Kaolin

The adsorption of three anionic dyes on the activated DD3 amount was studied on mass of kaolin of 2 g in constant dye solution of 20 mg/l at pH = 4 and 20 °C at constant stirring speed of 450 rpm. The effect of clay amount on dye removal

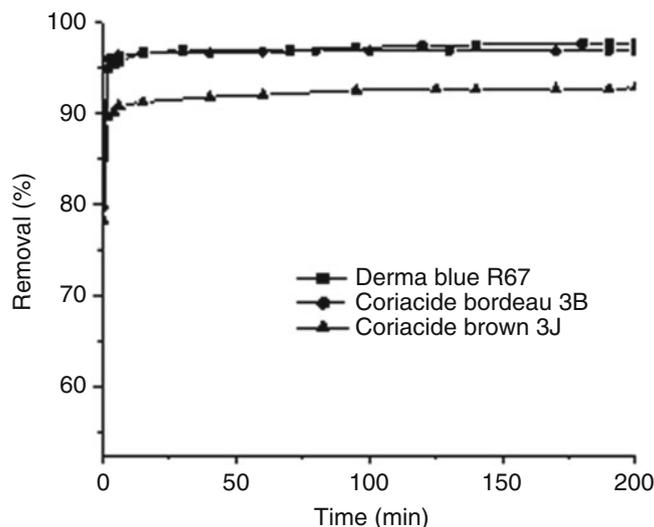


Fig. 73.4 Effect of clay amount on the removal of anionic dyes on activated kaolin “DD3”

Table 73.3 Results of % removal dyes obtained at equilibrium

Anionic dyes	Activated clays	The percentage removal (P %) of anionic dye at equilibrium
Derma Blue R67	DD3	96.81
Coriacide Bordeaux 3B		96.87
Coriacide Brown 3J		92.87

is shown in Fig. 73.4. Decreasing mass of activated DD3 induced an increasing in removal percentage of adsorbed dyes with the maximum of 97 % and it takes 40 min for Coriacide Bordeaux 3B and 75 min for Derma Blue R67 and Coriacide Brown 3J, to reach equilibrium. From Fig. 73.4 and Table 73.3, it was clear that the decrease of mass (2 g) of DD3 influences slightly the percentage removal of dyes adsorbed and its removal efficiency. This may be explained by the fact that a large adsorbent amount (6 g) reduces the saturation of the adsorption sites and correspondingly, the number of such sites per unit mass comes up resulting in comparatively more adsorption at higher adsorbent amount. Furthermore, the results obtained in dye adsorption experiments onto kaolinite showed that the adsorption capacity was higher with increasing amount clay [17, 18].

Effect of Clay Nature

Figure 73.5 shows the effect of clay nature on the anionic adsorption dye at initial dye concentrations of 20 mg/L at pH = 4 for Derma Blue as function of contact time on 6 g of activated Bentonite or DD3 or AT clays. In order to characterize the adsorption capacity on kaolin of the anionic dye “Derma Blue R67” which was fixed more than Coriacide Bordeaux 3B and Brown 3J, we have compared with activated Bentonite. The removal of Derma Blue R67 was rapid in the initial stages of contact time (Fig. 73.5) and gradually decreased with lapse of time until equilibrium. The rapid adsorption observed during the first 5 min is probably due to the abundant availability of active sites on the kaolinite surface, and with the gradual occupancy of these sites, the sorption becomes less efficient. The time required to attain this state of equilibrium was termed as the equilibrium time and the amount of dye adsorbed at the equilibrium time reflected the maximum dye adsorption capacity of the adsorbent under these particular conditions [19]. The time necessary to reach this equilibrium is about 40 min for DD3 with higher removal percentage (98 %). However, it appears from Fig. 73.5 the rapid adsorption of Derma Blue R67 on AT and Bentonite clays was observed during the first 3 min and this is followed by a strong increase of adsorption after 60 min for activated AT with higher removal percentage (94 %) than that of Bentonite (82 %) (Table 73.4). The shapes of the curves of activated DD3 and Bentonite are similar (Fig. 73.5). This indicates a monolayer formation of the dye on the

Fig. 73.5 Effect of clay nature on the removal of Derma Blue R67 on activated clays “DD3,” AT, and bentonite

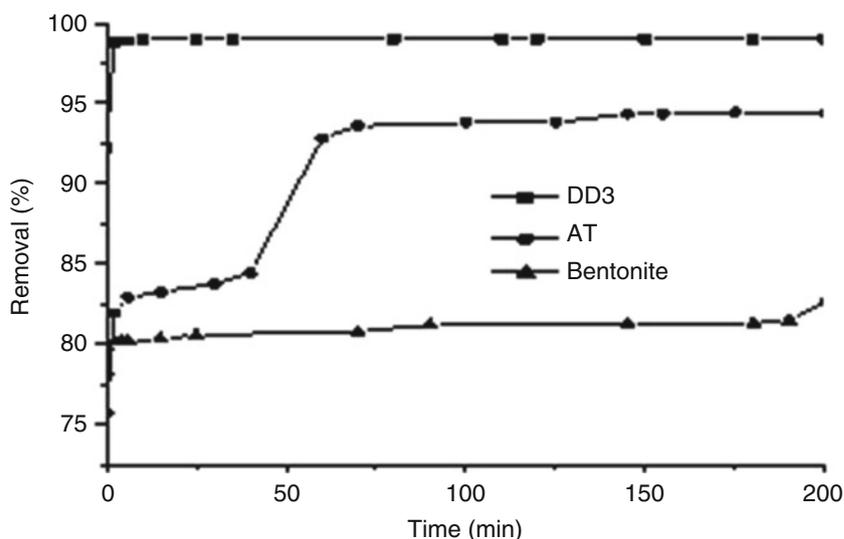


Table 73.4 Results of % removal dyes obtained at equilibrium

Anionic dyes	Activated clays	The percentage removal (P %) of anionic dye at equilibrium
Derma Blue R67	DD3	98.03
	AT	93.50
	Bentonite	82.70

