



UNIVERSITE DE STRASBOURG

Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg (UMR7517)

THESE

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE STRASBOURG

Spécialité : Géochimie de l'Environnement

Présentée par

Emna ERRAIS

Réactivité de surface d'argiles naturelles
Etude de l'adsorption de colorants anioniques

Soutenance prévue le 21 mars 2011 devant le jury constitué de :

Joëlle DUPLAY	EOST Strasbourg	Directeur de thèse
Fadila DARRAGI	Université de Tunis El Manar	Directeur de thèse
Gerhard SCHÄFER	EOST Strasbourg	Examinateur
Malika AYADI-TRABELSI	Université Tunis Carthage	Rapporteur externe
Ruben OCAMPO-TORRES	ECPM Strasbourg	Rapporteur interne
Saâdi ABDELJAOUAD	Université de Tunis El Manar	Rapporteur externe

Dédicaces

À mes parents

À mes sœurs

À tous ceux qui me sont chers

REMERCIEMENTS

La présente étude a été réalisée au sein du Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg (LHyGeS). Elle s'inscrit dans le cadre d'une cotutelle entre la Faculté de Sciences de Tunis et l'Université de Strasbourg.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à *Jöelle Duplay*, chargée de recherches au CNRS qui a accepté de m'encadrer dans cette thèse tout en me soutenant tout au long de son élaboration. Je la remercie pour le temps qu'elle a accepté de consacrer aux nombreux problèmes qui se sont posés tout au long de ce travail, parfois désagréables et très « administratifs » mais toujours dans la bonne humeur. Merci pour la confiance que vous m'avez accordée malgré toutes les difficultés rencontrées. Qu'elle trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

Mes remerciements vont aussi à *Fadila Darragi*, professeur à la Faculté des Sciences de Tunis. Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance d'avoir co-dirigé cette thèse dans la continuité de mon stage de Master. Tout au long de ces années, vous avez su réveiller ma curiosité et orienter mes recherches aux bons moments. Pour votre confiance et vos conseils, je vous remercie vivement

Madame *Malika Trabelsi Ayadi*, professeur à la faculté des Sciences de Bizerte me fait l'honneur de présider ce jury. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

J'exprime ma vive reconnaissance à Gerhard SCHÄFER, professeur à l'Université de Strasbourg, à *Ruben O'compo*, directeur de recherche au CNRS, et à *Saadi Abdeljaouad*, professeur à la Faculté des Sciences de Tunis pour m'avoir honoré de leur présence en acceptant d'être rapporteurs de ce travail et de le juger.

Je remercie également toute l'équipe du LHyGeS et tous mes collègues qui pendant les années de doctorat m'ont aidé professionnellement et moralement je les remercie de tout mon cœur.

Je tiens à remercier particulièrement *Mohamed Khodja*, *Mourad El Habiri*, et *Raymonde Baltenweck-Guyot* pour leur précieuse aide et leur grande disponibilité.

Cela va de soi, je remercie évidemment ma famille pour son irremplaçable et inconditionnel soutien. Ils ont été présents pour écarter les doutes, soigner les blessures et partager les joies. Cette thèse est un peu la leur, aussi. Un grand merci pour mes chers parents et mes deux adorables sœurs.

Mes remerciements vont aussi à ma grande famille, mes tantes, mes oncles, mes cousines et mes cousins, qui avec cette question récurrente, « quand est-ce que tu la soutiens cette thèse ? », bien qu'angoissante en période fréquente de doutes, m'ont permis de ne jamais dévier de mon objectif final. Merci à *Imen* et *Hanène* pour leur précieuse aide et leurs beaux dessins.

Un soir à Strasbourg. Quel chemin parcouru depuis ce temps là où on a fait connaissance! Merci à *Inès* et son mari *Ahmed*, à *Salsabil* et *Sana* ; ma seconde famille. Je voudrais les remercier d'une manière absolument incroyable (mais tout de même jamais assez grande). Qu'ils trouvent ici l'expression de ma grande reconnaissance.

Je n'oublie pas tous mes chers amis que j'ai croisé lors de cette aventure et que j'ai partagé avec eux des bons moments, autour d'un café ou d'un repas. Je vous remercie pour votre sympathie et vos encouragements.

