

11/540/63
17.540-061

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur
Université de Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'étude
2^{ème} Année MASTER LMD



Spécialité : Chimie physique et analytique

Présenté par :

Bourara hana

Zeghache hadjer

**Etude de l'adsorption des colorants
anioniques de tannerie par des argiles de la
région "Est d'Algérie"**

Sous la Direction de :

M^m : Maoui.F

Juin 2012

"Supprimez les laboratoires, les sciences physiques deviendront l'image de la stérilité et de la mort. Elles ne seront plus que des sciences d'enseignement limitées et impuissantes, et non des Sciences de progrès et d'avenir. Rendez leur les laboratoires et avec eux réapparaîtra la vie, sa fécondité et sa puissance"

Louis Pasteur (1868)

REMERCEMENTS

À Dieu source de toute connaissance

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie organique, de matériaux et analyses physico-chimique de l'Université 08 MAI 45 Guelma.

Notre profond gratitude va en premier lieu à notre encadreur M^{me} : MAOUI .F.Z qui a accepté de nous encadrer et pour son soutien tout au long de la préparation de ce mémoire, pour son écoute et ses conseils pertinents et surtout pour la confiance qu'elle nous a toujours témoigné.

Nous sommes très sensibles à l'honneur que nous fait Monsieur le président d'accepter de présider le jury.

Nous sommes très reconnaissants aux messieurs et mesdames de nous avoir honorés de leur présence en acceptant d'être rapporteurs de ce travail et de le juger.

Nous remercierons vivement Monsieur MAOUI AMAR, du laboratoire de Génie civil et hydraulique de l'université de Guelma pour la réalisation des analyses de l'UV-Visible, qu'il trouve ici l'expression de notre profond respect.

Nous remercierons également Melle NIGRI SORJA, du laboratoire d'analyse industrielle et de génie des matériaux pour la caractérisation en Infra-Rouge ainsi ses conseils et son aide.

Nous adressons nos remerciements à tout le personnel de l'entreprise de la céramique « ETER » de Guelma, pour la fourniture des argiles. Que Melle Redjimi particulièrement trouvent notre reconnaissance pour sa précieuse aide.

Nous remercîment très sincèrement à tout le personnel de l'entreprise de tannerie de Jijel "TAJ". Que Mr BEHBOUH responsable technique et aussi Mr BOUBANDIR ALI

responsable du magasin du produit chimique pour les nombreux échantillons de colorants et des rejets qu'ils nous ont offerts et l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Nos vifs remerciements vont également à SIFEM et Mr TAHER ; ingénieurs des laboratoires de Guelma pour leur aide et leur constante disponibilité.

Nous tenons à remercier tous ceux qui ont contribués de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Nous remercions aussi tous les enseignants sans exception qui nous ont suivis pendant cinq ans.

Nous tenons enfin à exprimer toute notre gratitude à nos FAMILLES dont le soutien a été essentiel tout au long de nos études, et tout particulièrement au cours de ce travail. A Nos AMIES pour leur aide et leurs encouragements de tous jours.

TABLE DE MATIÈRE

TABLE DE MATIÈRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE	2
Chapitre I: GÉNÉRALITÉS	
Partie 1. Les argiles : propriétés et structures	
I.1. Introduction.....	5
I.2. Minéralogie des argiles.....	5
I.2.1. Structure des phyllosilicates	5
I.2.2. Classification des argiles	7
I.2.3. Les différentes familles de minéraux argileux	9
A. Les kaolins	9
A.1. La kaolinite.....	9
A.2. Structure et composition chimique	9
A.3. Morphologie	11
A.4. Les minéraux associés à la kaolinite.....	11
A.5. Le kaolin de Djebel Debagh.....	12
A.6. Le kaolin Tamazert.....	12
B. L'halloysite	13
C. Smectite.....	13
C. 1.Les bentonites	14
D. Illite.....	16
I.3. Propriétés physicochimiques des argiles	16
I.3.1. Capacité d'échange cationique (CEC)	17

I.3.2. Propriétés colloïdales.....	18
II.3.3. Gonflement	18
I.4. Adsorption	19
I.4.1. Les types d'adsorption	19
A. Adsorption physique (ou physisorption).....	19
B. Adsorption chimique (ou chimisorption).....	19
I.4.2. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	20
A. Dimension des pores	20
B. Nature de l'adsorbant	20
C. Influence de l'adsorbat	20
D. Influence de la température	20
I.4.3. Capacité d'adsorption.....	20
I.4.4. Cinétique d'adsorption	21
I.4.5. Isothermes d'adsorption	22
A. Classification des isothermes	22
B. Modèles des isothermes.....	23
I.4.6. Description de l'adsorption des surfaces d'argile.....	25
A. Interactions entre ions et surfaces chargées des argiles	25
B. Théorie des échangeurs d'ions.....	27
Partie II : les colorants	
I.1. Introduction	28
I.2. Classification des colorants	28
I.2.1 Colorants utilisés dans le textile	28
A. Classification chimique	28

B. Classification tinctoriale	30
I.3. Problèmes environnementaux issus de l'industrie textile	32
I.4. Elimination des colorants textiles par les argiles.....	32
CONCLUSION	34
BIBLIOGRAPHIE	35

Chapitre II: PARTIE EXPÉRIMENTALE

II.1. Introduction.....	38
II.2 Méthodes de caractérisation des argiles.....	38
II.2.1. Spectroscopie infrarouge.....	38
II.2.2 Spectrophotométrie d'absorption Ultra -Violet (UV -Visible).....	39
II.2.3. Analyse granulométrique.....	41
II.2.4. Taux d'humidité.....	42
II.2.5. Indice de gonflement(IG).....	42
II.2.6. Colloïdalité.....	42
II.2.7. Détermination de la perte au feu (PAF).....	43
II.2.8 Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC).....	43
II.3. Modification des argiles	44
II.3.1. Présentation des argiles étudiées.....	44
II.3.1.1. Argile de Djebel Debagh (DD3).....	44
II.3.1.2. Argile de Tamazert (AT).....	45
II.3.1.3. Argile de Maghnia (Bentonite).....	45
II.3.1.4. Argile d'importation (CAPBC).....	45
II.3.2. Activation acide.....	45
II.3.2.1. Mode opératoire.....	46
II.3.2.2.Mécanisme d'activation acide.....	47

II.3.2.3. Effets des paramètres d'activation sur les propriétés physicochimiques des argiles activées.....	47
a Effet de la concentration de l'acide.....	47
b Effet de la durée d'attaque.....	47
c Effet de la température d'activation.....	48
II.4. Application des argiles activées à l'adsorption des colorants.....	48
II.4.1. Colorants	48
II.4.2. Cinétique d'adsorption.....	50
II.5. Application de l'adsorption sur des effluents teinturiers par l'argile de Djebel Debagh « DD3 ».....	51
II.5.1. Analyses effectuées sur l'effluent teinturier avant et après traitement par l'argile.....	51
II.5.1.1. Odeur	51
II.5.1.2. Demande chimique en oxygène (DCO).....	51
II.5.1.3. Turbidité.....	52
II.5.1.4. Conductivité.....	52
II.5.2. Cinétique d'adsorption.....	52
II.5.2.1 Mode opératoire.....	52
BIBLIOGRAPHIE	55

Chapitre III: RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Introduction.....	58
III.2. Méthodes de caractérisation des argiles avant et après activation.....	58
III.2.1. Composition chimique des argiles brutes.....	58
III.2.2. Etude des argiles avant et après activation par spectroscopie Infra-Rouge	60

III.2.3 Analyses physico-chimiques des argiles avant et après activation.....	64
III.2.3.1 Analyse granulométrique	64
III.2.3.2 Taux d'humidité.....	67
III.2.3.3 Indice de gonflement.....	67
III.2.3.4 Colloïdalité.....	68
III.2.3.5 Détermination de la perte au feu.....	69
III.2.3.6 Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC).....	69
III.3. Adsorption des colorants de tannerie sur les argiles activées.....	70
III.3.1. Détermination des propriétés spectrophotométriques UV-visible des colorants.....	71
III.3.1.1. Détermination des λ_{\max}	71
III.3.1.2. Traçage des courbes d'étalonnage.....	73
III.3.2. Cinétique d'adsorption des colorants sur les différentes argiles activées.....	75
III.3.2.1. L'influence de la quantité d'argile sur la cinétique d'adsorption des colorants.....	81
III.3.2.2. L'influence de la nature d'argile sur la cinétique d'adsorption du colorant Bleu Derma.....	82
III.4. Application de l'adsorption sur des rejets résiduels de l'industrie de tannerie.....	83
III.4.1. Traçage de la courbe d'étalonnage.....	84
III.4.2 Cinétiques d'adsorption des rejets colorés par l'argile de Djabel Debagh « DD3 ».....	86
BIBLIOGRAPHIE	89
CONCLUSION GÉNÉRALE	91

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société.

L'augmentation des activités industrielles représente une source de pollution très importante et contribue d'une façon certaine à la détérioration de l'environnement et de la santé publique. Ces activités, génératrices de pollution, couvrent les domaines suivants : l'agro-alimentation, l'extraction et la transformation du phosphate, la transformation du papier, les matériaux de construction, la production d'énergie et le textile.

Les rejets de l'industrie de tannerie constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine et l'environnement, en particulier les différents colorants qui sont utilisés en excès pour améliorer la teinture. De ce fait, les eaux de rejets 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.

Dans ce but plusieurs procédés de traitement utilisant les matériaux naturels tels que les argiles, en raison de leur taille nanométrique et leur structure en feuillets qui offre une grande surface spécifique vis-à-vis de l'adsorption et leur confère un rôle crucial dans la rétention d'un grand nombre de polluants d'origine naturelle ou anthropique.

C'est dans ce contexte que nous nous sommes proposés de tester quelques argiles disponibles en grande quantité dans notre pays du fait de son exploitation facile et peu coûteuse.

Le présent travail a pour but de :

- ✓ Valoriser les argiles de l'Est Algérien; l'argile Tamazert d'El milia (Jijel), l'argile de Djebel Debagh (Guelma) et les comparer à la Bentonite de Maghnia et une argile importée d'Italie le CAPBC.
- ✓ Modification de la structure des argiles par activation acide afin d'améliorer leur structure pour une application dans l'élimination des colorants acides anioniques : le

Bordeau Coriacide 3B, le Bleu Derma R67, le Brun Coriacide 3J qui sont souvent rencontrés dans les effluents teinturiers.

- ✓ Application de l'argile de Djebel Debagh « DD3 » pour l'élimination des colorants des rejets résiduels à l'échelle industrielle.

Ces objectifs sont d'intérêt général et orientent notre recherche à :

- 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.
- La protection des milieux naturels et l'amélioration de la qualité des eaux.

Dans ce contexte, le travail intitulé «*Etude de l'adsorption des colorants teinturiers par des argiles préparées et traitées de la région de l'Est d'Algérie*», est divisé en trois grands chapitres :

Chapitre I : s'articule sur une étude bibliographique qui contient deux parties :

- ✓ La première partie est consacrée à la description générale de la structure et des propriétés de surface des argiles.
- ✓ La seconde partie présente des notions générales relatives à la structure des Colorants utilisés dans le textile et les problèmes environnementaux issus de l'industrie textile.

Chapitre II : nous abordons la partie expérimentale qui est consacrée à la présentation des méthodes utilisées dans la caractérisation physico-chimique des argiles sélectionnées pour cette étude : l'argile de Djebel Debagh « DD3 », l'argile Tamazert « AT », la Bentonite de Maghnia et le CAPBC, avec en dernier l'étude des expériences d'adsorption.

Chapitre III : La troisième grande partie est consacrée à la discussion des différents résultats obtenus lors de la caractérisation des argiles et l'application de ces dernières dans l'adsorption des colorants anioniques utilisés dans l'industrie de tannerie. En dernier nous appliquons l'adsorption de « DD3 » sur un effluent total d'une tannerie de Jijel.

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.

CHAPITRE I:

GÉNÉRALITÉS

Partie I. Les argiles : propriétés et structures

I.1. Introduction

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique.

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2\mu\text{m}$) qui représentent les individus cristallins (phase minérale pure), appelés minéraux argileux responsables de ses propriétés tel que le gonflement, la plasticité, et les propriétés d'adsorption ^[1].

Mais dans les sols, ces particules élémentaires sont en général liées entre elles par des ciments de nature très diverse (carbonates, composés organiques, composés minéraux amorphes ou oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium, quartz, feldspaths), au sein d'agrégats de tailles beaucoup plus grandes ^[2].

I.2. Minéralogie des argiles

I.2.1. Structure des phyllosilicates

Les minéraux argileux sont des aluminosilicates en feuillets (phyllosilicates) plus ou moins hydratés sous forme des particules finement divisées dont la taille est de l'ordre du micromètre. Dans les interfaces et surfaces continentales, ils se forment à partir de l'altération physico-chimique d'une roche et sont, par exemple, un des constituants majeurs des sols évolués. Le type d'argile produit dépend directement de la nature de la roche mère, du climat et de la topographie du milieu ^[3]. Ces phyllosilicates sont composés d'une succession de feuillets composés eux-mêmes d'un empilement de couches tétraédriques (T) principalement siliceuses, de couches octaédriques (O) principalement alumineuses et d'un espace interfoliaire, interface entre deux feuillets.

- **Le tétraèdre :** est le module de base des minéraux silicatés (silicates). Il est formé par un atome de silicium (Si^{4+}) tétravalent entouré de quatre atomes d'oxygène (O^{2-}). L'équilibre électrique est atteint par la compensation des charges positives de l'atome de silicium avec les charges négatives des atomes d'oxygène. Ces atomes d'oxygène sont également liés aux autres tétraèdres voisins et aux couches octaédriques voisines (**Figure I.1**). Une substitution du silicium par un atome d'aluminium (Al^{3+}) et plus rarement de fer (Fe^{3+}) crée un déficit de charge et un déséquilibre électrique au niveau de la couche tétraédrique (T).

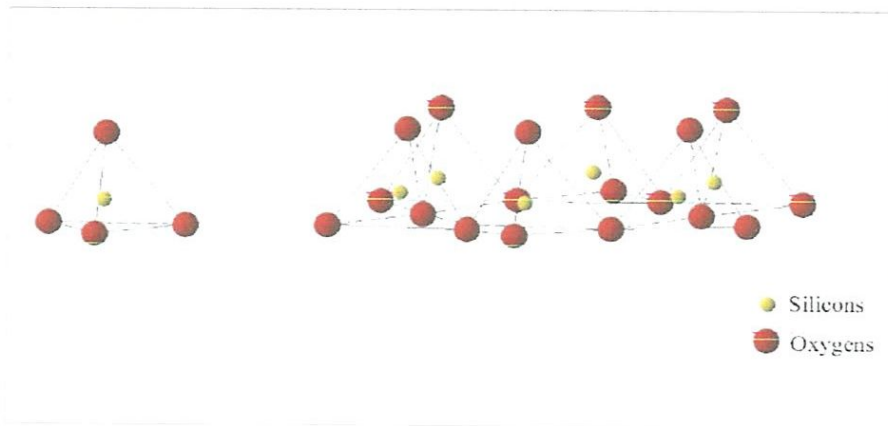


Figure I.1: Eléments structuraux : les tétraèdres ^[4].

- **L'octaèdre** : est un module constitué d'un atome central, Al^{3+} ou Mg^{2+} ou Fe^{3+} ou Fe^{2+} , entouré de 6 groupements hydroxyles (OH). Un déficit de charge est aussi présent suite aux substitutions des atomes centraux trivalents (Al^{3+} et Fe^{3+}) par des atomes centraux divalents (Mg^{2+} et Fe^{2+}) à l'intérieur de la couche octaédrique (O) (**Figure I.2**). Ce déficit de charge permet de distinguer les minéraux dioctaédriques (majorité de deux cations trivalents par maille élémentaire) des minéraux trioctaédriques (majorité de trois cations divalents par maille élémentaire). Plus rarement, des atomes de Ti, Ni, Cr, Mn, Zn peuvent aussi jouer le rôle d'atome central. La couche tétraédrique et la couche octaédrique sont liées par la mise en commun d'atomes d'oxygène.

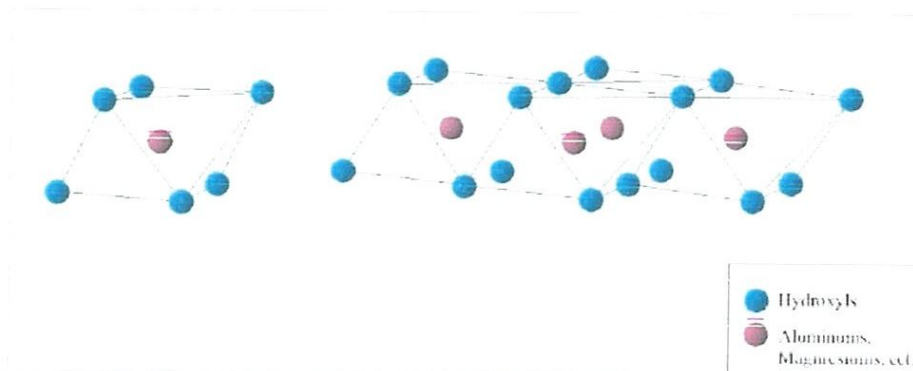


Figure I.2 : Eléments structuraux : les octaèdres ^[4].

I.2.2. Classification des argiles

Les minéraux argileux qui ont une composition chimique d'une extrême variété peuvent être classés à partir de 3 critères (**Tableau I.1 et I.2**) :

- la valeur de la charge interfoliaire x par demi maille $[O_{10}(OH)_2]$. Elle est égale au bilan des substitutions isomorphiques dans le feuillet (remplacement de cations de charge différente créant un défaut ou un excès de charge dans le feuillet) ;
- La subdivision di et trioctaédrique ;
- L'origine de la charge négative en excès (couche T et / ou O).

L'espace interfoliaire contient les cations monovalents (K^+ , Na^+) ou divalents (Ca^{2+} , Mg^{2+}) permettant d'équilibrer le déficit général de la structure tétraèdre/octaèdre (TO ou 1:1), tétraèdre/octaèdre/tétraèdre (TOT ou 2:1) ou tétraèdre/octaèdre/tétraèdre/octaèdre (TOTO ou 2:1:1). Sa taille varie suivant le type de cations intégrés ainsi que la quantité de molécule d'eau présente.

▼ Les espèces de minéraux argileux

Selon la nature et donc l'épaisseur de l'interfeuillet on distingue les principales espèces de minéraux argileux suivants le tableau I.1: ^[5]

- 1:1 (ou T-O) sans interfeuillet, l'équidistance réticulaire est alors de 7.1Å : exemple la kaolinite. Avec de l'eau comme interfeuillet, l'équidistance réticulaire est de 10.1 Å : c'est le cas de l'halloysite.
- 2:1(T-O-T) sans interfeuillet, l'équidistance réticulaire varie de 9.2 à 9.3 Å : exemple de la pyrophyllite. Avec un interfeuillet constitué de cations; l'équidistance de base est de 10Å: exemple de micas. Avec des cations alcalins ou alcalino-terreux fortement solvatés dans l'interfeuillet, l'équidistance réticulaire varie de 14 à 15 Å : c'est le cas des vermiculites et des smectites.
- 2:1:1 (ou T-O-T-O) avec un interfeuillet constitué d'octaèdres de type brucite, l'équidistance réticulaire est de 14.2 Å : exemple des chlorites.