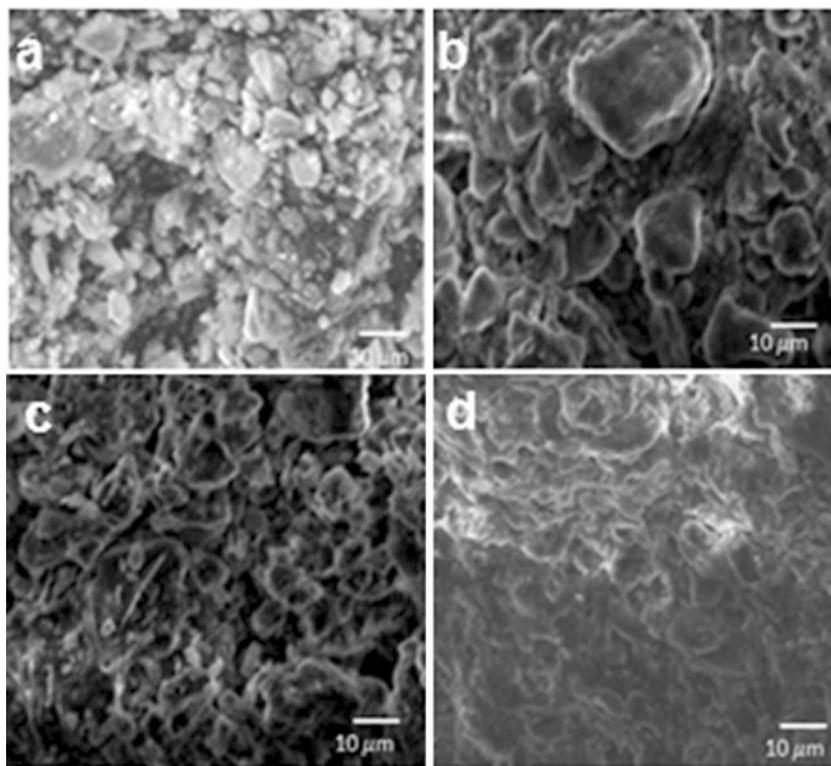
external surface [16]. Thus the main process involved in anionic Derma Blue dye adsorption on activated DD3 kaolin may be the attraction on the broken edges of clay particles where charges become positive at acidic pH. That is why although acidic pH conditions were found to enhance the dye removal. On the other hand, the anionic dyes of the tannery industry used in this study are acids. The effect of clay nature on dye adsorption observed in this study was explained by electrostatic interaction between kaolinite or Bentonite and dye molecules. As the pH of the system (dye + kaolinite) is acid (pH = 4), knowing that the pH has a relatively high value for kaolinite (2–4.6) [20], the number of negatively charged sites decreases and the number of positively charged sites increases in activated DD3. Therefore, the extent of dyes adsorbed on kaolinite tended with pH system, which can be attributed to the electrostatic attraction between the positively charged surface and the negatively charged dye molecule [17]. Also, lower adsorption of anionic dyes on activated Bentonite is because of the low presence of H^+ ions competing with dye anions for the adsorption sites.

Structure of Clays After Adsorption

SEM was used to probe the change in morphological features of activated DD3 and AT before and after tanning dye adsorption (Derma Blue R67). The surface morphology of both clays before adsorption is different from that after adsorption. Activated DD3 has larger pores between particles before adsorption than activated DD3 after adsorption (Fig. 73.6a, b). The same for activated AT (Fig. 73.6c, d).

Also the micrographs presented in Fig. 73.6b, d show clearly the dye-loaded clay coated by dye molecules over the whole surface at natural pH conditions. The dye molecules seem to have formed a void-free film masking the reliefs of particles and porosity of the aggregates. On the contrary, the clay before adsorption exhibits well distinguishable particles and a porous structure (Fig. 73.6a, c).

Fig. 73.6 SEM image of DD3 and AT activated clays: (a and c): DD3 and AT before adsorption of Derma Blue dye; (b and d): DD3 and AT after adsorption of Derma Blue dye



Conclusion

Algerian clay, DD3 from Djebel Debagh and AT from El Milia region, activated by acid treatment can be employed as an effective and promising low cost alternative adsorbents for the removal of anionic dyes from tannery wastewater. A comparative study of adsorption of Derma Blue R67, Coriacide Brown 3J, and Coriacide Bordeaux 3B evidences the high adsorption capacity of dye on the activated DD3 and AT than activated Bentonite. The acid activation enhances the interaction between dyes and clays “DD3 and AT,” resulting in greater and fast adsorption capacity with the equilibrium was attained after 40–60 min for anionic dyes by comparison with activated bentonite, the adsorption capacity is low for all the three anionic dyes and the time to reach equilibrium was 80–140 min. The results showed that the adsorption anionic dyes on activated DD3 and AT could be explained by the electrostatic attraction between the positively charged surface and the negatively charged dye molecule in the acidic medium (natural pH = 4). Furthermore, the experiments conditions (acidic medium, activated adsorbent, low temperature) of kinetics adsorption study were found to enhance the dye removal great adsorption efficiency.

Compared to standard Bentonite clay, activated DD3 and AT have a good and high potential for adsorption removal of anionic dye from aqueous solution.

References

1. Maes M (1994) Paris. Les résidus industriels, traitement valorisation et législation. Entreprise Moderne d’Edition Technique et Documentation
2. Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P (2001) Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour Technol* 77:247–255
3. Akar T, Demir TA, Kiran I, Ozcan A, Ozcan AS, Tunali S (2006) Biosorption potential of *Neurospora crassa* cells for decolorization of Acid Red 57 (AR57) dye. *J Chem Technol Biotechnol* 81:1100–1106
4. Adebowale KO, Unuabonah IE, Olu-Owolabi BI (2005) Adsorption of some heavy metal ions on sulfate- and phosphate-modified kaolin. *Appl Clay Sci* 29:145–148
5. Dubey SP, Gopal K, Bersillon JL (2009) Utility of adsorbents in the purification of drinking water: a review of characterization, efficiency and safety evaluation of various adsorbents. *J Environ Biol* 30:327–332
6. Gupta VK, Suha N (2009) Application of low-cost adsorbents for dye removal. *Rev J Environ Manag* 90:2313–2342
7. Liu P, Zhang L (2007) Adsorption of dyes from aqueous solutions or suspensions with clay nano-adsorbents. *Sep Purif Technol* 58:32–39

8. Srasra E (1987) Caractérisation minéralogique, propriété physico-chimique et application des argiles du gisement Haidoudi. Thèse de 3eme cycle, Fac. Sc. Tunis, p 171
9. Belver C, Angel Bañares Munoz M, Vicente M (2002) Chemical activation of a kaolinite under acid and alkaline conditions. *Chem Mater* 14:2033–2204
10. Min-Yu T, Su-Hsia L (2006) Removal of basic dye from water onto pristine and HCl-activated montmorillonite in fixed beds. *Desalination* 194:156–165
11. Papke KG (1971) Halloysite deposits in the Terraced Hills. Washoe CT Nevada Clay Clay Min 19:71–74
12. Benguella B, Yacouta-Nour A (2009) Adsorption of bezanyl red and nylomine green from aqueous solutions by natural and acid-activated bentonite. *Desalination* 235:276–292
13. Güngör N, Karaoglan S (2001) Interactions of polyacrylamide polymer with bentonite in aqueous systems. *Mater Lett* 48:168–175
14. Majdan M, Pikus S, Rzaczyńska Z, Iwan M, Maryuk O, Kwiatkowski R, Skrzypek H (2006) Characteristics of chabazite modified by hexadecyltrimethylammonium bromide and of its affinity toward chromates. *J Mol Struct* 791:53–60
15. Salem A, Karimi L (2009) Physico-chemical variation in bentonite by sulfuric acid activation. *Korean J Chem Eng* 26(4):980–984
16. Al-Ghouti MA, Khraisheh M, Allen SJ, Ahmad MN (2003) The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. *J Environ Manage* 69:229–235
17. Dogan M, Hamdi Karaoglu M, Alkan M (2009) Adsorption kinetics of maxilon yellow 4 GL and maxilon red GRL dyes on kaolinite. *J Hazard Mater* 165:1142–1151
18. Errais E (2011) Réactivité de surface d'argiles naturelles, étude de l'adsorption des colorants anioniques. Thèse de doctorat. Université de Strasbourg, p 114
19. Hameed BH (2008) Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste. *J Hazard Mater* 154:204–212
20. Schroth BK, Sposito G (1997) Surface charge properties of kaolinite. *Clay Clay Min* 45(1):85–91