Enfin, mes réflexions vont vers moi-même mais comment puis-je m'exprimer? Alors, je dis juste un mot: La thèse? C'est déjà du passé. Et la suite??????????

RESUME

Les industries du textile rejettent de grandes quantités d'eaux usées présentant un risque de toxicité. Il existe déjà des traitements tels que l'adsorption sur charbon actif qui est un processus efficace mais onéreux et qui produit une boue constituant elle-même une menace environnementale. Les argiles pourraient être des matériaux adsorbants alternatifs à la fois économiques et moins polluants. Ce sont des phyllosilicates à grandes capacités d'adsorption dues à leur grande surface spécifique et à leurs charges de surface. Beaucoup d'auteurs ont étudié l'adsorption de colorants cationiques par les argiles naturelles, mais peu se sont intéressés aux colorants anioniques difficilement adsorbables sur ces supports. Le but de ce travail est de mieux comprendre les phénomènes d'adsorption par les argiles naturelles, de colorants anioniques rencontrés dans les effluents teinturiers. L'argile naturelle de Fouchana (composée de smectite, kaolinite et illite), et des argiles standards ont été choisies pour étudier l'influence des conditions physicochimiques du milieu (température, pH, salinité), mais aussi de la nature de l'argile sur la thermodynamique et la cinétique de l'adsorption. Les résultats des essais confrontés à des modèles d'adsorption ont permis de décrire l'adsorption comme un processus spontané, exothermique et de cinétique de pseudo second ordre. C'est la kaolinite qui présente la meilleure capacité d'adsorption alors que la smectite et l'illite jouent un rôle mineur. Les processus mis en évidence sont pour certains, communs aux différents types d'argile, comme l'adsorption au niveau des liaisons brisées en bordure de feuillet par remplacement d'hydroxyles, ou adsorption via des complexes métalliques eux-mêmes adsorbés. Un processus, particulier chez la kaolinite, est lié à la présence de surfaces acides qui permettent l'adsorption d'anions via des liaisons hydrogène. En conclusion, l'argile naturelle de Fouchana est un bon adsorbant de colorants anioniques dans les conditions expérimentales de ce travail.

ABSTRACT

There are significant amounts of unused dyes remaining in wastewater from the textile and dyeing industry. The release of these effluents causes abnormal coloration of surface waters and there is a risk of toxicity. Numerous techniques have been employed and investigated extensively for color removal from wastewater. Activated carbons are very efficient and have been preferentially used for the adsorption of dyes, but their use is restricted due to high cost. Therefore, there is growing interest in using alternative adsorbents that are cheaper and commercially available. Clays are cheaper than activated carbons and may be efficient adsorbents, because they are lamellar minerals with structures providing high specific surface areas and large adsorption capacities. Many authors have studied the adsorption of cationic dyes on natural clays, but few studied anionic dye adsorption as they hardly adsorbate on clay. The aim of this work is to better understand the adsorption phenomena on natural clays, of anionic dyes encountered in dyeing effluents. The Fouchana clay chosen for this study is composed of smectite, kaolinite and illite. Standard clays were also selected. Different tests were performed for studying the adsorption influence of physicochemical environmental conditions (temperature, pH, salinity). Furthermore, the thermodynamic and kinetic parameters estimations show that the adsorption process is spontaneous, exothermic and that the kinetics is best described by a pseudo-second order model. Kaolinite has the best adsorption capacity while smectite and illite play a minor role. The adsorption at the broken edges by replacing hydroxyl groups or via adsorbed metal complexes is a common process for the different types of clay. A process restricted to kaolinite species is related to the presence of acidic surfaces that allow the adsorption of anions via hydrogen bonds. In conclusion, the natural clay Fouchana is a good adsorbent for anionic dyes under the experimental conditions of this work.