Tableau I.1 : Classification des phyllosilicates ^[3,6].

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
2 : 1	Talc	Pyrophyllite	Pyrophyllite	$Al_2Si_2O_{10}(OH)_2$	Di
		Talc	Talc	$Mg_3Si_2O_{10}(OH)_2$	Tri
	Smectite	Smectite dioctaédrique	Montmorillonite	$(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$	Di
		Smectites 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 dioctaédriques	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 dioctaédriques	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.2 : Classification des phyllosilicates en fonction de la charge z du feuillet ^[6].

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
	$Z \cong 2$	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

1.2.3. Les différentes familles de minéraux argileux

A. Les kaolins

Le kaolin est une matière première blanche, douce et plastique fait partie de la famille des argiles avec les illites et les montmorillonites de structure d'hydrophillosilicates. Le kaolin provient de l'altération dans certaines conditions des feldspaths contenus dans les roches granitiques acides. Pour cela les kaolins ne se trouvent plus purs dans la nature mais le plus souvent on les trouve mélangés avec d'autres minéraux détritiques (quartz, micas, etc.)^[8, 9].

La phase principale constituant le kaolin est la kaolinite $2(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ ou l'halloysite $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}; n \geq 4)$.

A.1. La kaolinite ($\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$)

La kaolinite qui est le minéral majoritaire du kaolin, est aussi présente dans des environnements variés. En effet, le kaolin est susceptible de se former dans des conditions d'altération poussée comme les sols tropicaux ou milieux hydrothermaux^[10]. Il provient généralement de l'altération in-situ des feldspaths de roches granitiques.

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 reste vacants)^[10]. 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 feuilletts 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 (**Figure I.3 (a)**). Les faces basales sont donc de deux types, constituées, soit d'ions oxygène organisés en réseau hexagonal, soit d'OH en assemblage compact. La kaolinite présente un système cristallographique triclinique C1. Les paramètres cristallographiques de la maille sont les

suivants :

$$a=5,16 \text{ \AA}, b=8,95 \text{ \AA}, c=7,41 \text{ \AA}, \alpha=91,7^\circ, \beta=104,9^\circ \text{ et } \gamma=89,8^\circ.$$

Dans la kaolinite, l'ensemble des charges est réparti de telle sorte que le feuillet élémentaire est électriquement neutre. L'espace interfoliaire ne comprend donc pas de cation. Les particules constituant la kaolinite ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan d'oxygène d'un feuillet se trouve en face de groupements hydroxyle du feuillet voisin. À cause de sa structure finement cristallisée, il est difficile de savoir si les variations de composition sont dues à des substitutions ou à des impuretés, il semble cependant que les substitutions soient très limitées : traces de Fe^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Na^+ , K^+ et Ti^{2+} .

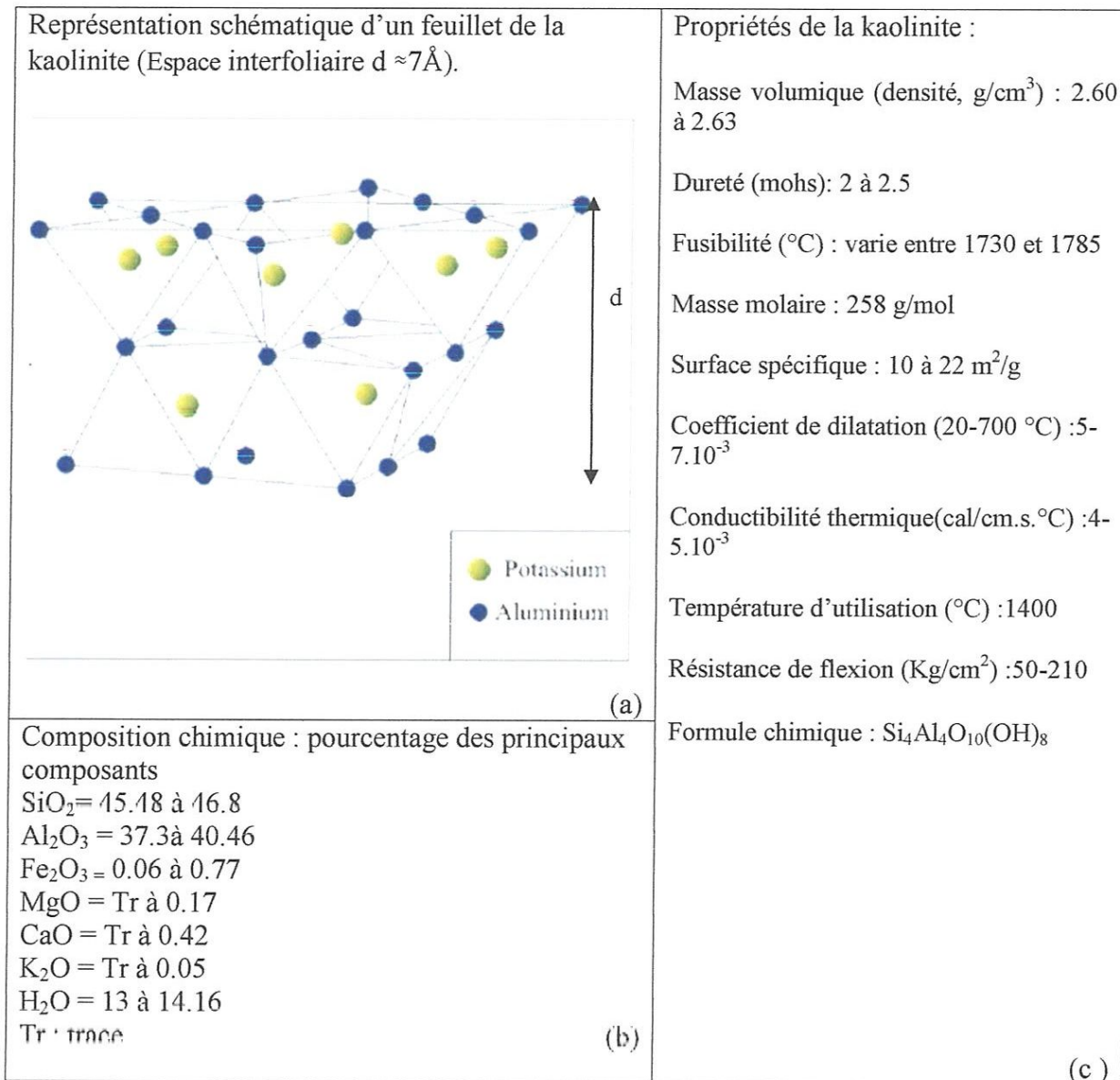


Figure I.3 : (a) : Modèle schématique de la couche kaolinite^[11]; (b) : Composition chimique de la kaolinite^[5]; (c) : Propriétés de la kaolinite^[5,12,13].

A.3. Morphologie

La morphologie des cristaux est généralement assez régulière. Ceux-ci se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales (**Figure I.4 (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.4(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 ^[9].

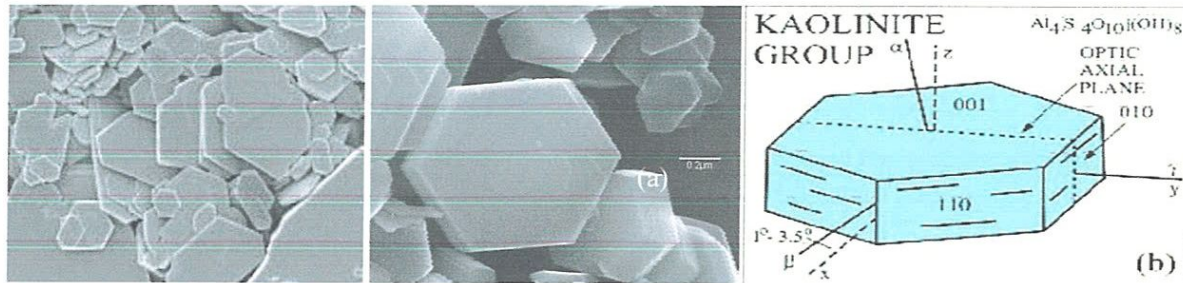


Figure I.4: (a) : Morphologie d'une kaolinite bien cristallisée (b) : Représentation d'une plaquette de kaolinite.

A.4. Les minéraux associés à la kaolinite

➤ Les minéraux du fer

Dans les matériaux argileux, le fer se rencontre essentiellement sous forme d'oxydes, d'oxyhydroxydes et/ou d'hydroxydes ^[6]. Ce sont la goethite ($\text{FeOOH}\alpha$), la lépidocrocite ($\text{FeOOH}\gamma$), l'hématite ($\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$), la maghémite ($\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$), la magnétite (Fe_3O_4). Lors du frittage des matériaux argileux, les différents composés du fer tendent à se transformer en hématite ou à se combiner partiellement avec les phases silico-alumineuses majoritaires.

➤ Le quartz

La silice se rencontre essentiellement sous forme de quartz dans les argiles kaoliniques ^[6]. Il modifie notamment la rhéologie des pâtes plastiques à base d'argiles. Au cours du frittage, le quartz peut réagir avec d'autres minéraux associés (feldspath, carbonate,...) mais cette réaction ne concerne souvent que les grains les plus fins. La transformation du quartz résiduel dont les grains sont plus gros, est favorisée par l'augmentation de la température. La transformation réversible quartz $\beta \leftrightarrow$ quartz α à 573°C s'accompagne d'une variation volumique qui peut être à l'origine d'un abaissement des propriétés mécaniques des matériaux frittés. Par contre, la transition cristobalite $\beta \rightarrow$ cristobalite α s'avère moins dommageable pour les produits frittés.

De nombreux travaux ont montré que le quartz grossier réagit peu au dessous de 1250°C . En outre, la morphologie particulière des grains de quartz, reconnaissables à leur

forme anguleuse, est conservée jusqu'à 1200°C.

A.5. Le kaolin de Djebel Debagh

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 trouvent, 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 et parfois des concentrations inférieures à 0,5% en poids [13, 14].

Le kaolin DD est classifié en 04 catégories ou nuances d'après leur qualité

(Tableau I.3).

Tableau I.3: Composition chimique de plusieurs échantillons de kaolin DD selon les catégories [13],

Categories	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
Kaolin DD 2 ^{ème} nuance	15,00	44,82	37,74	0,09		0,10	0,30				
	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	
Kaolin DD 3 ^{ème} nuance		43,32	35,14	0,16		0,01	0,8				0,19
	15,04	45,31	38,10	0,82		0,20	0,60				
	16,50	42,96	37,70	0,32	0,03	0,74	0,23	0,94		0,47	0,56
Kaolin DD 4 ^{ème} nuance		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).

A.6. Le kaolin Tamazert

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.

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 ^[13, 15].

B. L'halloysite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4 nH_2O; n \geq 4$)

C'est l'une des constituants de kaolins purs elle se présente en cristaux enroulés. Formants des tubes, elle renferme de l'eau supplémentaire appelée eau zéolitique sa formule chimique est $(Al_2Si_2O_5(OH)_4 nH_2O; n \geq 4)$ elle est connue par ses propriétés réfractaires (point de fusion 1730 - 1735°C), cependant elle est rarement présentée seule dans le kaolin mais le plus souvent s'accompagne de la kaolinite ^[8].

C. Smectites ($(OH)_4 Si_8 (Al_{3.34} Mg_{0.66}) O_{20} nH_2O$ (ou $Na_{0.66}$ au lieu de $Mg_{0.66}$)

Ces minéraux se trouvent uniquement sous forme de très petites particules. Leur structure a été établie d'abord par Hoffman, Endell et Wilm en 1933 ^[11], puis complétée par Marshall et Hendricks quelques années plus tard. Comme pour les micas, le feuillet est composé de deux couches tétraédriques en serrant une couche octaédrique, les tétraèdres pointent vers la couche octaédrique avec la quelle ils partagent un anion O^{2-} ^[12]. Le schéma et la formule théorique sont donnés dans la figure I.5. La structure réelle présente des défauts dans l'arrangement des ions dus à des distorsions du réseau et dans la distribution des charges en raison de l'existence de substitutions isomorphiques. Elles peuvent être présentées dans la couche tétraédrique et dans la couche octaédrique :

- couche tétraédrique ou Al^{3+} remplace Si^{4+} les substitutions par Al^{3+} sont limités en environ 15%.
- couche octaédrique ou Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} et Li^+ remplacent Al^{3+} correspond à des minéraux différents, par exemple, la saponite quand Mg^{2+} est le cation remplaçant, la nontronite quand c'est le cation Fe^{2+} .

La montmorillonite est la smectite la plus abondante ; elle possède des substitutions isomorphiques dans les deux types de couches mais celles localisées dans la couche octaédrique ne sont plus nombreuses ; Mg^{2+} est le cation dominant pour le remplacement de Al^{3+} .

Les substitutions isomorphiques entraînent des déformations dans le réseau mais leur conséquence la plus importante est l'application de déficits de charge électronique positive. Les compensations peuvent se faire entre les couches mais il persiste un déficit et qui confère

au feuillet une charge électrique négative qui est compensée par des cations compensateurs qui se placent sur les surfaces et en grande partie dans les espaces interfoliaires. Ces cations sont échangeables et jouent un grand rôle dans la rétention de l'eau par le minéral.

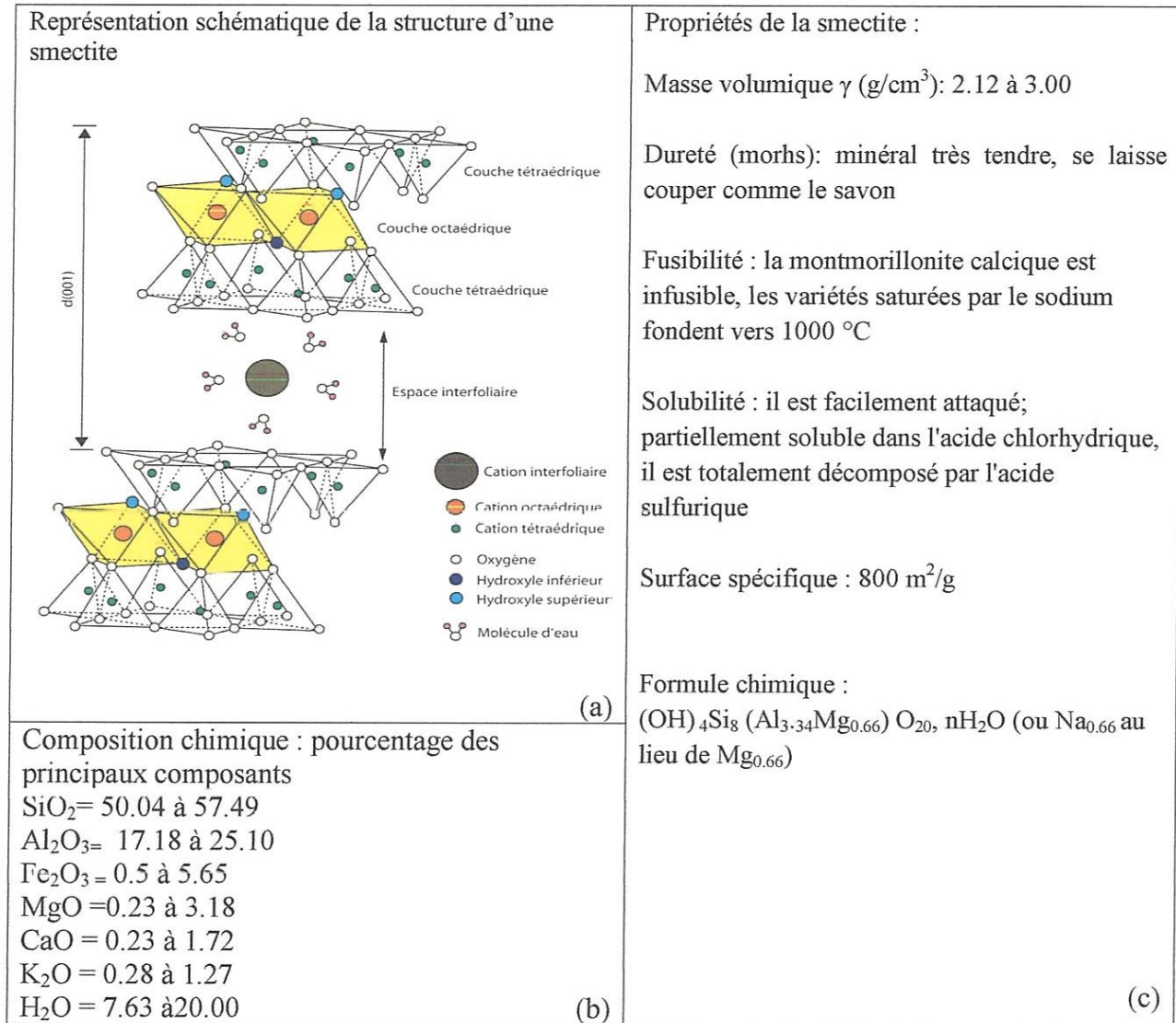


Figure I.5 : (a) Modèle structural d'une smectite ^[2]; (b) : Composition chimique d'une smectite ; (c) : Propriété d'une smectite ^[5].

C.1. Les bentonites

C.1.1. Origine de la bentonite

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riche en verre entraînant la néoformation 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 (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75% de montmorillonite ^[1].

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement. Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines telles que : épuration des eaux, décoloration des huiles et des graisses, comme charge dans l'industrie du papier, des savons, des détergents et dans l'industrie pétrolière.

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.

C.1.2. 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. Sa structure reste peu connue, c'est pourquoi diverses hypothèses sont admises, notamment celles d'Hoffmann, d'Edelmann ^[1].

C.1.3. Utilisations

Du fait de son exploitation peu coûteuse et de ses propriétés physico-chimiques intéressantes, la bentonite est utilisée dans beaucoup d'industries, essentiellement ^[16-18] :

- 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....

D. Illite ($K_{0.5}(Al_{0.5}Si_{3.5}O_{10})(OH)_2$)

L'illite est une autre composante importante des sols argileux, elle ayant une structure voisine de celle de la muscovite (**Figure I.6 (a)**). En effet, l'illite est constituée de l'association d'une couche octaédrique (alumineuse) et deux couches tétraédriques (siliceuses)^[19]. Dans les couches de silice, un ion Si^{4+} sur quatre est remplacé par un ion Al^{3+} . Le déficit de charge qui en résulte est compensé par les ions K^+ qui assurent des liaisons assez fortes entre les feuillets. On peut aussi rencontrer dans le feuillet de silice certaines substitutions isomorphes partielles de Al^{3+} par Mg^{2+} et F^{2+} ainsi que de silicium par l'aluminium. Les particules d'illite sont plates de formes moins régulières que celles des particules de kaolinite. Elles ont un diamètre moyen variant entre 0,1 μm et 3 μm et une épaisseur de l'ordre de 0,01 μm à 0,3 μm .