Adsorption of tannery anionic dyes by modified kaolin from aqueous solution

Soumia Zen & Fatima Zohra El Berrichi

To cite this article: Soumia Zen & Fatima Zohra El Berrichi (2014): Adsorption of tannery anionic dyes by modified kaolin from aqueous solution, Desalination and Water Treatment, DOI: [10.1080/19443994.2014.981218](https://doi.org/10.1080/19443994.2014.981218)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2014.981218>



Published online: 14 Nov 2014.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 30



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



Adsorption of tannery anionic dyes by modified kaolin from aqueous solution

Soumia Zen^a, Fatima Zohra El Berrichi^{b,*}

^aLaboratoire de Chimie Appliquée, Université de Smaï45, BP 401, Guelma, Algeria; email: soumia.zene@yahoo.fr

^bLaboratoire de Chimie Physique, Université de Smaï45, BP 401, Guelma, Algeria, Tel. + 213 773283019; email: zora172001@yahoo.fr

Received 17 January 2014; Accepted 20 October 2014

ABSTRACT

There are significant amounts of unused dyes remaining in wastewater from dyeing industry. The release of these effluents causes abnormal coloration of surface waters and there is a risk of toxicity. This research involved the efficient adsorption of anionic dyes (Coriacide Bordeaux 3B, Derma Blue R67, and Coriacide Brown 3J) used in tanning industry by local natural and treated clays; DD3 and KT2, a low-cost material abundant in highly weathered soils from Algerian East. The activated kaolins were characterized by chemical analyses, X-ray diffraction, and fourier transform IR scanning electron microscopy to obtain information about their structure and surface texture. The adsorption kinetics was investigated using the parameters such as contact time, clay nature, solution initial dye concentration, and acid activation. The adsorption capacity of all three dyes on local kaolinite clays exceeds 90% observed after 40–80 min. Compared with the adsorption experiments on Bentonite, the results show that kaolin has the best adsorption capacity for anionic dyes under the experimental conditions of this work.

Keywords: Kaolin; Bentonite; Acid activation; Anionic dyes; Adsorption kinetics

1. Introduction

Effluents from metallurgical and chemical industries, ceramics, electrogalvanization, textile industries, and tanneries are potential sources of water pollution, and the problems of treatment and disposal of such wastes require much attention. The presence of dyes in aqueous effluent such as in river stream can be noticed easily, because dyes are colored and highly visible. The discharge of dyes directly into aqueous effluent can endanger living organism and its aquatic

ecology, because most dyes are toxic. They have negative environmental effects, causing oxygen impoverishment and light transmission attenuation in aquatic ecosystems affecting both fauna and flora [1]. Various physical, chemical, and biological decolorization methods such as coagulation, reverse osmosis, membrane separation process, electrochemical, dilution, filtration, flotation, softening, and reverse osmosis technologies have been proposed [2]. Several conventional methods for the treatment of effluents containing dyes are available [3], and the most efficient one is the adsorption process, because it is simple in terms of operation and can remove the contaminant even at very low

*Corresponding author.

Presented at the 3rd Annual International Conference on Water (CI.EAU2013), 18–20 November 2013, Algiers, Algeria

concentration. However, the choice of the adsorbent is based on economical and practical reasons and clay minerals are natural materials with low cost. Kaolinite is the most abundant phyllosilicate mineral in highly weathered soils and its use as adsorbent would be very convenient for removing organic pollutants and heavy metal ions [4–6]. Kaolinite has a low cation-exchange capacity (CEC) of the order of 3–15 meq/100 g, and therefore it is not expected to be an ion exchanger of high order. Nevertheless, the small CEC and the adsorption properties may play an effective role in scavenging inorganic and organic pollutants from water [7,8]. Therefore, the aim of this study was to determine the adsorption kinetics of anionic dyes widely used in the tannery, such as: Derma Blue R67, Coriacide Brown 3J, and Coriacide Bordeaux 3B on kaolins from Djebel Debagh “DD3” and EL Milia “KT2,” which Algeria possesses reserves estimated at millions of tons, in the East, and that need to be valorized. A number of experimental parameters in this study are considered, including the effect of initial dye concentration, acid activation, and nature of clay. To explore the feasibility of this clay, Bentonite was chosen to test the adsorption capacity to release the anionic dyes after treatment.

2. Experimental

2.1. Materials

Two commercial clays, DD3 and KT2, were chosen to represent abundant raw materials without special degree of purity. The kaolin (DD3), gray in color, was obtained from the Guelma region (Djebel Debagh) in

Algeria and supplied and enriched by ceramic company (ETER) (ceramic company, Guelma, Algeria). The type of kaolin is much rarer than other clay minerals [9]. The second kaolin used “KT2” is an Algerian kaolin treated and ETER. The kaolin “KT2” came from the original EL Milia deposit “TAMAZERT” in the region of Jijel (Algeria). In order to obtain the acid-activated clays (DD3) and KT2, the acid treatment was carried out with 0.1 N H₂SO₄ acid [10]. The CEC was measured in order to evaluate the potential use of these clays for adsorption. It was determined using the cobalt hexammine chloride saturation method using a UV–vis spectrophotometer. The CEC values were 13.87 meq/100 g of DD3 and 27.62 meq/100 g of KT2, previously air-dried overnight at 120°C and decreases after deactivation to 10.5 meq/100 for DD3 and 21.17 meq for KT2 mainly due to dealumination.

Chemical compositions in mass % of natural KT2 and DD3 obtained by X-ray fluorescence (XRF) are listed in Table 1. The physical properties of KT2 and DD3 before and after activation are summarized in Table 2.

2.2. Characterization

Mineralogical compositions of representative clays samples were determined by XRD using air-dried. XRD patterns of DD3 and KT2 clays (before and after activation) were collected on a X-Pert Propanalytical diffractometer using Ni filtered Cu-K α radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, 30 kV, 30 mA, and automatic monochromator). The diffractograms were recorded in the range $2\theta = 6\text{--}65^\circ$. The scanning speed was $1^\circ/\text{min}$. The

Table 1
XRF analysis: oxide composition (%) of natural “KT2” and “DD3” kaolins

Kaolins	Components (mass %)												
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	NO ₂	TiO ₂	BaO	SO ₃	MnO	LOI
DD3	41.97	38.00	0.12	0.07	0.20	–	–	–	–	–	0.75	1.34	16.80
KT2	49.30	33.50	1.59	0.40	0.08	0.09	2.75	–	0.24	–	–	–	10.50

Note: LOI: Loss on ignition at 1,000°C.