TABLE DES MATIERES

<i>PROBLEMATIQUE</i>	<i>XVIII</i>
<i>INTRODUCTION GENERALE</i>	<i>XIX</i>

Partie I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : GENERALITES SUR LE SOUS-SECTEUR D'ENNOBLISSEMENT TEXTILE EN TUNISIE

I- Situation actuelle du secteur textile en Tunisie	25
II- Généralités sur les colorants.....	26
III- Classification des colorants	27
III-1- Classification chimique des colorants	27
III-1-1- Colorants azoïques	27
III-1-2- Colorants anthraquinoniques	27
III-1-3- Colorants indigoïdes	27
III-2- Classification tinctoriale.....	27
IV- Problèmes environnementaux issus de l'industrie textile	29
V- Actions curatives : traitements des colorantS	31
V-1- Méthodes physiques	33
V-1-1- Filtration sur membrane	33
V-1-2- Adsorption.....	33
V-2- Méthodes physico-chimique :- Coagulation – Flocculation :	33
V-3- Méthodes chimiques.....	34
V-4- Méthodes biologiques	34

Chapitre II: MINERALOGIE, STRUCTURE ET PROPRIETES CHIMIQUES DES ARGILES

I- Minéralogie et cristallographie des argiles.....	37
II- Types structuraux et classification des argiles	39

**Chapitre III: PROPRIETES PHYSICO CHIMIQUES DES ARGILES, ET
PHENOMENE D'ADSORPTION**

I- Description de l'adsorption de surface d'argile.....	49
I-1 Interactions entre ions et surfaces chargées des argiles	50
I-2- Théorie des échangeurs d'ions	52
I-3- Propriétés acido-basiques des sites réactionnels	53
I-4- Charges électriques de surface	56
I-5- Charge permanente du feuillet	56
I-6- Charge de bordure de feuillet	56
II- Modélisation de la cinétique de l'adsorption	57
III- Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption	59
III-1-Surface spécifique	60
III-2-Porosité	60
III-3-Nature de l'adsorbat	60
III-4-Polarité	60
III-5-pH.....	60
III-6-Température.....	61
IV- Adsorption en système batch	61
IV-1-Isothermes d'adsorption	61
IV-2-Classification des isothermes d'adsorption	62
IV-2-1- Les isothermes de type C	62
IV -2-2- Les isothermes de type L	62
IV -2-3- Les isothermes de type H.....	62
IV -2-4- Les isothermes de type S.....	63
IV -3 -Modélisation des isothermes concaves	63
IV -3-1 -Les modèles de Freundlich :	63
IV -3-1-1- Le modèle simple de Freundlich.....	63
IV -3-1-2 -Le modèle modifié de Freundlich pour l'adsorption compétitive	64
IV -3-2 -Les modèles de Langmuir	64
IV -3-2-1 -Le modèle simple de Langmuir	64
IV -3-2-2-Le modèle modifié de Langmuir pour l'adsorption compétitive	65
V -Adsorption d'anions organiques par les argiles	66
V-1- Adsorption d'anions organiques dans l'espace interfoliaire des smectites	67
V-2- Complexes d'intercalation dans les kaolinites.....	68

Partie II: MATERIELS ET METHODES

Chapitre IV: MATERIELS

I- Méthodes de dosage du colorant et de caractérisation des eaux.....	70
I- 1- Spectrophotométrie d'absorption	70
I-1-1- Dispositif expérimental.....	70
I-1-2- Mesure du coefficient d'absorption molaire	71
I-1-3-Procédure expérimentale	72
I- 2- Spectromètre d'Emission atomique- Plasma couplé d'induction (ICP MS-AES) ..	72
I-2- 1-Principe du fonctionnement de l'ICP-MS	73
I-2- 2-Préparation des échantillons, des standards et des blancs	73
I-3- Spectrométrie de masse.....	74
II- Méthodes de caractérisation des matériaux	75
II- 1- La diffraction des rayons X.....	75
II-1-1- Principe de la diffraction des rayons X	76
II-1-2- Conditions expérimentales	77
II-2- Microscopie Electronique à Balayage	78
II-3- Microscope électronique à transmission (MET)	79
II-4- Microscope électronique à balayage environnemental (ESEM).....	80
II-5-Granulométrie laser	81
II-6- Mesures de la surface spécifique (Méthode BET)	81
II-7- Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC)	84
II-8- Mesure du potentiel zêta.....	84
II-9- Mesure de charges de bords des argiles par titrage potentiométrique.....	85
II-10-Test Hoffman Klemens sur l'argile de Fouchana.....	88

Chapitre V: METHODES

I-Adsorbants.....	89
I-1-Argile de Fouchana.....	89
I-2- Argiles standards	90
II- Colorants	92
III- Méthodologie des expériences d'adsorption.....	96