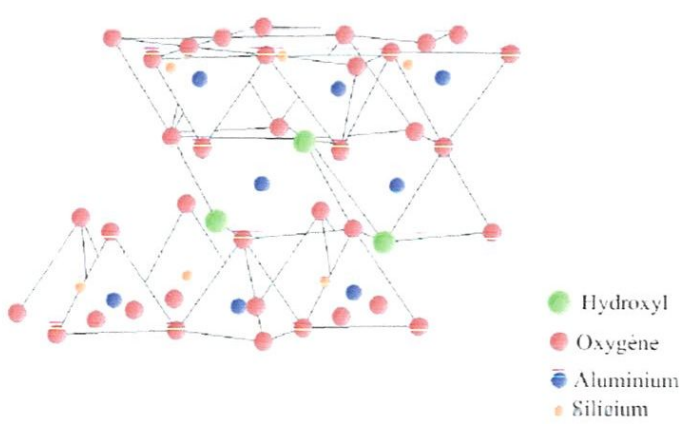
<p>Structure d'une illite (a)</p>  <p>● Hydroxyl ● Oxygène ● Aluminium ● Silicium</p>	<p>Propriétés de l'illite :</p> <p>Masse volumique γ (g/cm^3) = 2.12 à 3.00</p> <p>Dureté (morhs): 2</p> <p>Fusibilité : la température de fusion est de 1375 °C</p> <p>Masse molaire : 814 g/mol Surface spécifique : 100 m²/g Solubilité : il est peu soluble dans l'eau et peu attaqué par les acides</p>
<p>Composition chimique : pourcentage des principaux composants</p> <p>SiO₂ = 45.48 à 46.8 Al₂O₃ = 7.8 à 28.97 Fe₂O₃ = 2.27 à 17.90 MgO = 1.32 à 3.23 CaO = 0.16 à 0.81 K₂O = 0.09 à 7.47 H₂O = 6.03 à 11.27</p> <p>(b)</p>	<p>Formule chimique : $K_{0.5}(Al_{0.5}Si_{3.5}O_{10})(OH)_2$</p> <p>(c)</p>

Figure I.6 : (a) : Modèle structural d'une illite^[11]; (b) : Composition chimique d'une illite ; (c) : Propriété d'une illite^[5].

I.3. 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^[12].

Ces propriétés peuvent être regroupées en trois ensembles principaux : capacité d'échange cationique (CEC), propriétés colloïdales et le gonflement.

1.3.1. Capacité d'échange cationique (CEC)

Les argiles ont la propriété de fixer de façon réversible (échangeable) des cations contenus dans les solutions environnantes^[1].

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de charges négatives susceptible de fixer des cations de cette manière. Elle s'exprime en centi-moles par Kg ce qui est traduit dans le système des unités internationales par des milliéquivalents pour 100g de produit (meq/100g). L'échange de cations n'est possible que s'ils sont retenus par des liaisons faibles sur les surfaces externes ou internes (zone interfoliaires) des cristaux.

- La CEC externe dépend du nombre de sites de fixation des cations sur les surfaces externes. Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'introduisent et il y a apparition de groupes silanols (Si-OH) ou aluminols (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH.

Langmuir a montré que les charges de bordure de feuillet prennent une importance plus significative lorsque la taille des particules diminue. Ces phénomènes expliquent environ 20% de la capacité totale d'échange d'une smectite.

- La CEC interne reflète le déficit de charge des feuillets 2 : 1 ; elle dépend donc des charges permanentes. La substitution la plus fréquente est celle de Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Pour cette argile, la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possible.

Tableau I.4: Caractéristique des minéraux.

Minerai	Capacité d'échange cationique (meq/100g)
Kaolinite	3-15
Montmorillonite	80-150
Illite	10-40
vermiculite	100-150
Chlorite	10-40

Les capacités d'échanges cationiques de la montmorillonite sont les plus importantes (dans la gamme de 80-150 meq/100g) (Tableau I.4) parmi tout les minerais d'argile en raison de leur substitution isomorphe élevée dans les couches octaédriques et tétraédriques, respectivement, qui a comme conséquence une grande insuffisance ionique.

1.3.2. Propriétés colloïdales

Cette propriété est d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile ^[1]. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosoluble de charges opposées (Figure I.7 (a et b)).

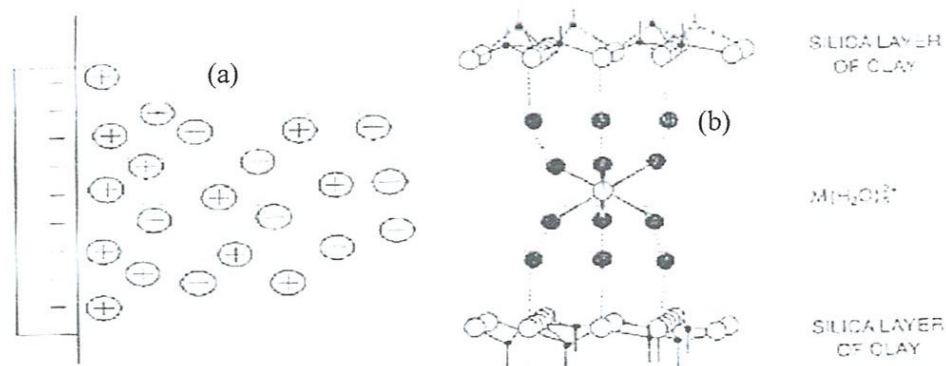


Figure I.7 : (a) : Double couche Gouy-Chapmann ^[1]. (b) : Transport des éléments colloïdes.

1.3.3. Gonflement

Les analyses minéralogiques montrent que certaines argiles, pour lesquelles les liaisons interfeuillettes sont très faibles, ont la propriété de fixer les molécules d'eau entre deux feuillets voisins. L'eau pénètre à l'intérieur des particules et s'organise en couches monomoléculaires, il s'agit alors d'un gonflement intraparticulaire ou interfoliaire. C'est le cas des smectites telles que la montmorillonite sodique et dans une moindre mesure

de la montmorillonite calcique.

Ce gonflement intervient à l'échelle la plus petite de la structure argileuse mais peut présenter une ampleur très importante ^[20].

I.4. L'adsorption

L'adsorption est un phénomène très connu, il s'agit de la fixation d'une molécule d'une surface liquide ou gazeuse sur la surface (interne ou externe) d'un matériau solide. Ce dernier est appelé adsorbant et l'espèce adsorbée est appelée adsorbat. 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 ^[21].

Les adsorbants utilisés dans la pratique sont : soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale, et ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité ^[22]. Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les argiles sont de bons adsorbants naturels. Le charbon actif aussi est un excellent adsorbant. sa capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz est remarquable.

L'adsorption d'eau sur les surfaces solides est généralement d'une nature électrostatique. Cette adsorption de l'eau est le mécanisme causant la forte rétention de l'eau par les sols argileux ^[23].

1.4.1. Les types d'adsorption

A. Adsorption physique (ou physisorption)

Dans l'adsorption physique les liaisons mises en jeu sont de natures analogues aux liaisons qui existent dans les liquides qui font intervenir des forces de Van der Waals. Les énergies associées à ces liaisons sont relativement faibles et ne dépassent guère $5 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. L'adsorption physique a généralement lieu à basse température ou la réversibilité peut être facilement réalisée. Elle est peu activée et peu spécifique ^[24].

B. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Les forces de liaisons impliquées dans l'adsorption chimique résultent, par contre, d'un transfert ou d'une mise en commun d'électrons entre les deux partenaires de la réaction. En conséquence la particule adsorbée se trouve dans un état nettement différent de son état dans la phase gazeuse. Les énergies mises en jeu peuvent être importantes ($10\text{-}150 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). De plus, la liaison à la surface d'un solide a un caractère beaucoup plus permanent et la réversibilité ne peut généralement être réalisée qu'à haute température ^[24].

1.4.2. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Les principaux facteurs influençant l'adsorption sont : l'adsorbant, l'adsorbat, et la température de l'adsorption [25].

A. Dimension des pores

Son rôle est plus important lors de l'adsorption des corps dissous, que lors de celle des gaz, du fait que les dimensions des particules des corps dissous peuvent varier dans des limites plus vastes que les dimensions des particules des gaz. Ainsi, le bleu de méthylène, composé de molécules volumineuses, est adsorbé quatre fois plus sur un charbon à gros pores que sur un charbon à pores fins.

B. Nature de l'adsorbant

On peut classer les adsorbants en :

- Adsorbants apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires (exemple du charbon, du graphite, talc, etc.).
- Adsorbats polaires, qui adsorbent les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective.
- Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront fixés, parmi ces adsorbants polaires, on cite les silicagels et les argiles diverses.

C. Influence de l'adsorbat

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous, ainsi : Les composés aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatiques possédant le même nombre de carbone.

D. Influence de la température

Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique), de sorte qu'une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant.

Par contre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption.

1.4.3. 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...) [26].

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante [27,28] :

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

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 l'adsorbat (L) ;

m : Masse de l'adsorbant (g).

I.4.4. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption [25]. Ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible, il est admis, en général, que le processus dynamique de l'adsorption dans un système hétérogène peut être séquencé en cinq étapes (**Figure I.8**) :

- Transport des réactifs vers la surface du minéral ;
- Adsorption des réactifs à la surface du minéral ;
- Réaction chimique de surface ;
- Désorption des produits de la réaction de la surface ;
- Transport des produits loin de la surface.

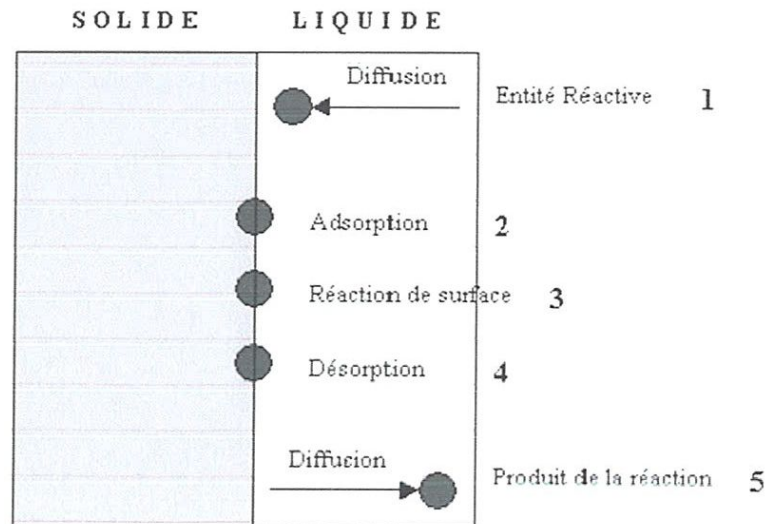


Figure I.8 : Les cinq étapes élémentaires observées lors de la dissolution d'un solide à interface solide/ solution aqueuse.

I.4.5. Isothermes d'adsorption

A. Classification des isothermes

D'après les isotherme de Giles ; les isothermes d'adsorptions sur les solides ont été classées en quatre principales classes, pour les différents solutés à solubilité limitée (**Figure I.9**).

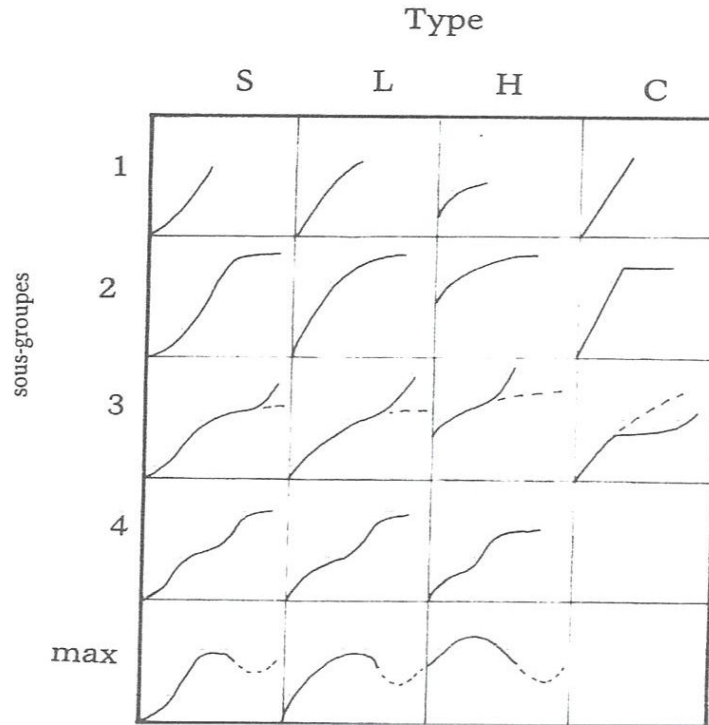


Figure I.9: Classes d'isothermes d'après Giles et Coll ^[29].

On obtient :

- Les courbes de types S : lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement, et l'adsorption du solvant est appréciable, du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît, l'explication proposée est qu'il existe un effet de synergie coopératif; les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, à cause de l'attraction latérale, ceci donne une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement, cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption^[30].
- Les courbes de types L (dites de Langmuir) : sont les plus fréquentes. L'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible, et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt à plat.

- Les courbes de types H (haute affinité) : s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté. On les rencontre également dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption de macromolécules et lorsque le soluté est aggloméré en micelle.
- Courbes de types (C) : elles sont caractérisées par un partage constant du soluté entre le solide et la solution. Ce type d'isotherme se rencontre, dans le cas d'adsorption sur les fibres textiles, et sur d'autres substrats constitués « des régions cristallines séparées par des régions amorphes »^[25].

Dans chaque groupe principal, on rencontre un palier correspondant à la formation d'une monocouche. Une augmentation de l'adsorption au-delà de ce palier, peut indiquer une réorientation des molécules déjà adsorbées, dans le sens d'un serrement qui pourrait donner lieu à la formation d'un film compact condensé : ou bien à la formation de multicouches. Pour certains systèmes on obtient un maximum dans l'isotherme d'adsorption. Ce phénomène pourrait résulter d'une association du soluté au sein de la solution. De façon à ce que son affinité pour le solide diminue^[30].

B. Modèles des isothermes

B.1. Isothermes de Langmuir

Les hypothèses émises par Langmuir pour établir cette isotherme sont les suivantes^[24] :

1. La particule adsorbée est située sur un site bien défini du substrat (adsorption localisée) ;
2. Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une particule adsorbée ;
3. L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de particules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interaction entre particules adsorbées).

La démonstration au moyen de considérations sur les cinétiques d'adsorption et de désorption est très simple. Si V_a et V_d sont respectivement les vitesses d'adsorption et de désorption, on a :

$$V_a = K_a P (1 - \theta) \quad \text{I.2}$$

Qui exprime que la vitesse d'adsorption est proportionnelle, d'une part aux nombres de chocs, c'est-à-dire à la pression, d'autre part à la proportion de sites vacants.

$$V_d = K_d \theta \quad \text{I.3}$$

La vitesse de désorption est proportionnelle au nombre d'atomes adsorbés.

A l'équilibre $V_a = V_d$:

$$K_a P (1 - \theta) = K_d \theta \quad \text{I.4}$$

D'où :

$$\theta = \frac{bP}{1+bP} \quad \text{avec} \quad b = \frac{K_a}{K_d}$$

Un calcul plus explicite permet d'exprimer la constante b en fonction de l'enthalpie d'adsorption ΔH_a .

On obtient :

$$b = \frac{\sigma}{K'_a (2\pi mkT)^{1/2}} e^{-\frac{\Delta H_a}{RT}} \quad \text{I.5}$$

Dans cette expression K'_a est une constante tout au moins en première approximation, m la masse de la particule, σ un coefficient ≤ 1 appelé coefficient de condensation.

Dans le cas d'une molécule diatomique se dissociant au cours de l'adsorption, comme c'est le cas pour l'adsorption chimique de l'oxygène sur les métaux, l'équation de l'isotherme de Langmuir devient :

$$\theta = \frac{\sqrt{bP}}{1+\sqrt{bP}} \quad \text{I.6}$$

L'isotherme de Langmuir présente l'avantage de prévoir l'existence d'une limite supérieure pour les fortes pressions ($\theta \rightarrow 1$ quand $P \rightarrow \infty$). Elle décrit en outre le phénomène sous une forme analytique simple de façon satisfaisante aux faibles pressions.

B.2. Isothermes de Freundlich

Les concentrations adsorbées et en solution sont liées par la relation ^[1] :

$$Q = K_f C_e^{1/n} \quad \text{I.7}$$

Avec: K_f : capacité d'adsorption

n : intensité d'adsorption

Q : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

C_e : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/l).

Ce modèle a été très utilisé pour décrire l'adsorption des traces de métaux et des pesticides.

$$\text{Log } Q = \text{log } K_f + (1/n) \text{log } C_e \quad \text{I.8}$$

Les coefficients K_f et n sont déterminés expérimentalement à partir de la forme linéarisée de l'isotherme :

L'expression de l'isotherme de Freundlich suppose la possibilité d'une adsorption infinie. Dans la mesure où il s'agit de fonctions puissances, elles ne tendent pas, en effet, vers une valeur asymptotique lorsque la concentration s'élève. Les argiles ayant un déficit de charge fini (exprimé par la valeur de la CEC), ce modèle ne peut théoriquement pas s'appliquer à une description complète de l'adsorption sur les minéraux argileux.

I.4.6. Description de l'adsorption des surfaces d'argile

D'une façon générale, les cristaux d'argile peuvent être considérés comme des plaquettes possédant deux grands types de faces (**Figure I.10**) : les faces basales (plans (001)) et les faces latérales (plans (hk0)). Les faces basales sont les plus développées. Leurs limites externes interrompent des liaisons à la fois dans les couches tétraédriques et octaédriques. Quel que soit le type de feuillet (1/1, 2/1), l'équilibre des charges entre cations et anions n'est pas assuré sur les faces latérales ^[31].

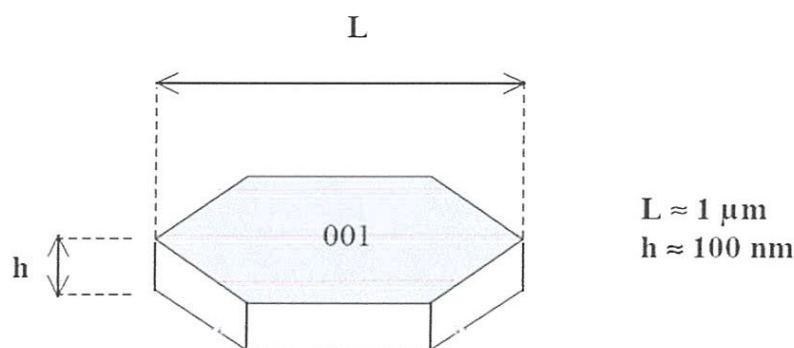


Figure I.10 : Structure d'une plaquette de kaolinite.