Table 2
Physicochemical properties of natural and activated adsorbents

Clays		BET surface area S_{BET} (m ² /g clay)	Average pore size D_p (nm)	Cationic exchange capacity CEC (meq/100 g) clay
Before activation	DD3	49.33	16.08	13.87
	KT2	24.31	13.22	27.62
After activation	DD3	65.59	12.64	10.50
	KT2	30.74	11.67	21.17

FTIR spectra of natural and treated KT2 and DD3 with H_2SO_4 acid were obtained in the region $4,000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ using FTIR spectrometer, type Perkin Elmer Spectrum one model, at room temperature dispersed in KBr discs. The morphologies of natural and activated kaolins were examined using a scanning electron microscopy (SEM) (Model JEOL JSM 6390 LU).

2.3. Dyes solutions

The reactive dyes used as adsorbates are bifunctional dyes. They were provided by the *Stahl Iberica of Spain* and simulated by aqueous solutions of organic anionic dyes industrially used in tanning industry, with commercial names: Coriacide Bordeaux 3B, Derma Blue R67, and Coriacide Brown 3J. Synthetic test dye solution was prepared by dissolving an accurately weighed amount of dye (1 g/L) in distilled water and subsequently diluted to required concentrations. Analytical samples were taken from the reaction suspensions at various time intervals during the reaction, then centrifuged to remove the suspended particulates, and the equilibrium concentrations of dye were determined by measuring the absorbance at 510, 610, and 430 nm of the Coriacide Bordeaux 3B (pH was 6.1), Derma Blue R67 (5.6), and Coriacide Brown 3J (6.3), respectively, with an UV-vis spectrophotometer (Photolab Spektral WTW). The complete structure diagrams of three dyes are not available. Intrinsic pH values of 6.1, 5.6, and 6 were measured at 25°C with a Consort C831 potentiometer. These pH values did not vary immediately after the addition of clay, but only after few minutes once dye adsorption started.

2.4. Adsorption studies

Adsorption of tanning dyes by the different kaolin fractions was carried out in batch. Batch adsorption is a simple technique commonly utilized to assess the adsorptive capacities of natural and synthetic sorbents. Aside from the fact that it is easy to manipulate, it also helps in obtaining important information about the efficiency of a given sorbent to remove the studied solute in static conditions.

In the present study, the Algerian Bentonite, supplied by ENOF (mining products company), was chosen to test the adsorption capacity to release the anionic dyes after treatment in addition to Djebel Debagh "DD3" and treated Tamazert "KT2" kaolins.

The adsorption process was conducted by adding a known amount of activated clays Tamazert "KT2," or Djebel Debagh "DD3," or Bentonite into 500 mL of 100 mg/L dye solution at a constant stirring speed of

450 rpm. Dye adsorption kinetics was investigated at 20°C and natural pH 4 for 200 min. Two milliliters of samples were drawn at suitable time intervals. The samples were then centrifuged for 15 min at 5,000 rpm and the left out concentration in the supernatant solution was analyzed through UV visible at the maximum wavelength. In order to characterize the adsorption process of dye on clay, we have discussed the effect of parameters such as contact time, initial dye concentration, and acid activation on the removal rate of dye onto clay from aqueous solution.

In the kinetic experiments, the amount of dye adsorbed at a time interval t , q_t (mg/g) or the percentage removal ($P\%$) was calculated using the following equations:

$$q_t = (C_0 - C_t)V/m \quad (1)$$

$$P\% = 100 (C_0 - C_t)/C_i \quad (2)$$

where C_0 and C_t are the initial and liquid-phase concentrations at any time t of dye solution (mg/L), respectively; V the volume of dye solution (L), and m is the mass of kaolin sample used (g).

3. Results and discussion

3.1. Characterization of "DD3" and "KT2" kaolins

The raw kaolins were rich in SiO_2 (>40%), in Al_2O_3 (>30%) and contained only small amounts of Ca^{2+} , Mg^{2+} , and Na^+ ions (Table 1). However, titanium oxide (TiO_2) is present in trace amounts for KT2 in all their crystalline forms, such as anatase and rutile, and low manganese oxide content is present in DD3. The low concentrations of these minerals generate the rheological and physicochemical properties which have direct influence on the quality of raw material.

The specific surface area and cationic exchange capacity of the raw and activated clays are summarized in Table 2. The specific surface area is higher for activated DD3 and KT2 suggesting a pronounced acid activation, and this is most relevant to evaluate the capacity of adsorption and more active sites being available for adsorption by DD3 and KT2 and indicating that the major part of nonporous components such as quartz was removed.

On the other hand, kaolinite has a low CEC of the order (Table 2), and therefore it is not expected to be an ion exchanger of high order. Nevertheless, the small CEC and the adsorption properties may play an effective role in scavenging anionic tannery dyes.

Physical characterization of layer structure for DD3 and KT2 before and after activation was conducted by

X-ray diffraction (XRD). The XRD results for kaolins before and after activation are shown in Fig. 1. The interlayer spacing or d_{001} spacing is measured from the top of the corresponding Si tetrahedral silica sheet (T) to the top of the Si tetrahedral sheet of the following layer [11,12].

The X-ray diffractogram of natural DD3 showed a basal reflection at 7.35 Å (halloysite) with a shoulder at 7.14 Å (kaolinite) and at 7.35 Å (halloysite) with a shoulder at 7.17 Å (kaolinite) for nonactivated KT2 (Fig. 1(a) and (c)), with a relative intensity of 100%. Also observed were illite for DD3 and smectite and illite for KT2. The low intensities indicated minor quantities of quartz at 4.25 Å for KT2 (Fig. 1(c)).

The acid activation of DD3 and KT2 modified the basal spacing in DD3 (7.31 Å) and KT2 (7.15 Å) (Fig. 1(b) and (d)), which indicates that the acid treatment affected slightly the structure of the components and expanded the interlayer spaces. Furthermore, acid treatment with H_2SO_4 0.1 N dissolves major impurities such as quartz for KT2.

The infrared spectroscopy constitutes for mineralogists a tool for characterization of the crystallinity of clays by the observation of the relative intensities of the bands of vibrations of hydroxyls of structure. The FTIR spectra of natural and activated clays are shown in Fig. 2. As we can see, all clays, natural and activated, exhibit two moderately intense bands between 3,620.64 and 3,750 cm^{-1} , which might be ascribed to the stretching frequencies of the OH functional groups of coordination water and of the hydration OH stretching. The absorption peaks between 1,620 and

1,630.53 cm^{-1} can be taken as both due to OH stretching vibration and $\delta(H_2O)$ deformation. The rest of the bands between 450 and 1,095 cm^{-1} in natural clays are due to the stretching vibration of Si–O, Si–O–Si, OH attached to (Al^{3+} , Fe^{3+} , and Mg^{2+}) groups, and the silica quartz impurities. After acid treatment, a significant difference is not observed between original and activated KT2 and DD3. Under these mild conditions, the FTIR curves showed that a weak destruction of the layers and interlayer space of activated clay was carried [13].