III- 1- Expériences de type « batch »	96
III- 1-1-Influence du pH	97
III-1-2- Influence de la vitesse d'agitation	97
III-1-3- Influence de la température	97
III-1-4- Influence de la concentration initiale de la solution	97
III-1-5- Influence de la quantité initiale d'argile	98
III-1-6- Influence de la concentration de sel ajouté	98
III-2 Expériences d'adsorption en variant le type d'argile	98
III-3- Isothermes d'adsorption	99
II-3-1- Isothermes simples	99
II-3-2- Isothermes modifiées pour la multi adsorption	99

Partie III: RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Chapitre VI: DECOLORATION DE L'EFFLUENT TOTAL PAR L'ARGILE DE FOUCHANA

I- Expérience de sorption de l'effluent teinturier par l'argile de Fouchana.....	101
I-1- Prélèvement et conservation des échantillons de l'effluent teinturier	101
I-2- Argile	101
I-3- Expériences de sorption	102
II- Caractérisation de l'adsorption de l'effluent par l'argile de Fouchana	104
II-1- Observation microscopique	104
II-2- Un espace basal non modifié	105
III- Critères d'utilisation des eaux usées traitées pour l'irrigation.....	106
IV- Conclusion	109

Chapitre VII: EXPERIENCES DE SORPTION DES COLORANTS PAR L'ARGILE DE FOUCHANA

I- Détermination des conditions optimales de l'adsorption des colorants par l'argile de fouchana.....	108
I-1-Influence du pH sur l'adsorption des colorants.....	110
I-2- Influence de la vitesse d'agitation et le temps d'agitation.....	111
I-3-Influence de la température.....	112
I-4- Influence de la concentration initiale des colorants	113
I-5- Influence de la masse initiale de l'argile dans les solutions de colorants.....	114

I-6-Influence de la force ionique sur l'équilibre d'adsorption des colorants sur l'argile	114
I-7- Modélisation des isothermes d'adsorption.....	115
I-7-1- Isothermes simples d'adsorption.....	115
I-7-1-1- Application du modèle de Freundlich pour le colorant rouge RR 120	115
I-7-1-2- Application du modèle de Langmuir pour le colorant rouge RR 120 .	116
I-7-2- Isothermes modifiées de Freundlich.....	117
II- Cinétique d'adsorption.....	118
III- Conclusion	119

**Chapitre VIII: ADSORPTION DU COLORANT PAR DES ARGILES STANDARDS
DANS LES CONDITIONS OPTIMALES**

I- Expérience de sorption des analogues espèces argileuses présentes dans l'argile de Fouchana (une montmorillonite (SWy-1), une kaolinite (KGa-2), et une illite (IMt-2)).....	120
I-1- Influence du ratio « kaolinite /montmorillonite » sur l'adsorption du colorant	121
I-2- Influence de la force ionique sur l'adsorption.....	122
II- Expérience de sorption de MX80, de la smectite d'aix et de la beidellite SBld-1	124
II-1- Influence de la répartition des charges dans les smectites.....	124
II-2- Influence du cation interfoliaire compensateur de charge	126
III- Cinétique d'adsorption	128
IV – Conclusion	129

Chapitre IX: CARACTERISATION DU PROCESSUS D'ADSORPTION

I- Caractérisation thermodynamique de l'adsorption	131
II- Caractérisation des propriétés de surface des argiles	135
II- 1- Texture et structure des argiles étudiées	135
II-1-1- MEB	135
II-1-2-ESEM	137
II-2-Surface spécifique, capacité d'échange cationique et cations échangeables	139
II-3- Potentiel zêta.....	144
II-3-1 Généralités	144
II-3-2 Résultats.....	146
II-4-Charge de surfaces des argiles par titrage potentiométrique	148
II-4-1-Titrage référence du sel de fond (blanc).....	148