La charge électrique que possèdent les particules argileuses se manifeste essentiellement lorsque ces dernières sont en suspension dans l'eau dans la mesure où les surfaces peuvent réagir avec les ions présents : c'est ce qui est appelé l'adsorption, en l'absence, bien entendu, d'accumulation de matière – ou formation de précipité – à l'interface liquide-solide. De manière classique, on admet que l'adsorption des ions est liée à l'existence de différents types de sites réactionnels chargés à la surface et en bordure des feuillets d'argile. Dans la littérature, on distingue tout d'abord les charges négatives relativement délocalisées sur les surfaces basales. Cet excédent de charges négatives aurait pour origine les déficits de charges positives dus aux substitutions ioniques au sein de la maille cristalline, ce qui justifie l'appellation de charge permanente de l'argile. Ensuite, les sites en bordure de feuillet sont des groupements silanols Si-OH et aluminols Al-OH pouvant s'ioniser plus ou moins selon la valeur du pH de la solution ; certains auteurs parlent alors de charge dépendant du pH.

Deux types de modélisation des phénomènes d'interaction des ions en solution avec les argiles ont été relevés dans la littérature.

A. Interactions entre ions et surfaces chargées des argiles

Quand l'argile est en suspension dans l'eau, les ions adsorbés à la surface des particules solides peuvent diffuser légèrement et ainsi former une double couche ionique, composée d'abord d'une couche compacte à proximité de la surface du solide puis d'une

couche diffuse au fur et à mesure de l'éloignement de cette surface. La couche compacte contient des ions de charge opposée à la surface du solide et la couche diffuse des contre-ions qui annulent progressivement la charge représentée par la couche compacte. La théorie correspondante dite DLVO (Derjaguin et Landau, Verwey et Overbeek), développée pour expliquer la formation de couches plus ou moins structurées d'ions quand une particule solide est immergée dans une solution, permet d'estimer l'énergie potentielle d'interaction entre les particules chargées et les ions dans une solution diluée^[31].

Intéressons-nous à la couche compacte de suspensions argileuses. En supposant que les surfaces argileuses sont chargées négativement, les interactions entre cations minéraux et ces surfaces dépendent de trois facteurs :

- le rayon des cations non hydratés ;
- la charge des cations ;
- leur énergie d'hydratation.

Un rayon ionique faible, une charge cationique élevée ou une énergie d'hydratation importante sont généralement à l'origine de liaisons fortes entre un cation et une surface négativement chargée. Pour des cations de même valence, le taux d'adsorption décroît lorsque le rayon ionique augmente.

L'accessibilité relative de la surface des particules argileuses est généralement influencée par la force ionique. La force ionique notée I (mol/l) est donnée par la relation suivante (I-9) :

$$I = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 C_i \quad \text{I.9}$$

Où Z_i et C_i sont respectivement la charge et la concentration des ions i dans la solution électrolytique. La force ionique a pour effet de faire varier l'épaisseur de la couche diffuse qui vient écranter les cations adsorbés dans la couche compacte. L'épaisseur de la couche diffuse est appelée longueur de Debye-Hückel, elle est notée χ^{-1} et désigne la portée de l'interaction électrostatique. Elle peut se calculer à partir de l'expression suivante (I-10) :

$$\chi = e \cdot \left[\frac{2NaI}{\epsilon KT} \right]^{1/2} \quad \text{I.10}$$

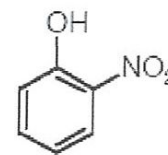
Avec : N_a nombre d'Avogadro ;

ϵ : permittivité diélectrique du milieu ;

I : force ionique de la solution ;

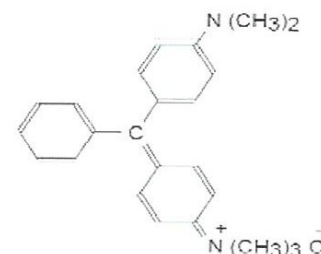
➤ Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).



➤ Les colorants triphénylméthanés

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes.



B. Classification tinctoriale

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

➤ Les colorants acides ou anioniques

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

➤ Les colorants basiques ou cationiques

Se sont des sels d'amines organiques, donc ayant une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des

nuances très vives et très résistantes.

➤ Les colorants de cuve

Ils sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline.

La teinture se termine par la réoxydation, in situ, du colorant sous sa forme insoluble initiale.

De plus, réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, ils sont encore utilisés, à l'image de l'indigo, pour la teinture des articles jean ou daim.

➤ Les colorants directs

Ils sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

➤ Les colorants à mordants

Ils contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

➤ Les colorants réactifs

Ces colorants contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

➤ Les colorants développés ou azoïques insolubles

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

➤ Les colorants dispersés

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

I.3. Problèmes environnementaux issus de l'industrie textile

Le principal problème environnemental qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau 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 [33].

I.4. Elimination des colorants textiles par les argiles

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, plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques ont été utilisées. Cependant, ces méthodes sont très onéreuses et présentent certains inconvénients comme le coût élevé de l'opération [22].

Le charbon actif a été le plus souvent utilisé comme adsorbant à cause de ses excellentes capacités d'adsorption, mais son prix élevé limite son usage. D'où, la recherche de nouveaux adsorbants disponibles et moins chers a été entamée comme les argiles.

On peut citer l'utilisation des argiles comme adsorbant par exemple les sépiolites ; les zéolites ; les smectites ; l'argile de Fouchana (Tunisie) [33].

CONCLUSION

Dans ce premier chapitre, nous avons rapporté une étude bibliographique sur les minéraux argileux et leurs propriétés de surface mettant en évidence la complexité et la très grande diversité des minéraux argileux. La plus importante de ces propriétés de surface est la capacité d'adsorber les substances minérales et organiques avec lesquelles ces matériaux sont en contact. Cette adsorption peut être de type moléculaire (complexation de surface) ou de type macroscopique (échangeur d'ions).

Les argiles sont utilisés comme adsorbants pour l'élimination des colorants plus précisément les colorants de textiles qui sont considérés comme polluants à grande risque.

BIBLIOGRAPHJE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Amirouche. L; mémoire de magister (2011), univ Moulod Mammeri-Tizi Ouzou.
- [2] Grim. R.E; clay mineralogy. Mc Graw-Hill serie in geology, (1953).
- [3] Loïc. E ; thèse de doctorat (2010), univ Nancy-Henri Poincaré.
- [4] Eslinger et Peaver; clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM short course 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA, (1998).
- [5] Chicouche. H M ; mémoire de magister, univ Mohamed Boudiaf- M'sila.
- [6] Traore. K ; thèse de doctorat (2003), univ Limoges et de Ouagadougou.
- [7] Nibambin. S. S ; thèse de doctorat (2003), univ Limoges.
- [8] Rebiai. L ; mémoire de magister (2006), univ Mentouri –Constantine.
- [9] Daniai. S ; thèse de doctorat (2010), univ Limoges.
- [10] Gridi Bonnadjji. F ; thèse de doctorat (2007), univ Limoges.
- [11] Celco. G, Velho. J et Ramirez. C ; (1998), univ De Averiro.
- [12] Calvet. R ; « le sol propriétés et fonction, tome 1 constitution et structure, phénomène aux interfaces » édition France agricole dunod (2003). Pages : 122, 123.
- [13] Lalmi. K ; thèse de doctorat, univ Mentori- Constantine.
- [14] Belmri. Z ; mémoire de magister (2008), univ Mentori- Constantine.
- [15] Hellal. R ; mémoire de magister (2006), univ Mentori- Constantine.
- [16] Bouras.O ; thèse de doctorat (2003), univ de Limoges.
- [17] Phan.T.N ; thèse de doctorat (2000), univ Lille, France.
- [18] Announe.R et Bensalem.S ; mémoire de fin d'étude d'ingénieur d'état (1990), univ Batna.
- [19] Mekki. L ; mémoire de magister, univ Mohamed Boudiaf-M'sila.
- [20] Nowamooz. H ; thèse de doctorat (2007), univ Nancy-Henri Poincaré.
- [21] Ainane. T ; thèse de doctorat (2011), univ Hassan II-Casablanca.
- [22] Benamar makhoukhi. M ; thèse de doctorat (2008), univ Abou bekr belkaid-tlemcen.
- [23] Tatiana maison ; polycopie sur Analyse à l'échelle microscopique des phénomènes d'humectation et de dessiccation des argiles (2011), école centrale des arts et manufacteurs.
- [24] Oudar. J ; « La chimie des surfaces », édition collection SUP presse universités de France (1973) ; pages 37,38.
- [25] Bendou. S ; mémoire de magister (2009), univ M' hamed Bougara –Boumerdas.

- [26] Bouziane. N ; mémoire de magister (2007), univ Mentouri-Constantine.
- [27] Bellir. K ; mémoire de magistère (2002), univ Mentouri Constantine.
- [28] Monarrez I. M ; thèse de doctorat (2004), institut agronomique Paris - Grignon.
- [29] Giles. C.H, Mc Evan T.H, Nakhawa S.W Smith D. J. J Chem. Soc, (1960), page 3973.
- [30] Chitour. C ; « physico-chimique des surfaces volume 2 les interfaces gaz-solide et liquide-solide. » edition office des publications universitaires (1992) page 418-419.
- [31] Konan. K. L ; thèse de doctorat (2006), univ Limoges.
- [32] Bousnoubra. I ; mémoire de magister (2010), univ Mentouri-Constantine.
- [33] Errais. E ; thèse de doctorat (2011), univ Starsbourg.

CHAPITRE II:

PARTIE EXPÉRIMENTALE

II.1. Introduction

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

Nous présenterons en premier lieu, les techniques de caractérisation des argiles utilisées, en l'occurrence la spectrophotométrie ultraviolet-visible. Nous évoquerons aussi les techniques de caractérisation des solides telles que l'infrarouge ainsi la caractérisation physico-chimique telle que la granulométrie, la colloïdalité, l'indice de gonflement, l'humidité et la capacité d'échange cationique.

En deuxième lieu, nous décrivons les protocoles expérimentaux utilisés pour la modification des argiles et les expériences de l'adsorption des colorants par ces argiles modifiées.

II.2. Méthodes de caractérisation des argiles

II.2.1. Spectroscopie infra rouge

Cette technique sert à déterminer les groupements fonctionnels permettant de figurer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquences bien déterminées^[1].

Elle est considérée comme une technique complémentaire des rayons X, pour caractériser la structure de l'argile par étude des vibrations du réseau et des espèces formant des piliers après pontage (Figure II.1).

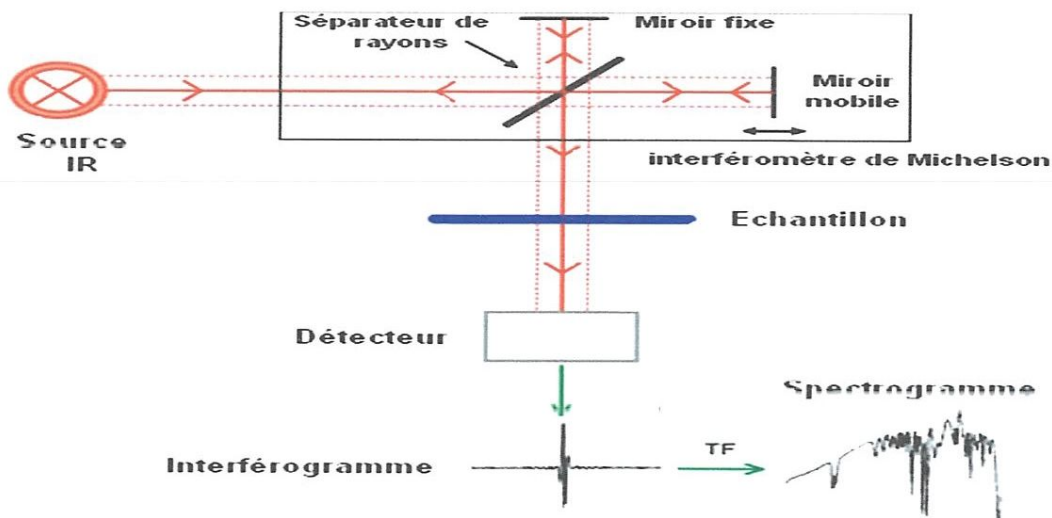


Figure II.1 : Principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.

- **Méthode**

L'appareil utilisé pour notre travail afin de réaliser le spectre infra-rouge des argiles est un spectrophotomètre modèle Spectrum one de Perkin Elmer FTIR.

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.2.2. 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 ^[2].

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

- Principe de la loi de Beer-Lambert (Figure II.2)

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^[3].

Cette loi permet de définir deux grandeurs :

Transmittance T : exprimée en % :

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\epsilon l C}$$

Absorbance A :

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon.l.C$$

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.

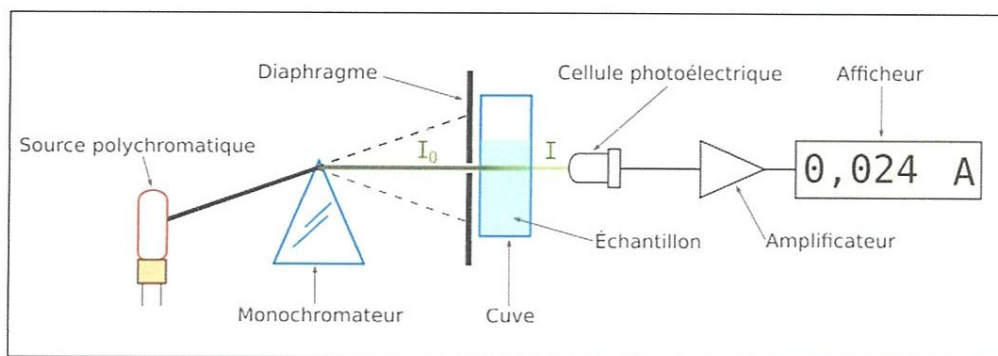


Figure II.2 : Principe du spectrophotomètre UV-visible.

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.2.3. Analyse granulométrique

La granulométrie ou l'analyse granulométrique s'intéresse à la détermination de la dimension des grains et la granularité concerne la distribution dimensionnelle des grains d'un granulat^[4].

Elle consiste donc à fractionner des granulats au moyen d'une colonne de tamis dont les dimensions des mailles sont normalisées et décroissantes du haut vers le bas entre 0,5 mm à 0,02 mm.

On appelle tamisât ou passant l'ensemble des grains qui passent à travers le tamis, et refus l'ensemble des grains qui sont retenus sur le tamis.

- Mode opératoire

Peser une quantité (P_0) d'argile broyée et séchée à l'étuve à 110°C, broyer dans un broyeur en agate et verser la en haut de la colonne de tamis et celle-ci entre en vibration à l'aide de la tamiseuse manuelle.

On emboîte les tamis les uns sur les autres, dans un ordre tel que la progression des ouvertures soit croissante du bas de la colonne vers le haut.

On appellera tamisât le poids du matériau passant à travers un tamis donné et refus le poids du matériau retenu (P) par ce même tamis. Le refus tamis (RT) est calculé selon la formule :

$$RT(\%) = (P/P_0) \times 100$$

$$\text{Le tamisât (passant cumulé)} = T (\%) = 100 - RT$$

Pour toute notre étude nous avons sélectionné des grains d'argile de dimension 0,05mm.

II.2.4. 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 ^[5].

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 ^[6].

L'humidité est donnée donc par la formule :

$$H(\%) = (m_0 - m_1 / m_0) \times 100$$

- Mode opératoire

Sécher un échantillon de 15 g d'argile (m_0) d'une taille 0.05mm, dans une étuve à température réglée entre 100°C et 120°C pendant une heure. Mettre l'échantillon séché dans un dessiccateur et le reposer froid (m_1). Répéter l'opération jusqu'à obtenir un poids constant.

II.2.5. 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 ^[5].

- 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.

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

II.2.6. 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 ^[7].

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 :

$$C(\%) = 100 - V$$

II.2.7. 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 1100 °C [8].

$$PAF = (P_1 - P_2/P_1) \times 100$$

- 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 1100°C et la maintenir pendant 1heure.

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

II.2.8. 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 [9].

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 gramme 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.

$$\text{CEC} = (\text{C}_i - \text{C}_f) \times (\text{V}/\text{m}) \times 100$$

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.3. Modification des argiles

II.3.1. Présentation des argiles étudiées

II.3.1.1. Argile de Djebel Debagh (DD3)

L'argile de Djebel Debagh est une argile kaolinitique, connue et exploitée depuis presque un siècle, elle est extraite d'un gisement situé à Djebel Debagh à l'ouest de la wilaya de Guelma (Algérie).

Cette région est un ancien bassin d'effondrement, longtemps fermé, où s'est entassé un ensemble varié de sédiments allant des miocène au quaternaire^[10].

La qualité du kaolin DD varie beaucoup avec les filons d'extractions. Certains filons donnent un kaolin pur avec une concentration d'impuretés d'oxydes métallique inférieur à 1% en

pois. Les trois argiles DD1, DD2 et DD3 se différencient par leurs couleurs, blanche grisâtres pour les argiles DD1 et DD2 et grise pour DD3 ^[10].

II.3.1.2. Argile de Tamazert (AT)

Ce type d'argile est situé dans la région El' Milia dans la wilaya de Jijel (Algérie). Le gisement de Tamazert, découvert en 1925, est exploité depuis 1932^[11]. La taille du gisement est considérable, mais la roche brute est si pauvre en kaolinite. Cette argile nous a été fournie par l'entreprise de la céramique ETER de Guelma sous forme de roches.

II.3.1.3. Argile de Maghnia (Bentonite)

La bentonite est une argile de type montmorillonite qui est formée par le vieillissement de cendres volcaniques. Comme toute argile d'origine volcanique qui est constituée de montmorillonite porte le nom de bentonite, le terme peut englober des matériaux de compositions différentes. Ainsi, il existe des bentonites qui sont riches en sodium, d'autre en calcium, potassium ou magnésium^[12-14].

La bentonite utilisée au cours de notre travail est extraite du gisement de Hammam-Bougrara à Maghnia. Elle nous a été fournie à l'état finement broyé par la société (ENOF), des bentonites de Maghnia.

II.3.1.4. Argile d'importation (CAPBC)

Le CAPBC est un kaolin importé d'Italie de Bal-Co S.P.A fourni par l'entreprise de la céramique ETER de Guelma sous forme de fine poudre blanche d'où ses caractéristiques seront détaillées dans le chapitre III.

II.3.2. Activation acide

L'argile joue un rôle important dans certains domaines d'activité, tels la fabrication de médicaments et le traitement des eaux polluées, par exemple dans l'adsorption de composés organiques toxiques. L'activation est un procédé qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement thermique ou chimique^[15].

Deux types de procédés d'activation sont généralement appliqués à l'échelle industrielle, le procédé d'activation à l'acide chlorhydrique et celui à l'acide sulfurique. 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 solutions d'acide de fortes concentrations pendant des durées d'attaque relativement prolongées [16, 17].

II.3.2.1. Mode opératoire

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 (**Figure II.3**).