SEM was used to probe the change in morphological features of natural and activated kaolins DD3 and KT2. Fig. 3 shows the SEM micrographs of DD3 and KT2. The surface morphology of natural kaolin is different from that of the treated kaolin. Activated DD3 has larger pores between particles than nonactivated DD3 (Fig. 3(a) and (b)). Also, natural KT2 appears to be highly compact than activated KT2 (Fig. 3(c) and (d)). It is seen that in all nonactivated kaolins the interparticle pores are smaller compared with the activated kaolins.

3.2. Adsorption studies

3.2.1. Effect of contact time

The influence of contact time on removal of Blue Derma R67, Coriacide Bordeaux 3B, and Coriacide Brown 3J by 4 g of activated Tamazert “KT2”, Djebel Debagh “DD3” kaolins, or Bentonite at pH 4 and 20°C with an initial dye concentration 20 mg/L are shown

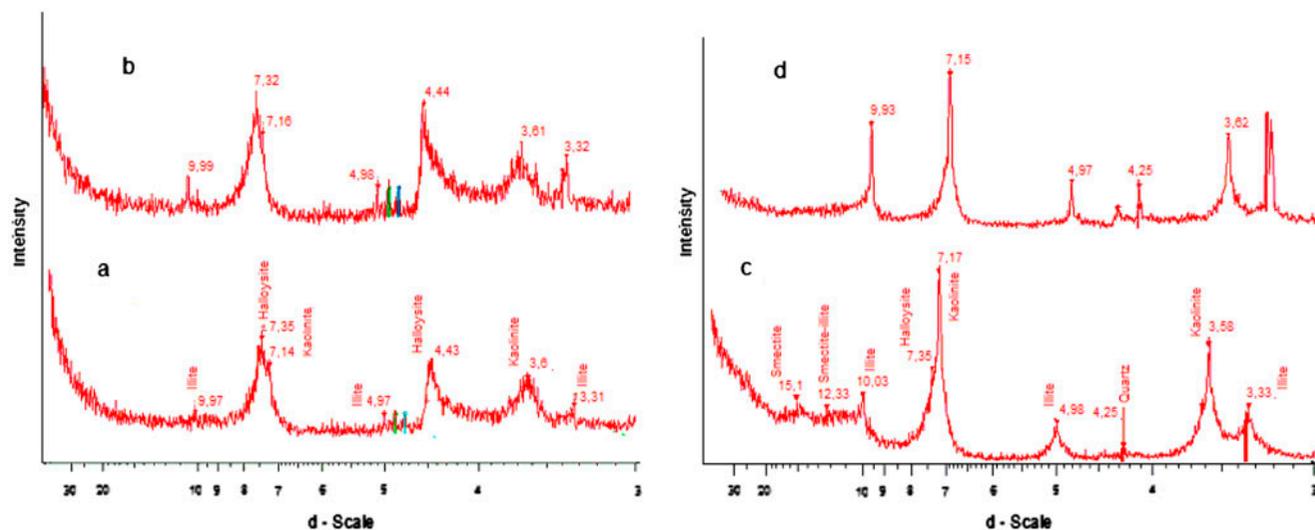


Fig. 1. XRD analysis results for the natural and activated kaolins. ((a) and (c)): Natural DD3 and KT2; ((b) and (d)): activated DD3 and KT2.

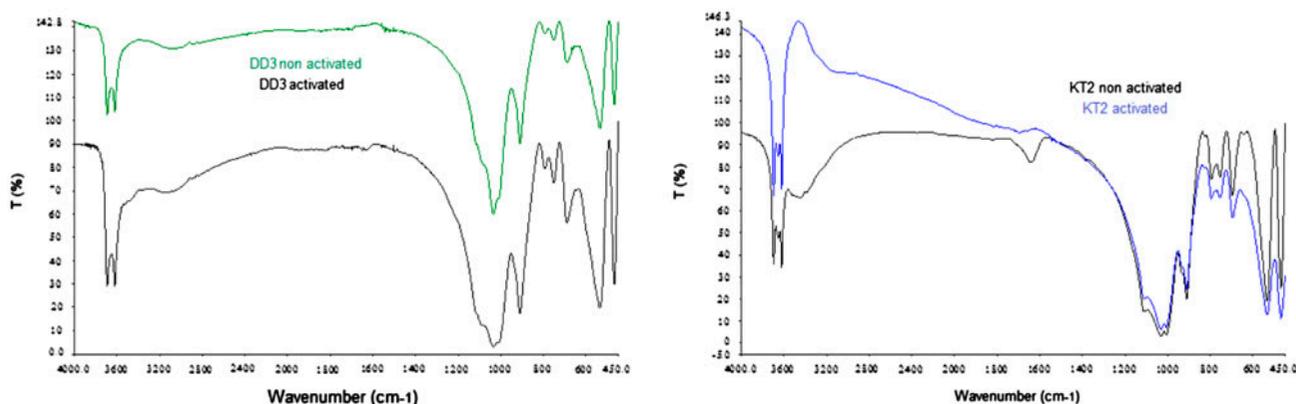


Fig. 2. Infrared spectra of natural and activated kaolins DD3 and KT2.

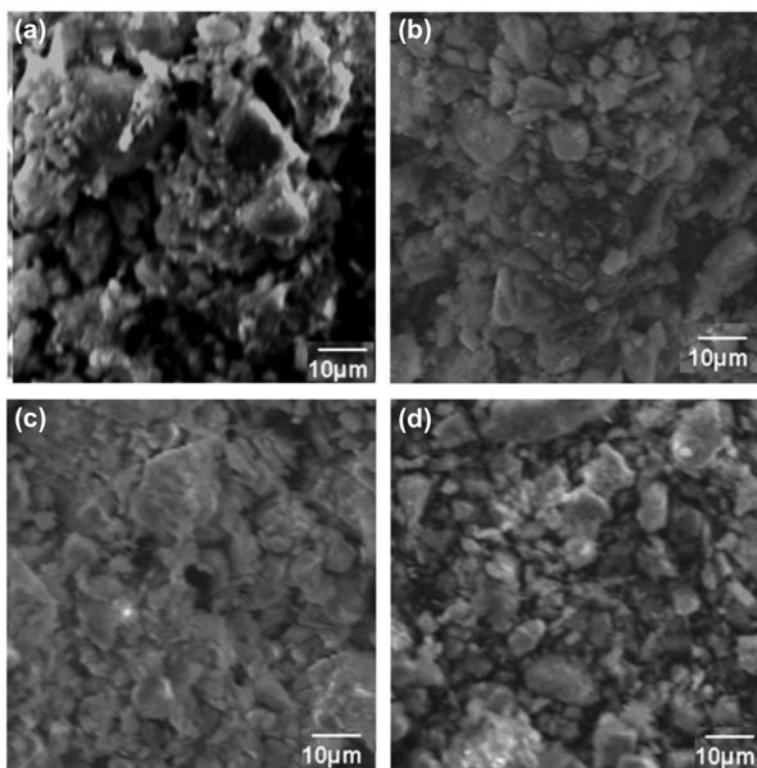


Fig. 3. SEM image of DD3 and KT2 kaolins. ((a) and (c)): Natural DD3 and KT2; ((b) and (d)): activated DD3 and KT2.

in Fig. 4. It is evident that all clays are efficient to adsorb dyes with different efficiencies and the removal of dyes was rapid and strong in the initial stages of contact time (2 min) followed by a slow increase until reaching equilibrium due to the abundant availability of active sites on the clay surface, and with the gradual occupancy of these sites, the sorption becomes less efficient. The shape of the

curves for DD3, KT2, and Bentonite clays are similar. This indicates a monolayer formation of the dye on the external surface [14]. The adsorption of the activated DD3 and KT2 is faster than that of activated Bentonite for three dyes. Moreover, the maximum removal percentage of three dyes adsorbed ($P\%$) is higher for the activated DD3 (98%) and for the activated KT2 (97%) than for activated Bentonite (82%).