II-4-2-Titrages des suspensions	148
II-4-3 Effet des ions indifférents (NaCl)	150
II-4-4 Point de charge nulle	151
II-4-4-1 Répartition des charges de surface des argiles avant adsorption en fonction du pH.....	152
II-4-4-2 Répartition des charges de surface des argiles après adsorption en fonction du pH.....	155
III- Traitement statistique : Analyse en Composante Principale (ACP)	156
III-1- 1 ^{er} traitement ACP.....	157
III-2- 2 ^{ème} traitement ACP	159
IV- Expériences de désorption.....	161
V- Discussion et processus d'adsorption.....	162
V-1- Smectite	164
V-2- Kaolinite	165
V-3- Illite	166
 CONCLUSION GENERALE	 168
BIBLIOGRAPHIES	172
ANNEXES	190

LISTE DES FIGURES

Figure. 1: Concentration des entreprises par zone administrative	25
Figure. 2: Comportement du colorant direct en présence des fibres	28
Figure. 3: Comportement du colorant à mordant en présence du textile.....	29
Figure. 4: Dangers des rejets textiles.....	30
Figure. 5: Conséquences de la bio-accumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau	31
Figure. 6 : Structure générale des phyllosilicates (White, 1999)	37
Figure. 7: Eléments structuraux : les tétraèdres (Eslinger et Peaver, 1988).	38
Figure. 8: Eléments structuraux : les octaèdres (Eslinger et Peaver, 1988).....	38
Figure. 9: Modèle structural de kaolinite, a- feuillet tétraédrique, b- octaèdre les atomes coordonnés peuvent être Al, Fe, ou Mg, c- feuillet octaédrique, d- modèle schématique de la couche de Kaolinite (Celso and <i>al.</i> , 1998).....	40
Figure. 10: Classification des minéraux argileux 2/1 dioctaédriques (Eslinger & Peaver, 1988)	41
Figure. 11: Représentation d'une vermiculite (White, 1999).	41
Figure. 12: Représentation d'une smectite (White, 1999).	42
Figure. 13: Modèle structurale l'illite (Celso and <i>al.</i> , 1998)	43
Figure. 14: Représentation de la chlorite (White, 1999).	43
Figure. 15: Argiles fibreuses: Exemple de la palygorskite (Chamley, 1989).....	44
Figure. 16: Familles argileuses (Moore & Reynolds, 1989).....	45
Figure. 17: Sites d'adsorption présents à la surface de minéraux argileux présentant une charge structurale.	48
Figure. 18: Structure d'une plaquette de kaolinite (Carty, 2000)	49
Figure.19 : Représentation schématique de l'interface oxyde-solution et variation de la distribution des charges et du potentiel électrique (Konan, 2006).....	51
Figure.20: Etat de charge des surfaces d'une plaquette de kaolinite tel que proposé par Sposito (1984).....	55

Figure. 21: Classes des isothermes d'après Gilles <i>et al</i> cité par Naib (2006).....	63
Figure. 22: Schéma du dispositif expérimental (vu de dessus) (Reyes-Perez, 2009).	71
Figure. 23 : Schéma de principe du spectromètre de masse	75
Figure. 24 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X « EDS ».....	79
Figure. 25 : Schéma d'adsorption de gaz sur la surface du solide.	82
Figure. 26: Cellule de titrage.....	86
Figure. 27 : Carte de localisation de l'argile utilisée dans cette étude	89
Figure.28 : Taille du colorant rouge RR 120 par <i>Material studio program</i>	93
Figure.29 : Structure des colorants : rouge RR 120 (a), orange RO 84 (b) et bleu RB 160 (c).....	94
Figure.30: Spectre de masse de la molécule de colorant rouge en mode négatif et en solution acide.....	95
Figure. 31: Agitateur mécanique Heidolph REAX 20.....	102
Figure. 32: Evolution temporelle de différents paramètres physico-chimiques de l'effluent teinturier après traitement par l'argile de Fouchana.....	103
Figure. 33: Image d'agrégat de Fouchana avant (a) et après adsorption des colorants (b) vu au microscope électronique à balayage	104
Figure. 34: Agrégat d'argile avant et après adsorption de l'effluent vu au microscope électronique à transmission (1 μm)	105
Figure. 35: Diffractogrammes des rayons X de l'argile Fouchana après adsorption des polluants de l'effluent teinturier	106
Figure. 36 : Diagramme de classification des eaux d'irrigation (USSS, 1954).....	108
Figure. 37: Influence du pH sur l'adsorption des colorants réactifs	111
Figure. 38: Cinétique d'adsorption des colorants ($C_0=20 \text{ mg l}^{-1}$, $T= 20 \text{ }^\circ\text{C}$).....	112
Figure. 39: Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption des deux colorants. ($C_0=20 \text{ mg l}^{-1}$, $T= 20 \text{ }^\circ\text{C}$).	112
Figure. 40: Effet de la température sur l'adsorption des deux colorants.....	113
Figure.41: Influence de la concentration initiale des colorants en solution ($T= 20 \text{ }^\circ\text{C}$, 450 rpm).	113
Figure.42: Influence de l'augmentation de la force ionique sur l'adsorption du colorant rouge RR 120.....	114