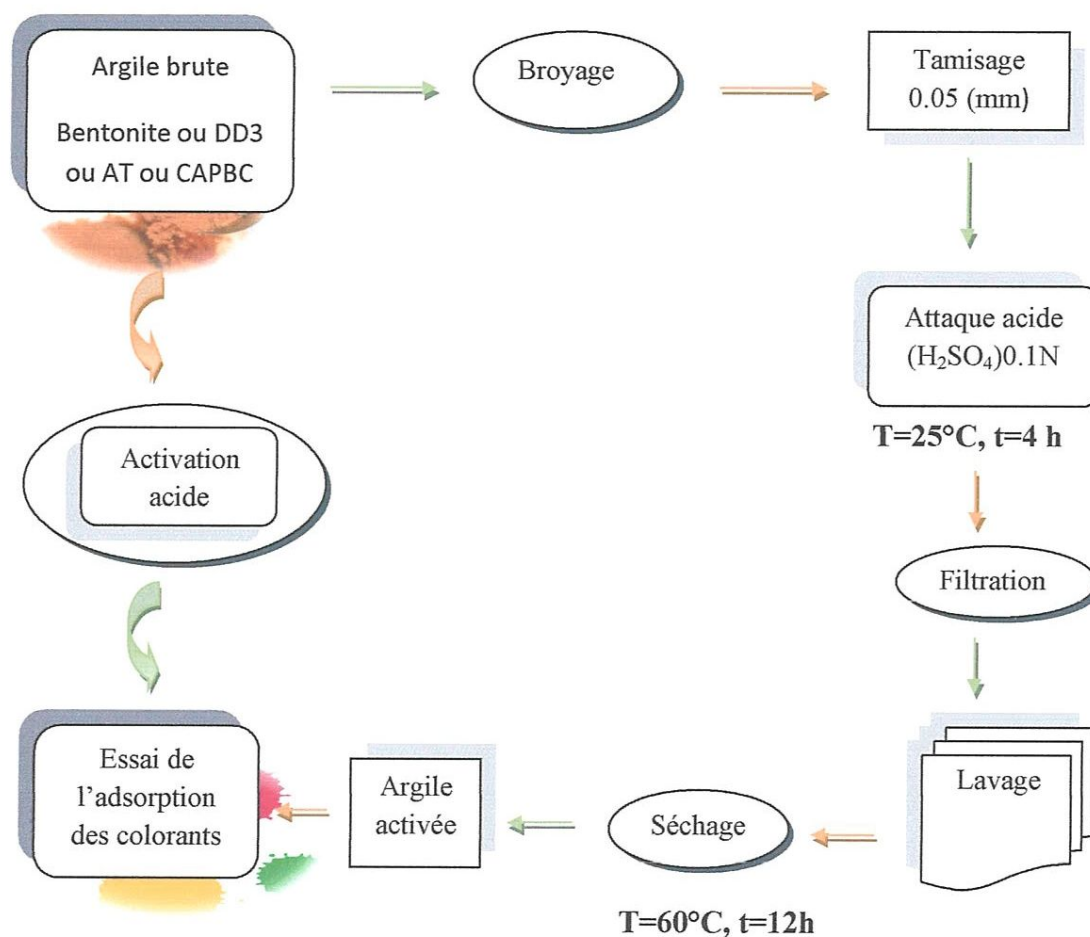


Figure II.3 : Organigramme de procédé d'activation acide de l'argile.

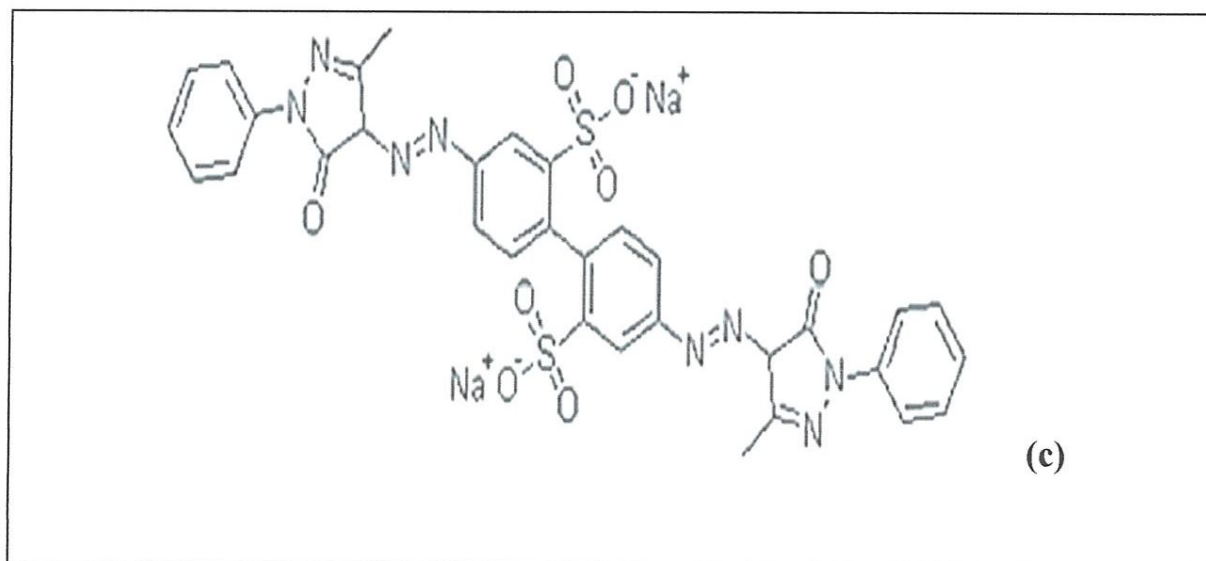
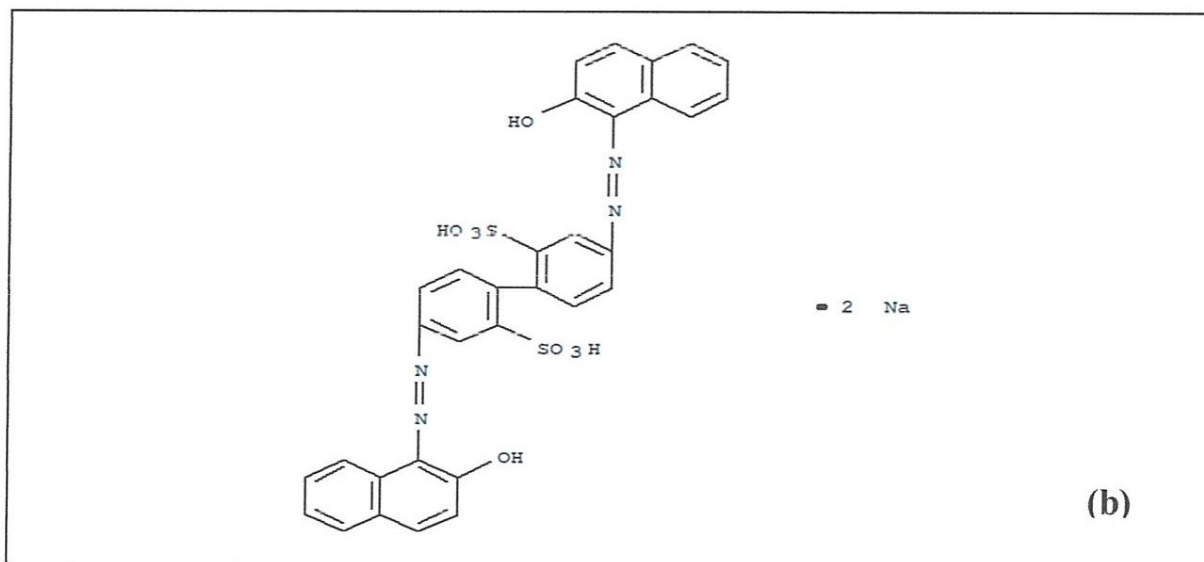
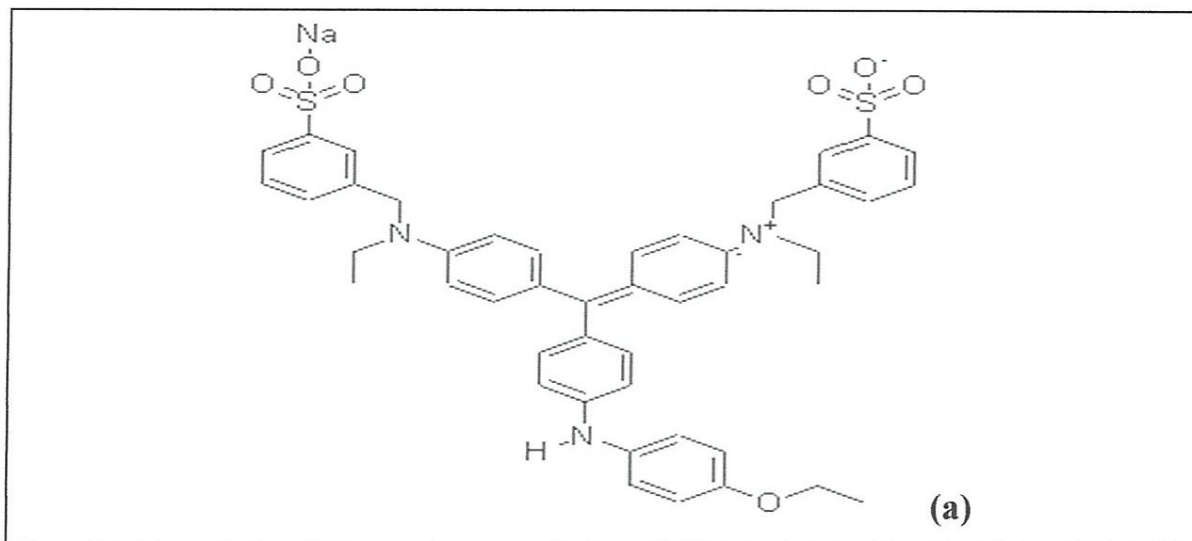


Figure II.4 : Formules des colorants étudiés : Bleu Derma R67 (a), Bordeaux Coriacide 3B (b) et le Brun Coriacide 3J (c).

Les formules exactes sont représentées dans la figure II.4 (a, b et c) et montre des tailles importantes des molécules de ces colorants.

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.4.2. Cinétique 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 20mg/l est mise en contact avec une masse (m_1 et m_2) d'argile (DD3, AT, bentonite, CAPBC). 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 Cencomc 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 :

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t).V}{m}$$

$$P (\%) = 100 * (C_0 - C_t) / C_0$$

Où :

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

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

V : le volume de la solution (l),

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

P : Pourcentage de décoloration.

II.5. Application de l'adsorption sur des effluents teinturiers par l'argile de Djebel

Debagh « DD3 »

Nous avons mené une étude d'adsorption sur le traitement dépolluant des effluents teinturiers, d'une tannerie située à Jijel, sur l'argile Djebel Debagh « DD3 » qui a donné une grande performance par rapport aux autres argiles utilisées pour cette étude. Cette argile, activée selon les conditions citées ci-dessous, a montré une importante rétention des colorants utilisés dans cette tannerie à l'échelle laboratoire et pour démontrer encore son efficacité dans le domaine du traitement des eaux résiduaires à l'échelle industrielle, nous l'avons testé sur un échantillon d'effluent prélevé du bassin de récupération à la fin des opérations chimiques de retannage.

L'effluent total récupéré est un mélange de colorants que nous avons utilisé pour notre étude. Les caractéristiques de l'effluent prélevé a été analysé avant et après traitement par notre argile sélectionnée « DD3 ». Ces caractéristiques consistent à mesurer certains paramètres indicateurs de la pollution des eaux et qui sont nécessaires pour l'estimation de la charge polluante présente dans l'eau.

II.5.1. Analyses effectuées sur l'effluent teinturier avant et après traitement par l'argile

II.5.1.1. Odeur

Une eau destinée à l'alimentation doit être inodore. En effet, toute odeur est un signe de pollution ou de la présence de matières organiques en décomposition. Ces substances sont en général en quantité si minime qu'elles ne peuvent être mises en évidence par les méthodes d'analyse ordinaire^[22]. Le sens olfactif peut seul, parfois, les déceler.

II.5.1.2. Demande chimique en oxygène (DCO)

La DCO est la concentration en O₂ en mg/l qui est consommé par les matières dissoutes et en suspension, oxydables dans les conditions d'essai et contenus dans un litre d'eau.

La matière organique est oxydée par le bichromate de potassium à chaud en milieu acide selon la réaction : $3C + 2Cr_2O_7^{2-} + 16H^+ \longrightarrow 3CO_2 + 4Cr^{3+} + 8H_2O$

L'échantillon à doser est introduit dans un tube contenant du bichromate de potassium, d'acide sulfurique et sulfate d'argent jouant le rôle d'un catalyseur de la réaction.

Le sulfate de mercure (II) permet de complexer les ions chlorures et par conséquent d'empêcher leur oxydation^[22].

Le tube est fermé hermétiquement et mis dans un bloc chauffant à une température de 148°C pendant 2heures. Après refroidissement de l'échantillon, la DCO est déterminée par un spectrophotomètre WTW Photolab Spektral qui a une carte mémoire où toutes les données des méthodes analytiques sont stockées.

II.5.1.3. Turbidité

La turbidité d'une eau est due à la présence des particules en suspension, notamment colloïdales : argiles, limons, grains de silice, matières organiques, etc. L'appréciation de l'abondance de ces particules mesure son degré de turbidité. Celui-ci sera d'autant plus faible que le traitement de l'eau aura été plus efficace^[22].

La turbidité est évaluée par un turbidimètre portatif marque WTW TURB 355 IR

Les résultats sont directement exprimés en NTU (unité néphéométrique de turbidité)

II.5.1.4. Conductivité

La conductivité est une mesure de la capacité de l'eau à conduire un courant électrique, donc une mesure indirecte de la teneur de l'eau en ions. Ainsi, plus l'eau contient des ions comme le calcium (Ca^{2+}), le magnésium (Mg^{2+}), le sodium (Na^+), le potassium (K^+), le bicarbonate (HCO_3^-), le sulfate (SO_4^{2-}) et le chlorure (Cl^-), plus elle est capable de conduire un courant électrique et plus la conductivité mesurée est élevée^[22].

Les mesures sont effectuées sur un conductimètre portatif marque WTW cond 197i, utilisé uniquement pour la détermination de la conductivité des liquides.

II.5.2. Cinétique d'adsorption

II.5.2.1 Mode opératoire

En tenant compte des résultats obtenus dans l'étude de la cinétique d'adsorption pour le DD3 et les différentes caractéristiques de cette argile, nous avons réalisé l'expérience dans les mêmes conditions opératoires optimisées. Pour cela, nous avons mis en contact une solution d'effluent prélevé des rejets résiduaux de la tannerie avec une quantité d'argile et suivre la cinétique dans les mêmes conditions utilisées précédemment. Les prélèvements de la

solution du rejet sont effectués à des intervalles de temps, centrifugés puis doser le surnageant avec le spectrophotomètre.

L'étude cinétique est effectuée sur le DD3 activé et non activé pour démontrer l'effet du traitement acide sur la capacité de rétention et les résultats seront exposés dans le chapitre III.

BIBLIOGRAPHJE

BJBLJOGRAFIJE

- [1] Bouyakoub, A.Z ; mémoire de magister (2001), univ Abou Bekr Belkaid –Tlemcen.
- [2] Rouessac. F « Analyse chimique ». 3^{ème} édition Masson (1997) ; page141.
- [3] Benguella. B. thèse de doctorat (2009), univ Abou Bekr Belkaid –Tlemcen.
- [4] Boulkrah. H ; mémoire de magister (2008), univ 20 aout 1955-Skikda.
- [5] Messaidia. A et Merabet. W ; mémoire master (2011), univ 08 mai 45-Guelma.
- [6] Syaka. S ; mémoire D.L.A(1980), univ houssras et biffontaine- Vosges agro-Eco-Pédologie.
- [7] Belaidi. N ; mémoire de magister (2010), univ Abou Bekr Belkaid –Tlemcen.
- [8] Denis. B « Guide des analyses en pédologie 2^e édition revue et augmentée », édition INRA, Paris (2000).
- [9] Errais. E ; thèse de doctorat (2011), univ Starsbourg.
- [10] Mecif. A ; thèse de doctorat (2010), univ Mentouri-Constantine.
- [11] Belmri. Z ; mémoire de magister (2008), univ Mentori- Constantine.
- [12] Achour.S, Youcef.L ; Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n° 02, 2003, pp.68-81 ; univ de Biskra.
- [13] Meçabih.Z. Kacimi.S. Bouchikhi.B; Journal of Water Science, vol. 19, n° 1, 2006, p. 23-31.
- [14] Achour.S, Youcef.L ; Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n° 04, Juin 2005, pp.129-140; univ de Biskra.
- [15] Benosman. B. A ; mémoire de magister (2011), univ Abou Bekr Belkaid –Tlemcen.
- [16] R. Grim, Clay Mineralogy, Mc. Graw-Hill Book Company, New York (1968).
- [17] Z. Soljic, Y. Marjanovic-Krajovan, Chimie Analytique, 50, 122, 1968.
- [18] Srasra. E ; thèse de doctorat (2002)-Tunisie.

- [19] Jahouach. W ; thèse de doctorat (2009),univ de Sfax-Tunisie.
- [20] Gannouni. A, Bellagi. A, Bagane. M, Préparation d'une argile activée pour la décoloration de l'huile d'olive, Ann. Chim. Sci. Mat. Fr., 24, 407-416, 1999.
- [21] Gannouni. A, Bellagi, Activation acide de quelques argiles du sud tunisien: Préparation de terres décolorantes pour huiles végétales, J. Soc. Chem. De Tunisie, 4, 1357-1369, 2001.
- [22] Rodier. J, Legube. B et e Merlet.N « L'analyse de l'eau », édition Dunod.

CHAPITRE III:

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Introduction

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 (voir chapitre II). Dans ce chapitre nous allons détailler les résultats de la caractérisation pour une bonne connaissance des propriétés structurales et texturales des argiles et par la suite l'application des argiles modifiées dans la cinétique d'adsorption des colorants et des rejets résiduaire de la tannerie.

Cette étude est la première, à notre connaissance, à avoir reporté dans la littérature l'adsorption des plusieurs colorants d'une industrie teinturielle sur les argiles de Djebel Debagh, Tamazert, bentonite et CAPBC.

III.2. Méthodes de caractérisation des argiles avant et après activation

Notre étude concerne deux argiles naturelles en abondance dans la région EST d'Algérie : l'argile Tamazert (AT) et l'argile de Djebel Debagh (DD3) utilisées pour l'adsorption des colorants acides anioniques de l'industrie de tannerie. En plus de ces deux principales argiles et pour une étude comparative ; la bentonite, qui est parmi les argiles les plus utilisées et se caractérise par des capacités d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement élevées et par des propriétés rhéologiques particulières, et une autre argile importée d'Italie a également été employée c'est le CAPBC.

Notons que la majeure partie des travaux s'est focalisée sur l'adsorption de l'argile sur un seul colorant et très peu de travaux sur plusieurs colorants qui entrent en compétition ^[1].

D'autre part, dans le domaine d'adsorption, la bentonite a fait l'objet de plusieurs études et rares sur les argiles, « AT et DD3 », étudiées dans ce mémoire.

Toutes les analyses ont été réalisées avec le matériau argileux réduit en poudre de granulométrie inférieure ou égale à 0.05mm.

III.2.1. Composition chimique des argiles brutes

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, AT et CAPBC nous ont été fournis par la société de céramique de Guelma ETER, ceux de la bentonite sont issus d'une donnée bibliographique ^[2].