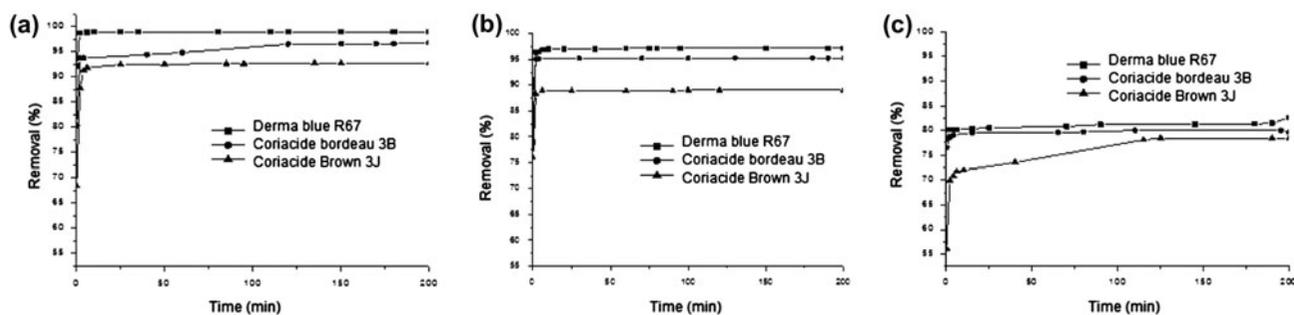


Fig. 4. Effect of contact time on the removal of three anionic dyes on activated DD3 (a), KT2 (b), and Bentonite (c).

To reach equilibrium for anionic dye as Blue Derma R67, it takes 10, 25, and 80 min for activated DD3, KT2, and Bentonite, respectively. At the equilibrium, the activated DD3, KT2, and Bentonite fixes more Blue Derma R67 than the Coriacide Brown 3J and Coriacide Bordeaux 3B. Similar results have been obtained on a textile dyes adsorbed on natural and activated Bentonite [10].

3.2.2. Effect of clay nature

Fig. 5 shows the effect of clay nature on the anionic adsorption dye at initial dye concentration of 20 mg/L at pH 4 for Derma Blue as function of contact time on 4 g of activated Bentonite, or DD3, or KT2. In order to characterize the adsorption capacity on kaolin of the anionic dye “Blue Derma R67” which was fixed more than Coriacide Bordeaux 3B and Brown 3J, we have compared with activated Bentonite. The removal of Derma Blue R67 was rapid in the initial stages of contact time (Fig. 5) and gradually decreased with lapse of time until equilibrium. The

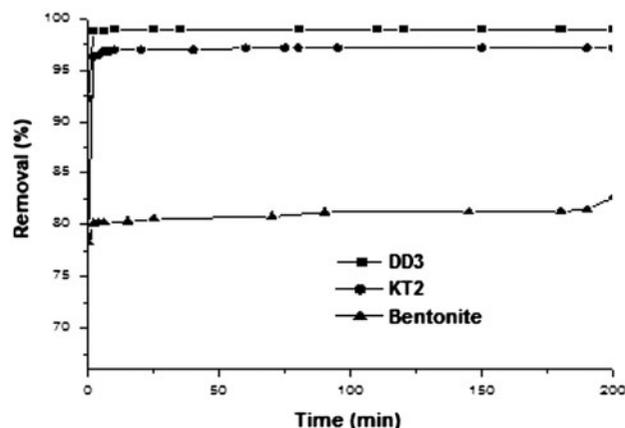


Fig. 5. Effect of clay nature on the removal of Derma Blue R67 on activated “DD3”, KT2, and Bentonite.

rapid adsorption observed during the first 2 min is probably due to the abundant availability of active sites on the kaolinite surface, and with the gradual occupancy of these sites, the sorption becomes less efficient. The time required to attain this state of equilibrium was termed as the equilibrium time and the amount of dye adsorbed at the equilibrium time reflected the maximum dye adsorption capacity of the adsorbent under these particular conditions [15]. The time necessary to reach this equilibrium is about 10 min for DD3 with higher removal percentage (98%). However, it appears from Fig. 5, the rapid adsorption of Derma Blue R67 on KT2 and Bentonite clays was observed during the first 4 min and this is followed by a strong increase in adsorption after 25 min for activated KT2 with higher removal percentage (97%) than that of Bentonite (80%). Thus, the main process involved in anionic Derma Blue dye adsorption on activated DD3 and KT2 kaolins may be the attraction on the broken edges of clay particles, where charges become positive at acidic pH. That is why acidic pH conditions were found to enhance the dye removal. At low pH of the system (dye + kaolin), knowing that the pH has a relatively high value for kaolinite (2–4.6) [16], there was a combined effect on both protonated clay surface and anionic dye molecules which favored the adsorption of the dye. However, the solution pH was always higher than 4, but slightly acid (5.5–6) for experiments with DD3 and KT2. That means that protonation of both clays particle edges contributed only partly to the adsorption of dye. The stronger dye-adsorbent interactions on surface adsorption sites after acid activation must also be involved in tanning dye retention on DD3 and KT2 kaolins, more particularly at low pHs. This kind of interaction must develop in different ways for Bentonite and kaolin minerals, because of their different structure and characteristics of the planar faces. This can explain the anionic dye adsorption capacity of DD3 and KT2 kaolins at acidic conditions.

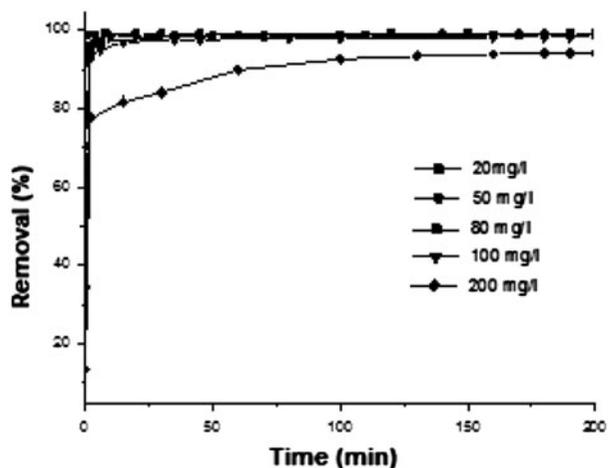


Fig. 6. The effect of initial dye concentration on the removal of Blue Derma on activated DD3.