Figure.43: Isotherme d'adsorption du colorant étudié	115
Figure. 44 : Cinétique d'adsorption du colorant rouge RR120 sur l'argile de Fouchana ; données expérimentales et points théoriques obtenus par modélisation selon le modèle du pseudo second ordre.	119
Figure. 45 : Evolution du taux d'adsorption du colorant par SWy-1, KGa-2, IMt-2 et Fouchana (pH de la solution du colorant, T ambiante, force ionique nulle)	121
Figure. 46: Influence du pourcentage de la kaolinite dans l'adsorption du colorant (pH de la solution du colorant, T ambiante, force ionique nulle)	122
Figure. 47: Influence de la force ionique sur l'adsorption du colorant (pH de la solution du colorant, T ambiante).....	123
Figure. 48 : Mode d'agrégation de particules d'argile coagulées en fonction du pH et de la force ionique	123
Figure. 49: Cinétique d'adsorption du colorant rouge RR 120 par la bentonite MX80, la smectite d'Aix-Li, la beidellite SBld-1 et la SWy-1 (pH de la solution du colorant, T ambiante, force ionique nulle).....	125
Figure. 50 : Evolution du taux d'adsorption du colorant rouge RR 120 par SWy-1 homoionique par smectite d'Aix homoionique (pH de la solution du colorant, T ambiante, force ionique nulle).....	126
Figure. 51 : Energie libre d'adsorption ΔG (kJ mol^{-1}) des colorants sur Fouchana, SWy-1, KGa-2 et IMt-2 à $T=20^{\circ}\text{C}$	134
Figure. 52: Texture et structure des argiles avant et après adsorption au MEB : Fouchana (a, a ₁) SWy-1 (b, b ₁) et KGa-2(c, c ₁), SBld-1 (d, d ₁)	136
Figure. 53 : Texture et structure des argiles avant et après adsorption à l'ESEM : Fouchana (a, a ₁ , a ₂) SWy-1 (b, b ₁ , b ₂) et KGa-2(c, c ₁ , c ₂), et IMt-2 (d, d ₁ , d ₂)	138
Figure. 54 : CEC par cation, dans les argiles avant et après adsorption de colorant	143
Figure. 55 : Mode d'agrégation de particules en suspension et épaisseur de la double couche diffuse en fonction du pH et de la force ionique, Mietta et <i>al.</i> (2009).....	145
Figure. 56 : Description des différents niveaux de porosité dans les argiles.....	145
Figure. 57: Porosité de la kaolinite en fonction du pH, Zbik et <i>al.</i> (2008).....	146
Figure. 58 : Potentiel zêta (en valeur absolue) des argiles avant et après adsorption	147
Figure. 59 : Courbe de titrage potentiométrique brute de l'argile de Fouchana (avant adsorption de colorant) dans une solution de NaCl (0,01 M).	149