Nous remarquons d'après le tableau III.1 que la silice et l'alumine sont les composés majoritaires de toutes les argiles sauf pour l'AT où la teneur en silice est beaucoup plus importante d'ailleurs même par rapport aux autres argiles et elle est pauvre en alumine. Les rapports massiques $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est de 3,82 pour « AT », de 1.10 pour « DD3 », de 3.60 pour la bentonite et de 1,37 pour le CAPBC. Cette différence dans les rapports suggère que le « DD3 » est du Kaolin pur avec moins d'impuretés par rapport aux autres argiles, par contre le pourcentage en MnO a fait la différence car celui-ci donne une couleur grise au minerai.

La présence de K_2O et Na_2O dans l'AT, la bentonite et CAPBC indique que ces argiles contiennent probablement la minérale illite. La teneur en MgO est relativement faible dans l'AT et CAPBC, ce qui peut être expliqué par la présence de carbonate. Ainsi la présence du soufre dans AT suggère la présence de gypse ou d'anhydride.

Les argiles 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 ^[3,4].

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

composants	Bentonite	DD3	AT	CAPBC
SiO_2	62.4	41,97	71,10	48,5
Al_2O_3	17.33	38,00	18,6	35,5
Fe_2O_3	1.2	0,12	0,58 à 1,22	0,6
MgO	2.56	0,07	0,39	0,2
CaO	0.81	0,20	0,02	0,2
Na_2O	1.59	-	0,22	0,02
K_2O	1.50	-	0,82 à 2,6	1,8
P_2O_5	-	-	0,03	-
TiO_2	0.20	-	-	0,7
BaO	-	-	0,04	-
SO_3	-	0,75	-	-
NO_2	-	-	0,37	-
MnO	0.04	1,34	-	-

PAF*	12,37	16,80	5,68	12,0
------	-------	-------	------	------

* : la perte au feu

Il aurait été intéressant de faire une analyse chimique des argiles après activation pour voir l'effet du traitement acide qui s'avère nécessaire pour augmenter la teneur en silice, élément responsable dans l'adsorption. Par ailleurs, l'activation conduit à une modification dans la teneur des oxydes et une analyse par RX après activation nous pourrait nous renseigner sur l'état du réseau cristallin et les teneurs en oxydes tétraédriques et octaédriques (Al_2O_3 , Fe_2O_3).

III.2.2. Etude des argiles avant et après activation par spectroscopie Infra-rouge

La spectrophotométrie infrarouge dans le domaine de l'infrarouge moyen (400-4000) est la plus utilisée car la plupart des fréquences caractéristiques des groupements fonctionnels y sont situées. Elle présente un intérêt considérable pour l'étude de la structure des argiles et l'identification des minéraux argileux^[5].

Les spectres infrarouges des argiles brutes et des argiles activées sont représentés sur les figures III.1 III.2 III.3. III.4. Les vibrations, apparaissant sur ces spectres, peuvent être attribuées de la manière suivante:

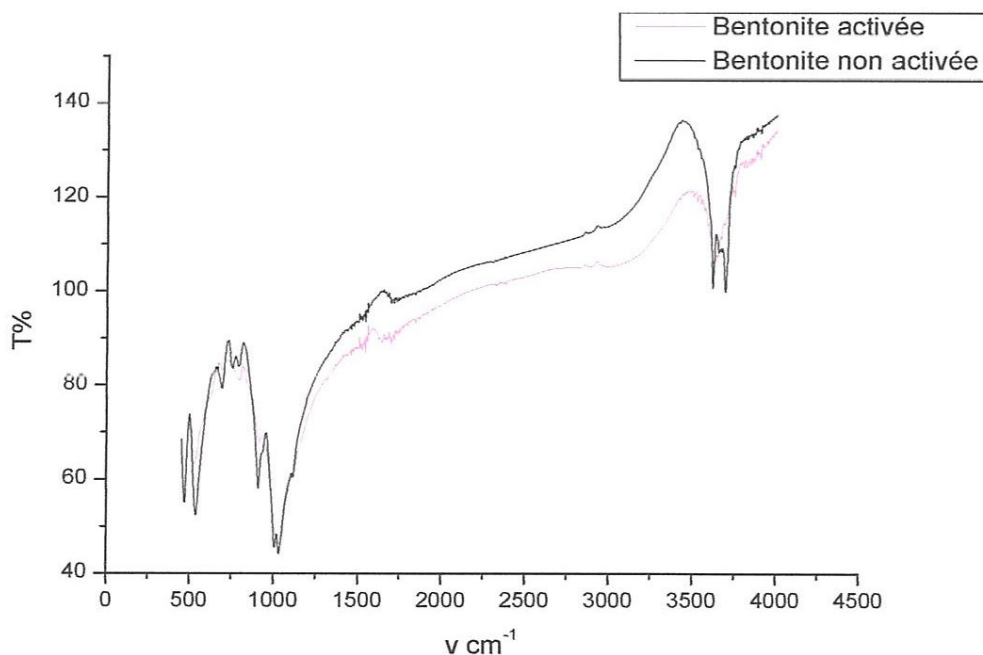


Figure III.1 : Spectre infra-rouge de la bentonite activée et non activée.

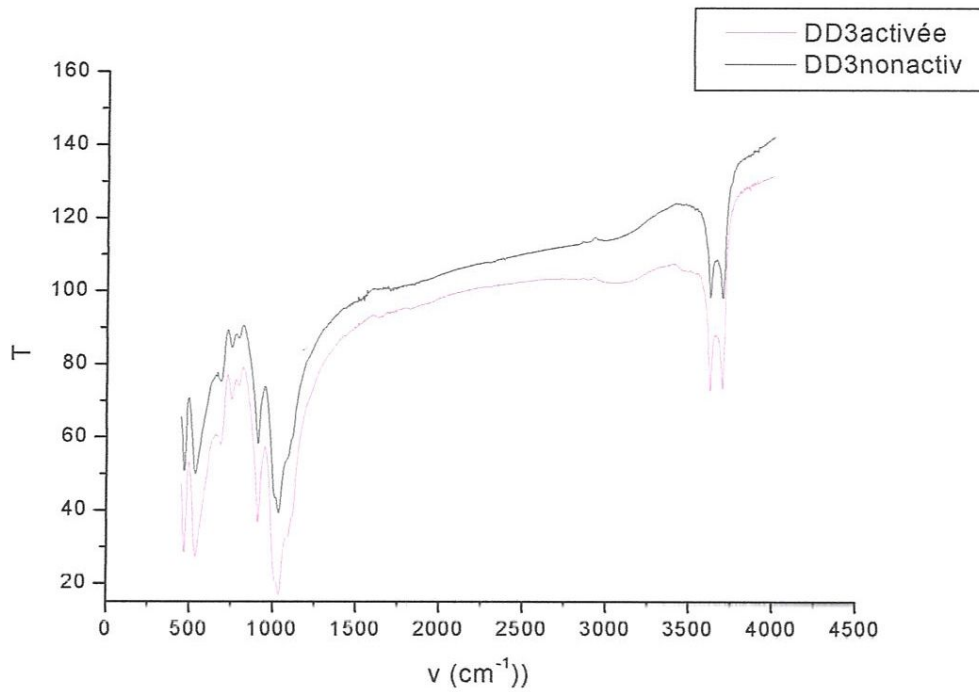


Figure III.2 : Spectre infra-rouge de l'argile « DD3 » activée et non activée.

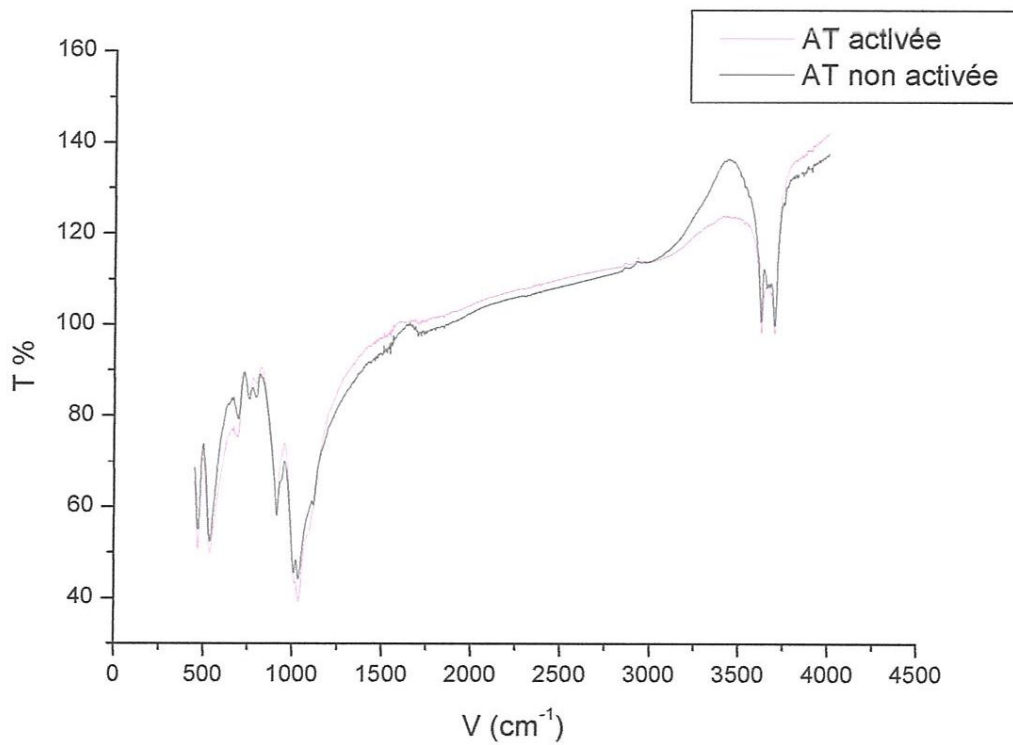


Figure III.3 : Spectre infra-rouge de l'argile « AT » activée et non activée.

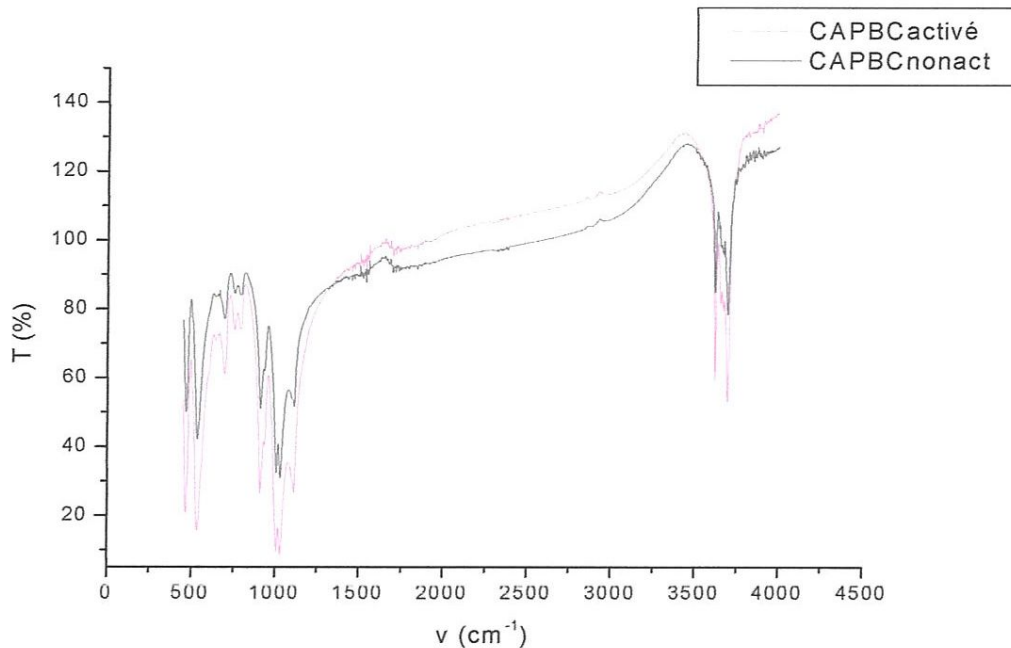


Figure III.4 : Spectre infra-rouge du CAPBC activée et non activée.

✓ Groupements OH :

Le spectre de la bentonite non activée montre deux bandes situées entre (3600-3700) attribuées aux allongements O-H des hydroxyles de structure (de la couche octaédrique liés à 2 atomes de Al), les bandes localisées à (1620-1630 cm^{-1}) caractérisant respectivement aux déformations OH de l'eau absorbée entre feuillets et allongement O-H de l'eau de constitution. Pour le « DD3 » non activée nous distinguons une bande à 3740 cm^{-1} correspond aux groupes OH internes de la couche octaédrique et 3620 cm^{-1} à l'eau d'hydratation. Pour l'argile « AT » non activée, il ya la présence d'une bande de groupe de OH internes à 3750 cm^{-1} et 3620 cm^{-1} qui correspondent au groupes OH coordonnées à un atome d'Al et un atome de magnésium respectivement, la bande située à 1690 cm^{-1} correspond à la déformation des groupements OH. En ce qui concerne le CAPBC non activée ; les bandes situées à 3720-3600 cm^{-1} et 1640-1680 cm^{-1} sont caractéristiques aux vibrations des groupements hydroxyles de l'eau d'hydratation.

✓ Liaisons Si-O :

Ces liaisons sont composées des bandes de réseaux argileux à (450-1050) cm^{-1} pour la bentonite non activée, et le « DD3 » non activée et les bandes situées à 1020-1033 cm^{-1} et 1020-1050 cm^{-1} caractérisent les vibrations d'allongement de la liaison de Si-O pour le DD3 non activé. D'autre part, pour l'AT, la présence d'une bande de groupes Si-O internes située vers 980-1000 cm^{-1} et une bande centrée à 1012 cm^{-1} caractérisant aussi les vibrations d'allongement de la liaison Si-O. L'épaule qui apparaît à 1000-1100 cm^{-1} sur le spectre de CAPBC non activée révèle la présence de la liaison Si-O.

✓ Groupement Al-OH :

Les vibrations de déformations métal groupement hydroxyle (M-OH) se situent dans l'intervalle (450-980) cm^{-1} . La bande Al-OH se situe à 912 cm^{-1} , 950 cm^{-1} , (700-780) cm^{-1} 960 cm^{-1} attribuées à la bentonite, le DD3, l'AT et le CAPBC non activées respectivement. Pour les bandes de vibrations des liaisons Si-OM qui apparaissent entre (450-580) cm^{-1} sont attribuées au liaisons des métaux Mg et Fe situés en position octaédrique pour les quatre types d'argile

Les principales bandes d'absorption IR des argiles traitées par activation acide sont représentées dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Les principales bandes d'absorption IR (cm^{-1}) des argiles activées.

Attribution	Bentonite activée	AT activée	DD3 activée	CAPBC activée
élongation OH	3610- 3590	3745-3615	3740-3610	3715-3595
déformation OH	1610-1620	1660	-	1630-1670
SiO élongation	1015-1025	1010	1015-1040	1000-1095
$\delta_{\text{Al-O-H}}$	910	960-1000	945	950
$\delta_{\text{Si-O-M}}^*$	490-520	480-540	460-550	450-560

* : désigne les métaux situés en position octaédrique.

Nous remarquons d'après toutes les figures que les spectres infrarouges des argiles activées apparaissent dans les mêmes intervalles attribuées aux mêmes vibrations. Par ailleurs, les bandes caractéristiques de la couche octaédrique (3600-3700) cm^{-1} ne sont pas affectées sauf pour la bentonite. Notons également que les bandes relatives à la déformation de (Al-OH) 900 cm^{-1}

persistent toujours et avec une intensité parfois plus importante comme le cas du DD3 et CPBC, ceci indique que le traitement acide des argiles n'a pas détruit le réseau argileux et il a conservé toutes les vibrations existant déjà dans les argiles brutes.

D'autre part, de très faibles variations dans les intensités des bandes caractéristiques de la couche tétraédrique qui apparaissent vers (450- 1100) cm^{-1} indiquant la formation de faible de silice amorphe. Les intensités des bandes relatives aux vibrations [Si-O] et à [Al-O-Si] restent pratiquement inchangées. Ces résultats permettent de prévoir la formation de quantités relativement plus faibles de silice amorphe dans le cas des argiles activées dans des conditions douces.

III.2.3 Analyses physico-chimiques des argiles avant et après activation

III.2.3.1 Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique a pour but de donner la composition élémentaire du sol en classant les particules minérales constituant les agrégats dans un certain nombre de fractions (ou classes) de taille. Les groupes de diamètre supérieur à 0,02 mm sont séparés à l'aide de tamis d'ouverture de mailles différentes, et pesés. Pour les particules de diamètre inférieur, les tamis ne sont plus efficaces et une étude de sédimentation serait nécessaire en appliquant la loi de Stokes^[6].

La granulométrie par tamisage a donné les pourcentages du tamisât qui sont représentés dans le tableau III.3. Les résultats de cette analyse montrent que la bentonite et l'AT possèdent une granulométrie très fine et le pourcentage du tamisât est élevé approximativement pour toutes les dimensions relativement au DD3 dont son passant dernier est le plus faible. D'autre part, l'argile CAPBC a des grains de dimension beaucoup plus fine < 0,02mm et un passant dernier égal à 324g.

Les résultats sont compatibles avec ceux de la fiche technique où le pourcentage du tamisât pour des dimensions < 20 μm constitue la majorité de 96%.

Nos résultats sont en accord avec ceux de Villiéras et coll^[7]. Ils ont trouvé lors d'une étude des minéraux naturels que les grains du DD3 ne sont pas fins.

La dimension fine des argiles AT, CAPBC et la bentonite représente les particules colloïdales qui assurent la rhéologie de ces argiles. Ces résultats seront confirmés par l'analyse de colloïdalité.

Les résultats sont aussi représentés graphiquement par des histogrammes granulométriques dans les figures III.5, III .6 et III.7.

Tableau III.3 : Résultats de l'analyse granulométrie des argiles non activées.

dimensions des tamis (mm)	La Bentonite		L'argile Tamezert (AT)		L'argile Djebel Debagh (DD3)	
	RT ^a (%)	T ^b (%)	RT (%)	T (%)	RT (%)	T (%)
0,500	5,36698934	94,6330107	20,5486458	79,4513542	20,1607111	79,8392889
0,450	0,0796471	99,9203529	4,19155552	95,8084445	1,92808404	98,071916
0,400	0,0673937	99,9326063	3,00507323	96,9949268	7,25444424	92,7455558
0,355	0,061267	99,938733	3,05826037	96,9417396	4,5519842	95,4480158
0,250	0,19605441	99,8039456	8,87202357	91,1279764	12,6391632	87,3608368
0,200	0,31858841	99,6814116	7,87578758	92,1242124	8,78075058	91,2192494
0,180	0,27570151	99,7242985	1,03510351	98,9648965	2,05377985	97,9462201
0,125	4,46636442	95,5336356	9,02749366	90,9725063	13,9230562	86,0769438
0,100	9,13490994	90,8650901	6,93069307	93,0693069	3,23666727	96,7633327
0,050	46,403627	53,596373	14,1968742	85,8031258	10,4170408	89,5829592
0,020	31,7791937	68,2208063	13,7427379	86,2572621	10,5113126	89,4886874
P*	1,18857983	98,8114202	0,03273055	99,9672695	0,01795655	99,9820435

a : Le refus tamis ;

b : Le tamisât ;

* : le passant dernier : les pertes et les imprécisions liées à la manipulation sont dans des proportions suffisamment faibles pour ne pas fausser l'analyse.