3.2.3. Effect of initial dye concentration

The amount of dyes adsorbed, removal percentage ($P\%$), increases with time for all initial concentration at pH 4 for Derma Blue as function of contact time on 4 g of activated clay. When the equilibrium conditions are reached, the adsorbate molecules in the solutions are in a state of dynamic equilibrium with the molecules adsorbed by the adsorbent. It appears from Fig. 6 that the removal of dye was dependent on the concentration of the dye. The adsorption capacity increased with increasing initial dye concentration and the process was faster at low concentrations (20 mg/L) than at high concentration (200 mg/L), because the adsorption sites took up the available dye more quickly. However, at higher concentrations, dye needed to diffuse to the sorbent surface by intraparticle diffusion. Also, the steric repulsion between the solute molecules could slow down the adsorption process. The high adsorption indicates that the low initial

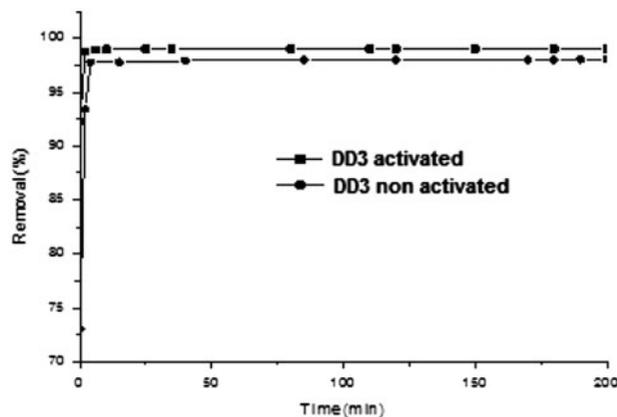


Fig. 7. The effect of acid activation on the removal of Blue Derma on DD3.

concentration provided a powerful driving force to overcome the mass transfer resistance between the aqueous and solid phases [17]. On the other hand, the shapes of the curves are similar and approximately independent on the initial dye concentration (Fig. 6). This indicates a monolayer formation of the dye on the external surface [14].

3.2.4. Effect of acid activation

The adsorption rate of Derma Blue R67 on the activated acid and nonactivated DD3 kaolin was investigated at 20°C and pH 4 as a function of time (Fig. 7). The removal percentage of Derma Blue on the kaolinite surface increased with kaolinite treatment. The fact that the adsorption of tanning dye increase with activated DD3, may be due to transforming of SOH groups to SOH_2^+ groups on kaolinite surface according to the following reaction [18]. On the other hand, the acid activation increases the number of adsorption sites in the specific surface area (Table 2), which

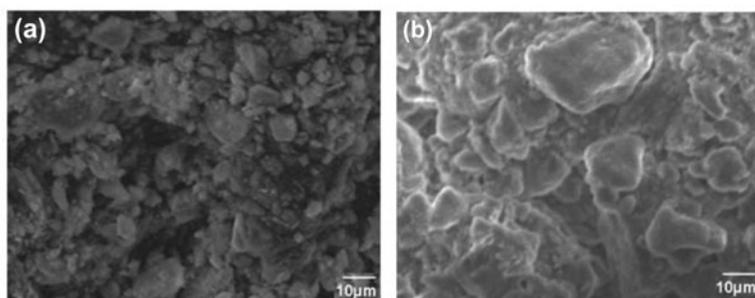


Fig. 8. SEM image of DD3 activated kaolin. (a): DD3 before adsorption of Blue Derma dye and (b): DD3 after adsorption of Blue Derma dye.

facilities the penetration of dye molecules and their accessibility to active sites in the porous structure of the DD3 and is reflected in a higher retention of anionic dye on the kaolin surface.



3.2.5. Structure of kaolin after adsorption

The results of electron microscopy (Fig. 8) before and after adsorption dye on activated DD3 showed that the surface morphology of kaolin before adsorption is different from that after adsorption (Fig. 8(a) and (b)). Also the micrographs presented in Fig. 8(b) show clearly the dye-loaded clay coated by dye molecules over the whole surface at natural pH conditions. The dye molecules seem to have formed a void-free film masking the relief of particles and porosity of the aggregates. It seemed that the dye molecules completely filled the spaces between aggregates showing the adherence surface of the adsorbate. On the contrary, the clay before adsorption exhibits well distinguishable particles and a porous structure (Fig. 8(a)). These observations suggested adsorption on external surfaces of particles, thus masking the porosity between particles in aggregates.

4. Conclusion

Algerian kaolins, DD3 from Djebel Debagh (Guelma), and KT2 from Tamazert (El Milia region), activated by acid treatment can be employed as an effective and promising low-cost alternative adsorbents for the removal of anionic dyes from tannery wastewater. The adsorption of Derma Blue R67, Coriacide Brown 3J, and Coriacide Bordeaux 3B was highly dependent on the initial dye concentration, acid activation, and clay nature. A comparative study of adsorption evidences the high adsorption capacity of the three tanning dyes on the activated DD3 and KT2 than activated Bentonite. An increase in the initial dye concentration enhances the interaction between tanning dyes and kaolins "DD3 and KT2", resulting in greater and fast adsorption capacity with the equilibrium attained after 20–60 min for anionic dyes by comparison with activated Bentonite, whose adsorption capacity is low for all the three anionic dyes and the time to reach equilibrium was 80–140 min. The results showed that the adsorption anionic dyes on activated DD3 and KT2 could be explained by the main efficient adsorbing sites on adsorbent surface for anionic dye molecules. Furthermore, the experimental conditions (acidic medium, activated adsorbent, and

low temperature) of kinetics adsorption study were found to enhance dye removal with great adsorption efficiency. Compared with standard Bentonite clay, activated DD3 and KT2 kaolins have a good and high potential for adsorption removal of anionic dyes from aqueous solution. Therefore, it may be promising low-cost alternative adsorbents for removing anionic reactive dyes from dye wastewater.