D'après les figures, on distingue trois populations pour le DD3: une dominante dont les particules possèdent un diamètre de 0.450mm, une deuxième dont les particules présentent un diamètre de 0.180mm environ et une troisième plus discrète dont les particules possèdent un diamètre de 0,05 mm ce qui a été confirmé dans des études antérieures sur l'argile de Djebel Debagh type DD3 ^[8].

En ce qui concerne les autres argiles : AT et bentonite ont des populations dominantes à des diamètres pour la majorité des dimensions ce qui confirme les résultats trouvés auparavant ^[1,9].

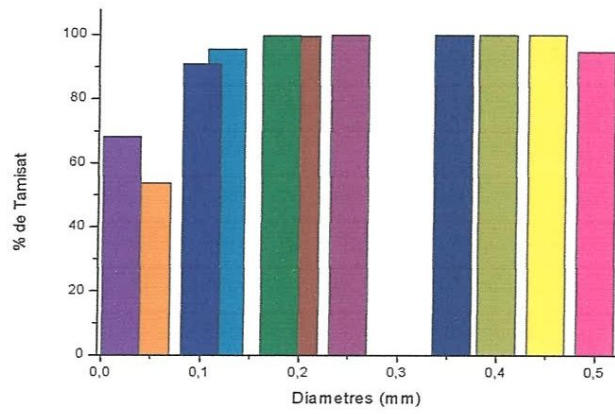


Figure III.5 : Histogramme granulométrique de la Bentonite.

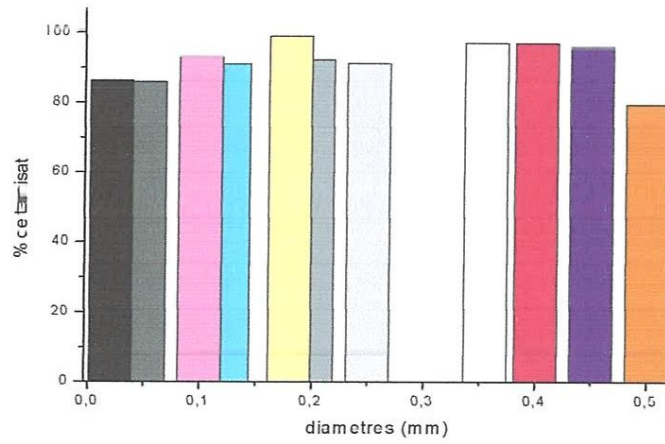


Figure III.6 : Histogramme granulométrique de l'argile Tamazert « AT ».

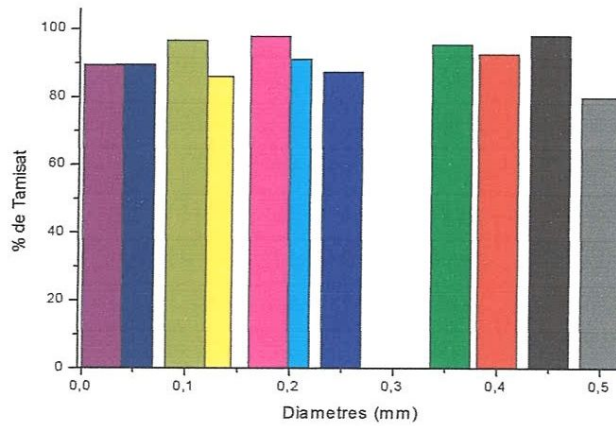


Figure III.7 : Histogramme granulométrique de l'argile « DD3 ».

III.2.3.2 Taux d'humidité

D'après les résultats du tableau III.4, nous constatons que la bentonite et le CAPBC sont plus humides que l'argile DD3, AT. Cela explique le caractère hygroscopique de la bentonite et le CAPBC ; Cette eau correspond à l'eau libre d'hydratation qui s'évapore à partir de 100°C La quantité de cette eau ^[10], dans la plupart du temps, correspond à celle des couches intercalaires entre les feuillets de silicates, est dépendante de la nature des ions adsorbés ^[11].

Tableau III.4 : Valeurs d'humidité des argiles non activées

Argile	La masse initiale (g)	La masse séchée (g)	La masse d'eau (g)	Taux d'humidité H (%)
Bentonite	15	13,75	1,25	8.33
DD3	15	13,84	1,16	7.73
AT	15	14,37	0,63	4.2
CAPBC	15	13.39	0.05	10.73

III.2.3.3 Indice de gonflement

L'indice de gonflement des argiles brutes (**tableau III.5**) est plus important pour la bentonite par rapport à d'autres argiles qui confirme sa grande absorbance trouvés en littérature ^[2,5], tandis que le DD3 et le CAPBC possèdent un indice de gonflement voisin, ce qui explique une absorbance légèrement élevée par rapport à l'AT.

Nous remarquons que l'indice de gonflement a augmenté de façon significative après activation acide, quelle que soit le type 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 (%)
Bentonite	2heures	6	7.19
Bentonite activée	2heures	6.5	7.79
DD3	2heures	2	2.36
DD3 activée	2heures	2.5	2.96
AT	2heures	1	1.09
AT activée	2heures	2	2.18
CAPBC	2heures	2	2.01
CAPBC activée	2heures	3	3.81

III.2.3.4 Colloïdalité

Tableau III.6 : Valeurs de Colloïdalité des argiles brutes.

Argile brute	V _{surageant} (ml)	C%
Bentonite	10	90
DD3	18	82
AT	5	95
CAPBC	28	72

Les valeurs de la colloïdalité regroupées dans le tableau III.6, de toutes les argiles 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. Cette finesse de particules a été confirmée

dans l'étude de granulométrie et a montré des pourcentages de tamisât élevés pour les tamis de faible dimension.

Nous signalons que la variation de la colloïdalité et de l'indice de gonflement, avant et après activation, va dans le même sens puisqu'elles sont liées aux mêmes propriétés de l'argile.

III.2.3.5 Détermination de la perte au feu

Tableau III.7 : Valeurs de la perte au feu des argiles non activées.

Argile brute	P ₁ (g)	P ₂ (g)	PAF
Bentonite	1	0,82	18
DD3	1	0.86	14
AT	1	0.95	5
CAPBC	1	0.89	11

Les argiles (bentonite, DD3) ont une perte au feu élevée qui est due à l'élimination de l'eau de constitution, à la décomposition de certains minéraux associés tels les carbonates et la combustion des matières organiques ^[12]. Ces résultats sont proches à ceux qui nous ont été fournis par la société de la céramique ETER de Guelma.

III .2.3.6 Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)

Les résultats de la capacité d'échange cationique pour toutes les argiles à l'état brut et activé sont regroupés dans le tableau III.8.

D'après ces valeurs, la bentonite possède une capacité d'échange cationique plus importante que celles de l'AT, le DD3 et le CAPBC, argiles non activées, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature ^[2,5].

La capacité d'échange cationique est une caractéristique qui ne dépend que de la structure, montre des valeurs élevées de CEC pour l'AT, DD3 par rapport à celles mentionnées dans la littérature et ceci nous laisse à supposer mais sans apporter de preuves

que ces argiles contiennent un mélange de phases minéralogiques autres que la kaolinite telle que l'illite et la chlorite qui possèdent une CEC supérieure. Des analyses par RX seraient indispensables pour identifier la composition minéralogique de chaque argile.

Tableau III.8 : Les valeurs de la capacité d'échange cationique des argiles à l'état brut et activé.

Argiles	CEC (meq/100g)
Bentonite	75
Bentonite activée	65.08
DD3	62.96
DD3 activée	57.53
AT	61.46
AT activée	57.61
CAPBC	63.67
CAPBC activée	55.13

L'examen du tableau III.8 montre des valeurs de CEC élevées des différentes argiles non activées par rapport à celles des argiles activées. Ceci est expliqué par la libération des ions échangeables sous l'action de l'acide ^[13].

III.3. Adsorption des colorants de tannerie sur les argiles activées

Dans l'industrie de tannerie, les colorants acides et réactifs qui sont sous forme de poudre fine sont les plus utilisés ^[2]. Ces types de colorants sont des composés anioniques (chargés négativement), soluble 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.

III.3.1. Détermination des propriétés spectrophotométriques UV-visible des colorants

Les colorants utilisés dans cette étude sont produits et commercialisés par des firmes étrangères et portent des dénominations commerciales codées.

Dans cette partie de notre travail, nous sommes intéressés à l'adsorption de trois colorants anioniques : Bordeaux Coriacide 3B, Bleu Derma R67 et le Brun Coriacide 3J proviennent de la société Stahl d'Espagne.

Avant d'entamer l'étude des cinétiques et des équilibres d'adsorption des colorants sur les argiles utilisées, 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].

III.3.1.1. 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 III.9.

Les courbes III.8, III.9 et III.10 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 III.9 : les valeurs de λ_{\max} des colorants utilisés.

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

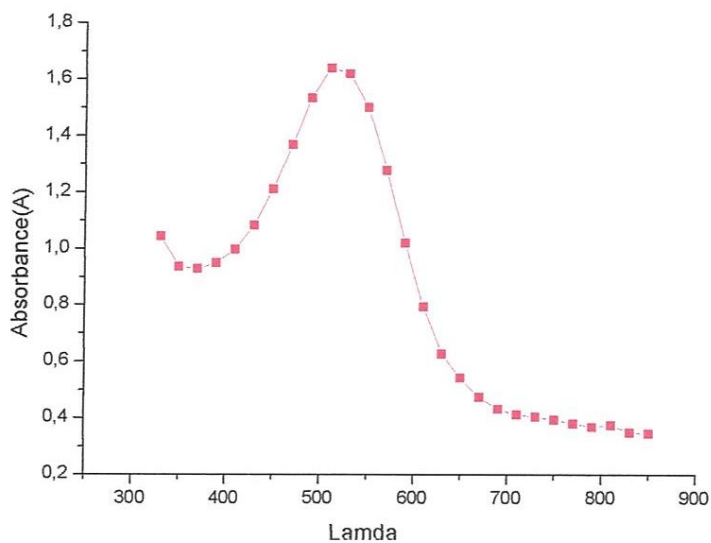


Figure III.8 : Détermination de λ_{\max} du Bordeaux Coriacide 3B.

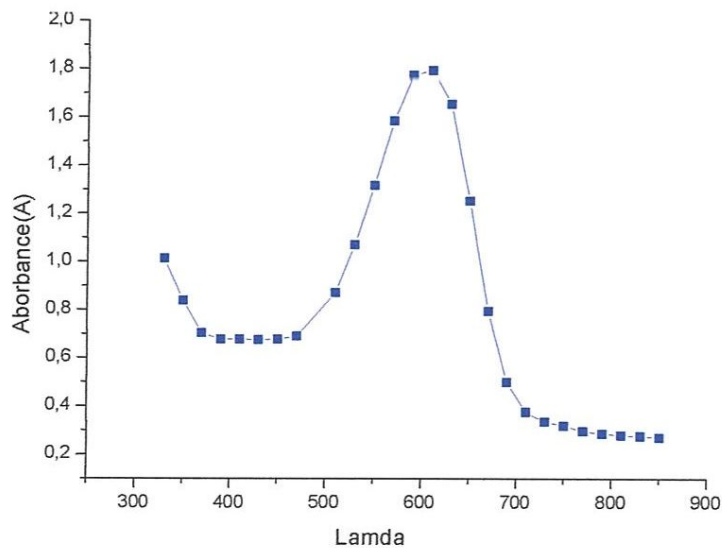


Figure III.9 : Détermination de λ_{\max} du Bleu Derma R67.

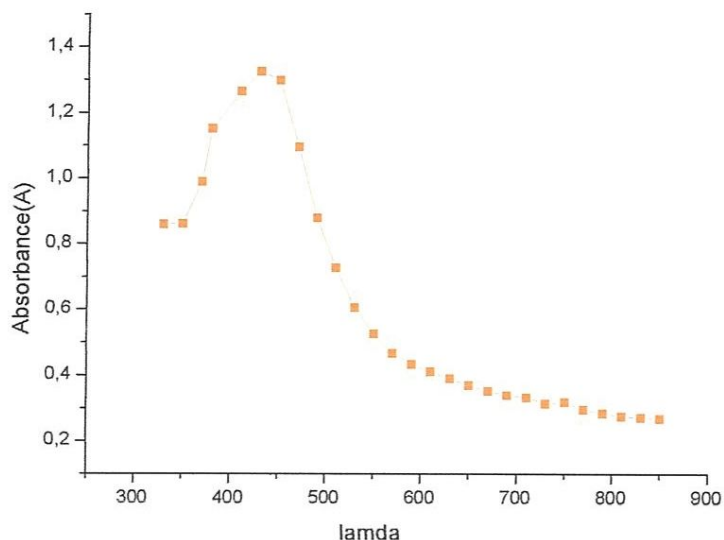


Figure III.10 : Détermination de λ_{\max} du Brun Coriacide 3J.

III.2.1.2. 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) ^[2].

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

Les tableaux III.10, III.11 et III.12 donnent les valeurs des absorbances en fonction des solutions à différentes concentration préparées par dilution pour les trois colorants.

Les figures III.11, III.12 et III.13 donnent les courbes d'étalonnage qui sont bien des droites et vérifient la loi de Beer-Lambert.

Tableau III.10 : 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

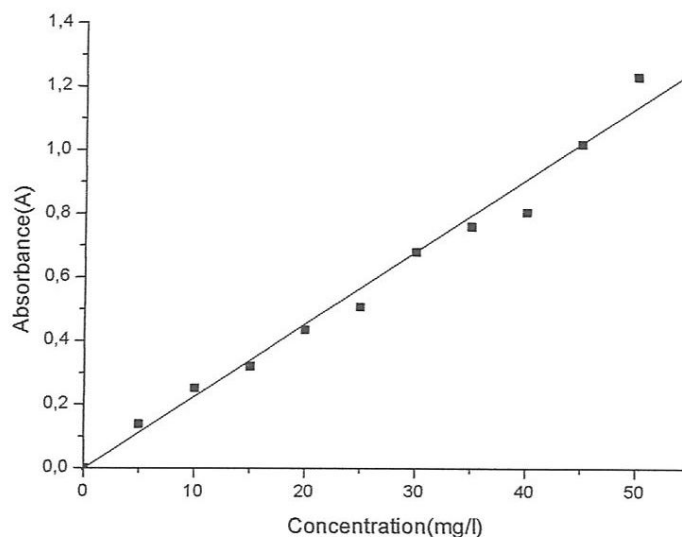


Figure III.11 : Courbe d'étalonnage du Bordeaux Coriacide 3B.

Tableau III.11 : 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

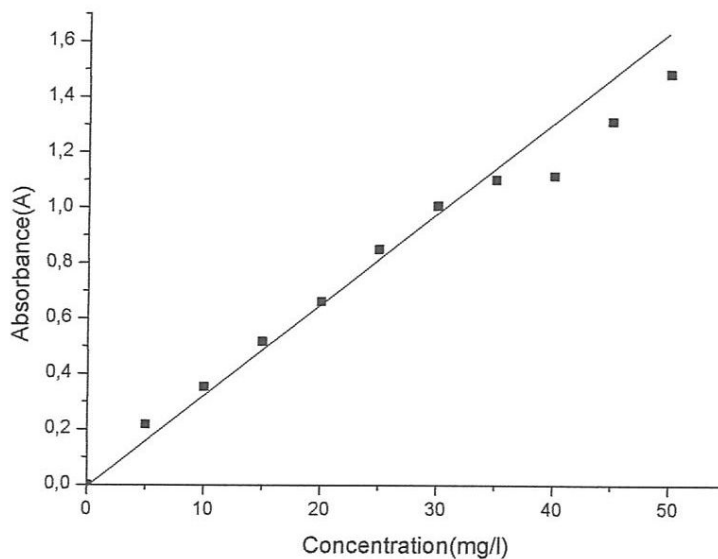


Figure III.12 : Courbe d'étalonnage du Bleu Derma R67.

Tableau III.12 : 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

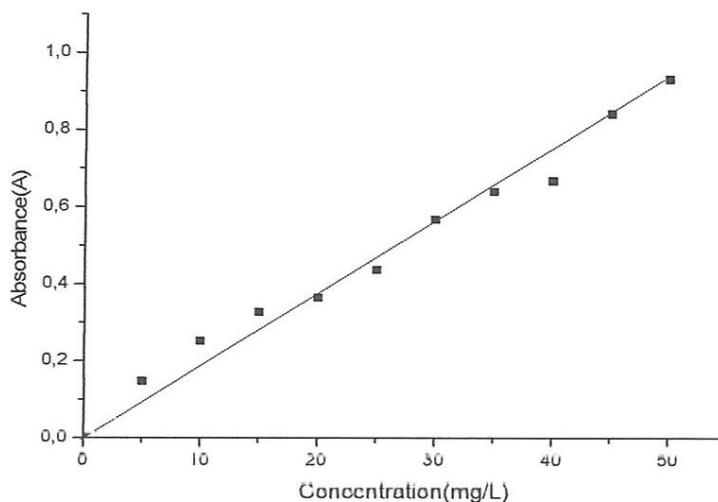


Figure III.13 : Courbe d'étalonnage du Brun Coriacide 3J.

III.3.2. Cinétique d'adsorption des colorants sur les différentes argiles activées

L'étude de la cinétique d'adsorption des colorants anioniques ; le Bordeaux Coriacide 3B, le Bleu Derma R67 et le Brun Coriacide 3J par les argiles de masse égale à 6g : la Bentonite, l'argile Tamazert (AT), l'argile (DD3) et le CAPBC a été suivie en isotherme à $T=20^{\circ}\text{C}$, à pH libre et une concentration initiale du colorant $C_0 = 20\text{mg/l}$. Nous avons étudié l'influence de paramètres physico-chimiques sur les interactions colorants- argiles : la concentration initiale du colorant et la masse de l'argile en testant des argiles de nature différente.

La figure III.14 présente l'organigramme de cinétique d'adsorption

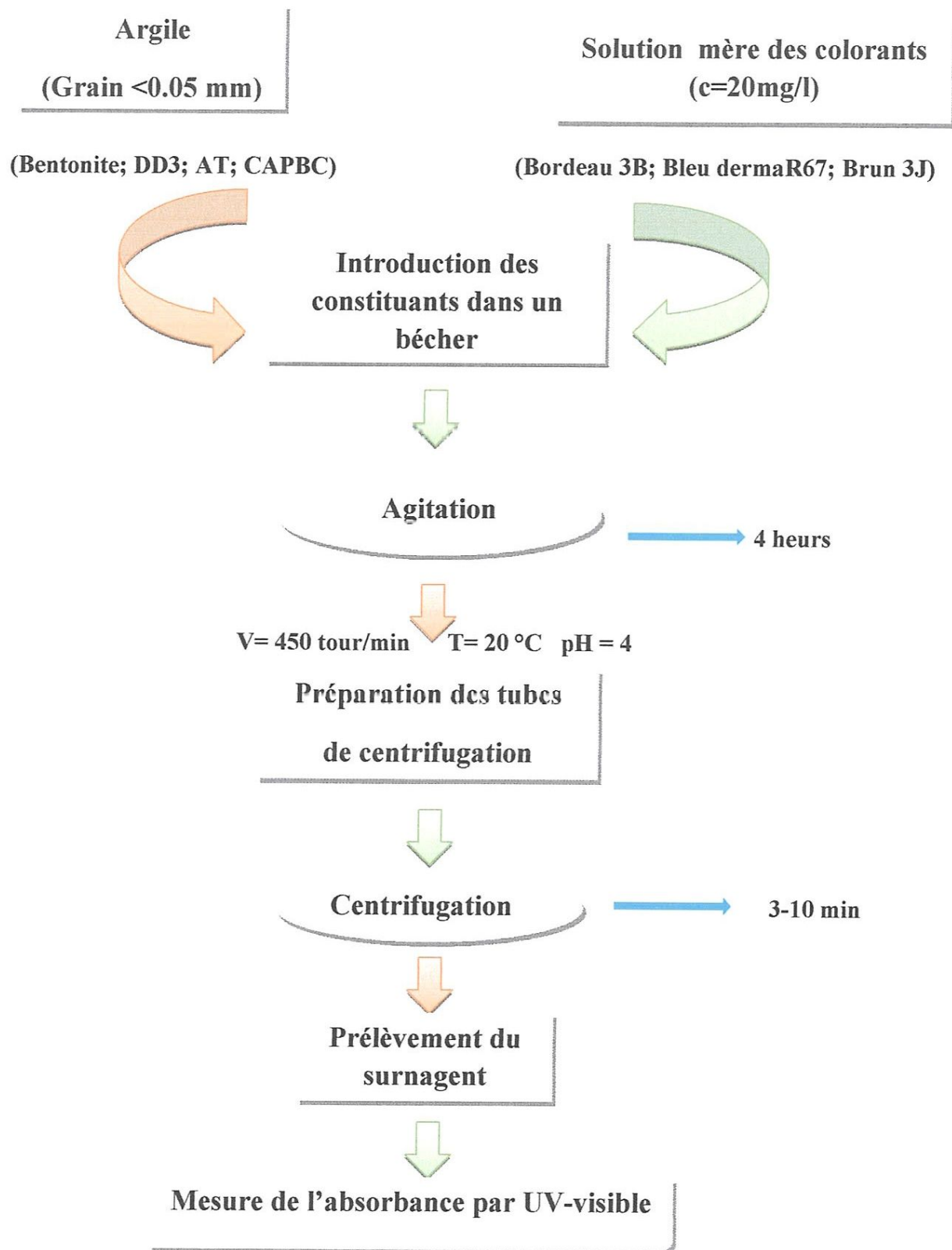


Figure III.14 : Organigramme de préparation de la cinétique d'adsorption des colorants sur les différentes argiles.

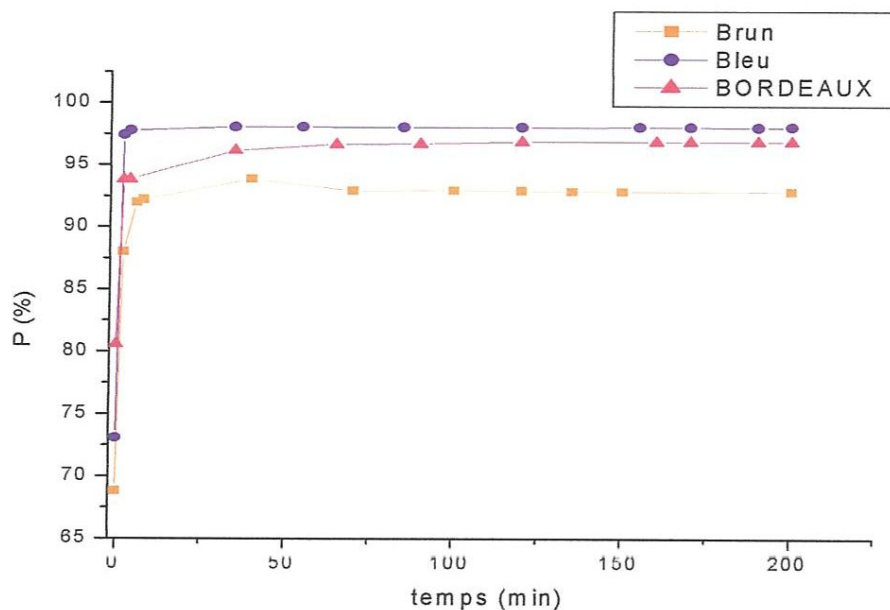


Figure III.15 : Cinétique d'adsorption des trois colorants sur le DD3 ($C_0 = 20\text{mg/l}$; $m = 6\text{g}$; $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 4$).

D'après la figure III.15, la cinétique d'adsorption sur l'argile DD3 montre une forte adsorption dès les premières minutes de la réaction pour les trois colorants et le temps d'équilibre est atteint rapidement pour le Bleu Derma (10mn), puis le Bordeaux et après le Brun.

Ceci s'explique par la grande affinité de l'argile DD3 activée (CEC élevée) à adsorber ces colorants. Nous signalons que la cinétique d'adsorption a été réalisée à pH libre ($\text{pH} = 4$). Ce milieu acide a favorisé la capacité de rétention et qui est due à une attraction électrostatique très élevée existant entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et les charges négatives des colorants (colorants anioniques).

L'argile fixe davantage le Bleu Derma par rapport aux autres colorants, ceci est dû à la structure du colorant qui est mieux adaptée à la surface de fixation du DD3.

Tableau III.13 : Pourcentages de décoloration et temps d'équilibres sur l'argile DD3 ($C_0 = 20\text{mg/l}$; $m = 6\text{g}$; $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 4$).

colorant	(%) de décoloration	Temps d'équilibre (mn)
Bleu derma R 67	98,03	35
Bordeau coriacide 3B	96,87	70
Brun coriacide 3J	93,83	75

Le tableau III. 13 donne les % de décoloration des trois colorants et qui sont très élevés en confirmant la capacité d'adsorption importante de l'argile DD3 et le temps d'équilibre atteint est plus rapide pour le Bleu Derma qui prouve la grande affinité d'adsorption de ce colorant pour le DD3.

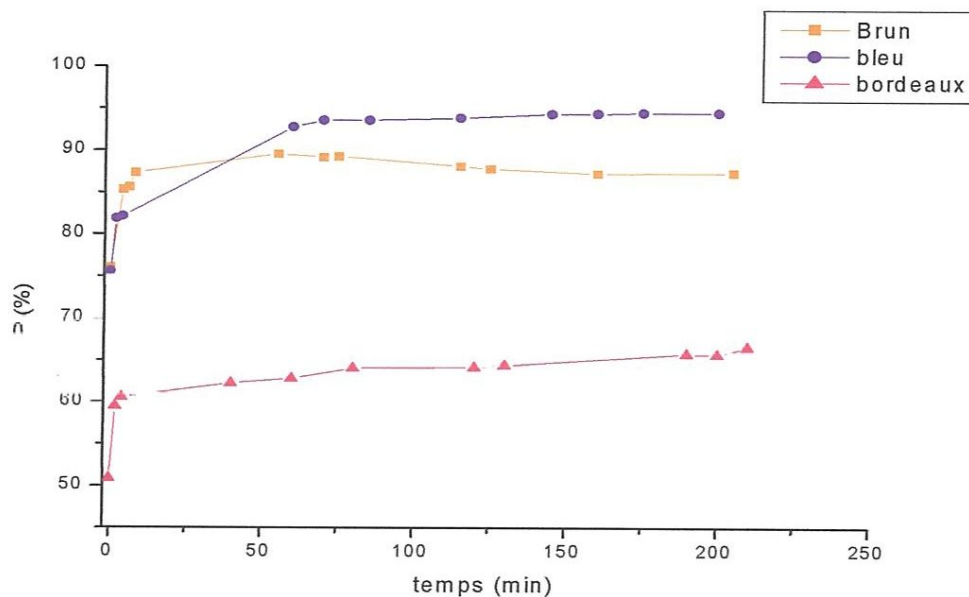


Figure III.16 : Cinétique d'adsorption des trois colorants sur l'AT ($C_0 = 20\text{mg/l}$; $m = 6\text{g}$; $T = 20^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 4$).

La cinétique d'adsorption sur l'argile Tamazert « AT » est différente d'un colorant à l'autre. La capacité d'adsorption est plus élevée pour le colorant Bleu Derma par rapport aux colorants (94%) et ceci est lié à son affinité d'être adsorbé. Une forte adsorption est signalée dès les premières minutes de contact argile-colorant pour les trois colorants mais elle est plus faible pour le Bordeaux et le temps d'équilibre indiquant que l'argile a moins d'affinité pour ce colorant. La cinétique est effectuée à pH libre égal à 4 (acide) qui explique la forte adsorption des trois colorants sur cette argile.

Tableau III.14 : Pourcentages de décoloration et temps d'équilibres sur l'argile AT

($C_0 = 20\text{mg/l}$; $m = 6\text{g}$; $T = 20^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 4$).

Colorant	(%) de décoloration	Temps d'équilibre (min)
Bleu derma	94,42	65
Brun coriacide	89,55	50
Bordeau coriacide	65,73	75

III.3.2.1. L'influence de la quantité d'argile sur la cinétique d'adsorption des colorants

L'effet de la masse initiale d'argile a été étudié au pH libre de la solution, à température ambiante, une vitesse d'agitation de 450 tours/min et à une concentration initiale du colorant $C_0 = 20\text{mg/l}$.

Nous avons sélectionné l'argile DD3 sur la base des résultats obtenus précédemment par rapport aux autres argiles avec une masse plus importante.

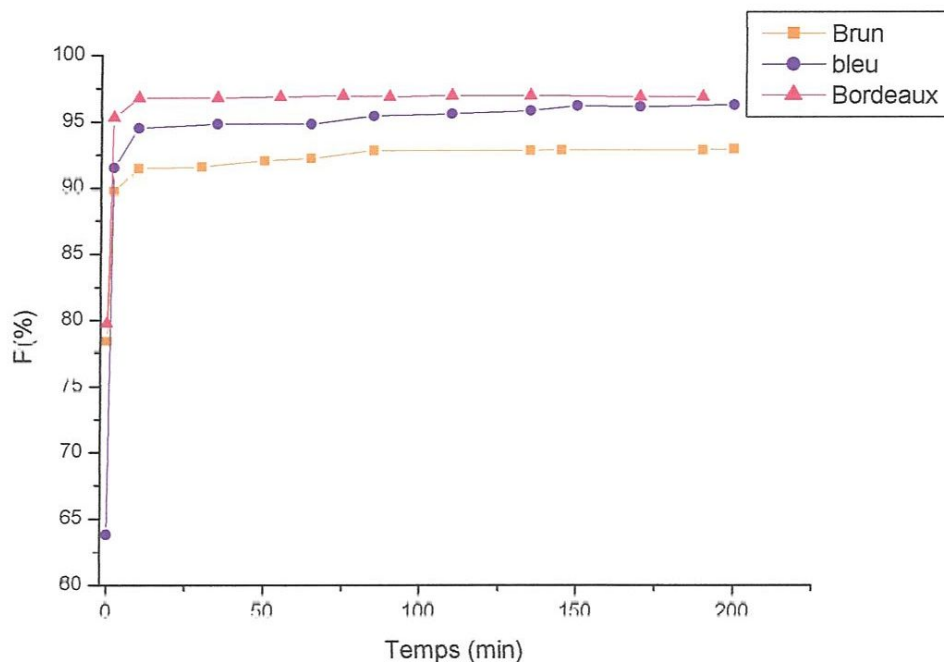


Figure III.19 : Cinétique d'adsorption des trois colorants sur le DD3 ($C_0 = 20\text{mg/l}$; $m = 2\text{g}$; $T = 20\text{ °C}$; $\text{pH} = 4$).

Le résultat obtenu (Figure III.19) montre une cinétique d'adsorption rapide avec une capacité élevée de fixation des trois colorants sur le DD3 est très rapide (Tableau III.17).

En comparant les résultats obtenus pour une masse de 6g avec ceux de 2g, nous remarquons que la capacité de rétention des colorants n'est pas très différente et même la vitesse d'adsorption est rapide dans les deux cas. Ceci nous laisse conclure que l'argile DD3 est un bon adsorbant même avec une quantité faible. Des études réalisés sur d'autres argiles telle que l'argile Tunisienne de Fouchana ^[15] montrent que la cinétique d'adsorption devient de plus en plus rapide en augmentant la masse d'argile jusqu'à 6g.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Le travail, faisant l'objet de ce mémoire, est une contribution à la valorisation des argiles kaolinitiques très abondantes à l'Est d'Algérie et la dépollution des eaux contaminées par les colorants. Cette présente étude avait pour objectif principal l'application des argiles de Djebel Debagh (Guelma) DD3, Tamazert d'El milia (Jijel) AT, et pour comparaison, bentonite de Maghnia et CAPBC d'Italie, dans l'adsorption de certains colorants anioniques susceptibles d'être présents dans les eaux résiduaires de l'industrie Algérienne particulièrement l'industrie de textile et du cuir. Elle nous a permis de dégager des conclusions importantes :

1. Au terme de la partie caractérisation physico-chimique de nos argiles brutes et activées dans des conditions douces pour augmenter leur pouvoir adsorbant, il ressort que :

- ❖ L'analyse chimique de toutes les argiles brutes montre la prédominance de la silice et l'alumine dans leur composition chimique avec la présence de tous les oxydes de métaux sauf le DD3 qui contient moins d'impuretés.
- ❖ La caractérisation par IR montre la conservation de quelques bandes après activation dans toutes les argiles et une présence très faible de silice qui prouve que l'acide n'a pas attaqué le réseau argileux.
- ❖ D'autre part, les résultats de capacité d'échange cationique a donné des valeurs élevées pour le DD3 et l'AT non activées, ceci nous laisse envisager la présence d'autres phases qui donnent à ces argiles une capacité d'échange plus importante comme celle de la bentonite. Une étude par RX serait importante pour identifier la composition minéralogique des argiles DD3, AT et CAPBC.

2. L'étude de l'adsorption des trois colorants anioniques utilisés dans la tannerie : le Bordeaux Coriacide 3B, le Bleu Derma R67 et le Brun Coriacide 3J sur les argiles activées DD3, bentonite, AT et CAPBC, faite à un pH libre acide, une température et une concentration initiale du colorant constantes, nous a permis de tirer d'importantes constatations :

- ❖ Les cinétiques d'adsorption ont été assez rapides pour toutes les argiles excepte le DD3 qui atteint un temps d'équilibre plus rapidement. Dès les premières minutes,

nous avons constaté de fortes adsorptions pour toutes les argiles surtout le DD3 qui était meilleur dans l'adsorption des trois colorants.

- ❖ Afin de distinguer l'effet de la masse d'adsorbant, nous pris une masse d'argile plus faible mais elle n'avait pas une influence considérable sur la cinétique d'adsorption pour l'argile DD3. L'adsorption est restée toujours importante et la cinétique était rapide.
- ❖ Toutes les expériences de la cinétique d'adsorption sur les trois colorants anioniques, nous ont permis de conclure que l'argile DD3 (la kaolinite TO) présente une **excellente** capacité de rétention par rapport à toutes les autres argiles notamment la bentonite (smectite TOT) qui est caractérisée par son pouvoir adsorbant important. Les phénomènes d'échange entre les feuillets ne sont pas très impliqués dans la rétention des molécules des colorants anioniques.
- ❖ Dans des conditions pas sévères ; de pH faiblement acide, une concentration d'adsorbat et une quantité d'argile faible, sont favorable à une adsorption efficace sur l'argile de Djebel Debagh « DD3 ».

3. La grande efficacité du DD3 dans le phénomène d'adsorption, nous ont laissé à élargir notre étude de l'échelle laboratoire à l'échelle industrielle, en appliquant l'adsorption de cette argile sur un rejet résiduaire prélevé d'une tannerie à Jijel. Les résultats étaient très **prometteurs** : la diminution des paramètres indicateurs de la pollution notamment pour le DD3 activé avec un pourcentage de décoloration important.

Les résultats encourageants obtenus, nous laisse envisager à poursuivre cette étude avec une optimisation du procédé d'adsorption : influence du pH, la concentration initiale du colorant. Elargir l'étude de cinétique d'adsorption à la détermination des paramètres tels que la vitesse, l'ordre de la réaction complétée avec une étude thermodynamique.

Appliquer le processus d'adsorption à d'autres unités industrielles de textiles et de cuirs en utilisant des argiles kaolinitiques Algériennes traitées et caractérisées.



UNIVERSITÉ DE MASARA

RÉSUMÉ

Les rejets de l'industrie de tannerie constituent d'énormes nuisances pour l'environnement et précisément la santé humaine, en particulier les différents colorants qui sont utilisés en excès pour améliorer l'industrie teinturière. 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 ces argiles locales de l'Est Algérien, nous avons sélectionnés l'argile de Djebel Debagh « DD3 » et l'argile Tamazert « AT ». Les études d'adsorption effectués sur des colorants d'une tannerie, le Bordeaux Coriacide 3B, le Bleu Derma R67 et le Brun Coriacide3J, sur les argiles activées de Djebel Debagh et Tamazert sont avérés prometteuses puisque la décoloration dépasse 90% notamment pour le DD3 qui présente la meilleure capacité de rétention même par rapport aux argiles largement appliquées dans l'adsorption comme « la Bentonite » et une autre argile importée d'Italie « CAPBC ». Nous avons caractérisé toutes nos argiles par des méthodes physico-chimiques pour leur évaluation structurale et texturale. Enfin, nous avons démontré l'efficacité de « DD3 » dans le domaine du traitement des eaux résiduaires de tannerie à l'échelle industrielle et qui a confirmé qu'il est le meilleur adsorbant des colorants anioniques par rapport aux autres argiles.

MOTS CLÉS : adsorption, argile, DD3, décoloration, colorant anionique

ABSTRACT

The discharge of the tannery industry constitutes enormous nuisances for the environment and exactly for the human health, in particular the various coloring agents 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 » clay's. The studies of the adsorption made with tannery coloring agents: Coriacide Claret 3B, Derma Blue R67 and the Coriacide Brown 3J, on activated Djebel Debagh and Tamazert clay's are promising, since the discoloration exceeds 90 %, particularly for the DD3 which presented a better retention capacity by comparison to clays widely applied in the adsorption as the « Bentonite » and another clay imported from Italy « CAPBC ». We have characterized all our clays by physico-chemical methods for their structural and textural evaluation. Finally, we have demonstrated the efficiency of « DD3 » in the field of water treatment of tannery in the industrial scale which confirmed that it is the best adsorbent of anionic coloring agents compared to the other clays.

KEY WORDS: Adsorption, clays, DD3, discoloration, anionic coloring agents