References

- [1] M. Maes, Les résidus industriels, traitement valorisation et législation (Industrial waste, treatment valorization and legislation), Entreprise Moderne d'Édition Technique et Documentation (Modern company of technical publishing and documentation), Paris, 1994.
- [2] K.P. Singh, D. Mohan, S. Sinha, G.S. Tondon, D. Gosh, Color removal from wastewater using low-cost activated carbon derived from agricultural waste material, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 1965–1976.
- [3] T. Akar, T.A. Demir, I. Kiran, A. Ozcan, A.S. Ozcan, S. Tunali, Biosorption potential of *Neurospora crassa* cells for decolorization of Acid Red 57 (AR57) dye, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81 (2006) 1100–1106.
- [4] S.P. Dubey, K. Gopal, J.L. Bersillon, Utility of adsorbents in the purification of drinking water: A review of characterization, efficiency and safety evaluation of various adsorbents, *J. Environ. Biol.* 30 (2009) 327–332.
- [5] V.K. Gupta, N. Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal—A review, *J. Environ. Manage.* 90 (2009) 2313–2342.
- [6] P. Liu, L. Zhang, Adsorption of dyes from aqueous solutions or suspensions with clay nano-adsorbents, *Sep. Purif. Technol.* 58 (2007) 32–39.
- [7] P. Turan, M. Doğan, M. Alkan, Uptake of trivalent chromium ions from aqueous solutions using kaolinite, *J. Hazard. Mater.* 148 (2007) 56–63.
- [8] M. Alkan, Ö. Demirbaş, M. Doğan, Electrokinetic properties of kaolinite in mono- and multivalent electrolyte solutions, *Microporous Mesoporous Mater.* 83 (2005) 51–59.
- [9] K.G. Papke, Halloysite deposits in the Terraced Hills, Washoe County, Nevada: Clays, *Clays Clay Miner.* 19 (1971) 71–74.
- [10] B. Benguella, A. Yacouta-Nour, Adsorption of Bezanyl Red and Nylomine Green from aqueous solutions by natural and acid-activated bentonite, *Desalination* 235 (2009) 276–292.
- [11] M. Majdan, S. Pikus, Z. Rzączyńska, M. Iwan, O. Maryuk, R. Kwiatkowski, H. Skrzypek, Characteristics of chabazite modified by hexadecyltrimethylammonium bromide and of its affinity toward chromates, *J. Mol. Struct.* 791 (2006) 53–60.
- [12] N. Güngör, S. Karaoglan, Interactions of polyacrylamide polymer with bentonite in aqueous systems, *Mater. Lett.* 48 (2001) 168–175.
- [13] A. Salem, L. Karimi, Physico-chemical variation in bentonite by sulfuric acid activation, *Korean J. Chem. Eng.* 26(4) (2009) 980–984.
- [14] M.A. Al-Ghouti, M. Khraisheh, S.J. Allen, M.N. Ahmad, The removal of dyes from textile wastewater: A study of the physical characteristics and adsorption

- mechanisms of diatomaceous earth, *J. Environ. Manage.* 69 (2003) 229–238.
- [15] B.H. Hameed, Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 204–212.
- [16] B.K. Schroth, G. Sposito, Surface charge properties of kaolinite, *Clays Clay Miner.* 45 (1997) 85–91.
- [17] W.-T. Tsai, H.-C. Hsu, T.-Y. Su, K.-Y. Lin, C.-M. Lin, T.-H. Dai, The adsorption of cationic dye from aqueous solution onto acid-activated andesite, *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 1056–1062.
- [18] M. Alkan, B. Kalay, M. Doğan, Ö. Demirbaş, Removal of copper ions from aqueous solutions by kaolinite and batch design, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 867–876.

Publications

1. “Efficient Anionic Dyes Adsorption on Activated Algerian Clays”.

S.Zen, F.Z.EL Berrichi, A. Maoui, Systems, Storage and Harvesting:Progress in Exergy, Energy, and the Environment/Springer’s Book (ED) 2013.

2. “Adsorption of tanneryanionicdyes by modified kaolin fromaqueous solution”.

S.Zen, F.Z.EL Berrichi, desalination and water treatment, page 1-9 (2014).
DOI:10.1080/19443994.2014.981218

Proceedings édités

1. Adsorption kinetics of anionic dyes from aqueous solutions on activated Algerian kaolin “DD3” and bentonite.

F.Z.EL Berrichi, **S. Zen**, H. Bourara, H. Zeghache, A.Maoui.

Proceeding of the Fourth International Renewable Energy Congress (IREC 2012): 20-22 décembre 2012, Sousse (Tunisie).

2. Efficient anionic dyes adsorption on activated Algerian clays.

S.Zen, F.Z.EL Berrichi, A.Maoui

Proceeding of the Sixth International Exergy, Energy and Environnement Symposium (IEEES 6): 1-4 juillet 2013, Rize (Turquie).

3. Removal of Anionic Dyes from Aqueous Solutions using Local Activated Kaolins as Adsorbers.

S.Zen, F.Z.EL Berrichi

Proceedings of the International Conference on Power Systems, Energy, Environment (PSEE 2014): 22-24 Février 2014, Suisse.

4. Adsorption kinetics of anionic dyes on activated clays of the East of Algeria.

F.Z.EL Berrichi, **S.Zen**

Journal of Catalytic Materials and Environment (JCME). Avril 2014.

Communications Internationales et Nationales

Communications Internationales

1. The Fourth International Renewable Energy Congress (IREC 2012) du 20-22 Décembre 2012 à Sousse (Tunisie). Une communication orale : « Adsorption kinetics of anionic dyes from aqueous solutions on activated Algerian kaolin “DD3” and bentonite ».

2. Conférence Franco-Maghrébine sur les nanomatériaux du 2-5 Mai 2013 à Sousse (Tunisie). Communication par affiche « Elimination des colorants anioniques de tannerie par des argiles activées de l’Est Algérien ».

3. The sixth International Exergy, Energy and Environment Symposium (IEEES 6) du 1-4 Juillet 2013 à Rize (Turquie) par une communication orale : « Efficient anionic dyes adsorption on activated Algerian clays ».

4. The XI^{ème} Symposium International Environnement, Catalyse et Génie des Procédés (ECGP’11) du 26-28 Juin 2013 à Lille (France). Communication par affiche: “Adsorption kinetics of anionic dyes on activated clays of the East of Algeria ».

5. La 3^{ème} Conférence Internationale sur l’eau (C.I.Eau) du 18-20 Novembre 2013 à Alger (Algérie). Une présentation poster : « L’adsorption des colorants de tannerie anioniques par le kaolin modifié en solution aqueuse ».

6. Global Conference on environmental studies (CENVISU 2014) du 10-12 Avril 2014 à Rome (Italie). Une présentation orale « Removal of Anionic Dyes from Aqueous Solutions using Local Activated Kaolins as Adsorbents ».

7. International Conference on Applied Mineralogy and Advanced Materials (AMAM-2015) du 07-12 Juin 2014 à Castellaneta Marina, Taranto (Italie). Une présentation par affiche « Equilibrium and kinetic adsorption study of an anionic dye by activated clays ».

Communications nationales

1.6^{ème} journée thésards sur la chimie et ses applications, le 14 Juin 2012 Guelma. Une présentation orale : « Modification des argiles de la région Est d'Algérie par des surfactants et leurs applications dans l'adsorption ».

2.7^{ème} journée thésards sur la chimie et ses applications, le 05 Décembre 2013 Guelma. Une présentation orale : « Adsorption des colorants Anioniques par des argiles actives en solution aqueuse » .

3.1^{ère} journée de thésards du laboratoire de chimie physique, le 08 Décembre 2013 à Guelma. Une présentation orale : « L'adsorption des colorants anioniques par les argiles traitées de l'Est Algérien ».

4. 1^{ère} Journée Nationale Simulation et Nanomatériaux, le 17 Décembre 2014 Guelma. Par affichage « Elimination de colorants anioniques Bleu Derma R67 par argile Kaolinite ».