Figure. 60 : Variations de concentration en acide et base de KGa-1 (a) et Fouchana (b)	149
Figure. 61 : Courbe de titrage brute de la kaolinite KGa-2 pour deux forces ioniques (0,1 M et 0.01 M)	150
Figure. 62 : Courbe de densité des charges en fonction du pH pour l'argile de Fouchana avant adsorption de colorant.	152
Figure. 63 : Charges de Fouchana, SWy-1, KGa-2 et IMt-2 en fonction du PZNPC	154
Figure. 64 : PZNPC apparents des argiles avant adsorption de colorant, et du système argile-colorant après adsorption	156
Figure. 65 : Répartition des variables et des échantillons du 1 ^{er} traitement ACP a) avant adsorption, b) après adsorption	158
Figure. 66 : Répartition des échantillons et des variables après adsorption du 2 ^{ème} traitement ACP	160
Figure. 67 : Répartition des échantillons et de variables avant et après adsorption du 2 ^{ème} traitement ACP	160
Figure. 68 : Concentration de colorant RR 120 adsorbé et désorbé par Fouchana, KGa-1 et SBld-1	161
Figure. 69 : Liaisons probables dans la porosité ouverte chez la kaolinite	164
Figure. 70 : Schéma d'adsorption du colorant sur un feuillet de smectite	165
Figure. 71 : Schéma d'adsorption du colorant sur une particule de kaolinite	166
Figure. 72 : Schéma d'adsorption du colorant sur une particule d'Illite	167

LISTE DES TABLEAUX

Tableau. 1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante.....	26
Tableau. 2: Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants (Zawlotzki, 2004).....	32
Tableau. 3 : Classification des phyllosilicates 1 :1 et 2:1.....	39
Tableau. 4: Familles argileuses (Holtzapfell, 1985).....	45
Tableau. 5: Classification générale des minéraux argileux (Caillière et <i>al.</i> , 1982).	46
Tableau. 6: Ordre de grandeur de la capacité d'échange cationique CEC pour trois types d'argile (Dejou, 1987)	53
Tableau. 7: Conductivité et SAR des eaux teinturières traitées	108
Tableau. 8: Cinétique de l'adsorption du colorant rouge par l'argile de Fouchana pH de la solution du colorant, T ambiante, force ionique nulle)	118
Tableau. 9 : Répartition des charges dans les feuillets (calculée pour une maille) de SWy-1, MX80, SBld-1et smectite d'Aix.....	125
Tableau. 10: Quelques exemples d'énergie d'hydratation de quelques cations (Bernard et Busnot, 1996).....	128
Tableau. 11: Paramètres cinétiques des différentes argiles utilisées dans l'adsorption du colorant	129
Tableau. 12: Paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption de colorant RR 120 par les argiles	133
Tableau. 13: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de colorants anioniques par les argiles : données de la littérature.....	134
Tableau. 14: Caractéristiques physiques des différentes argiles étudiées	139
Tableau. 15: Différence entre CEC de l'argile et la somme des CEC mesurées par type de cation (Na, K, Ca et Mg) donnant une estimation de la CEC pour le proton H ⁺	142
Tableau. 16 : Valeurs de potentiel zêta des argiles avant et après adsorption et pH de la solution correspondant.....	147
Tableau. 17 : Variations du pH dans les suspensions d'argile avant adsorption de colorant en fonction de la force ionique	151
Tableau. 18 : Points de charge nulle apparents pour l'argile de Fouchana, KGa-2, SWy-1, IMt-2, et PZC tirés de la littérature. PZNPC : pH au point de densité de charge nulle pour chaque force ionique.....	153
Tableau.A. 19 : PZNPC pour l'argile de Fouchana, KGa-2, SWy-1, et IMt-2 après adsorption	155

LISTE DES ABBREVIATIONS

- q_t : quantité d'adsorbat au temps t (mg g^{-1})
 q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg g^{-1})
 q_m : quantité maximale d'adsorption (mg g^{-1})
 C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg l^{-1});
 C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg l^{-1}).
 t : temps de contact (min)
 T : température absolue ($^{\circ}\text{K}$)
 V : volume de la solution (l) ;
 m : masse d'adsorbant (g) ;
 k_F : coefficient de Freundlich (l g^{-1})
 n : facteur d'hétérogénéité (isotherme de Freundlich)
 b : rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption (isotherme de Freundlich)
 ΔG : variation de l'énergie libre (kJ mol^{-1})
 ΔH : variation de l'enthalpie (kJ mol^{-1})
 ΔS : variation de l'entropie (J mol^{-1})
 ε : permittivité diélectrique du milieu ($\text{C V}^{-1} \text{m}^{-1}$)
 I : force ionique de la solution (mol l^{-1})
 e : charge élémentaire ($1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}$)
 k : constante de Boltzmann ($1,381 \cdot 10^{-23} \text{J K}^{-1}$)
 k_1 : constante de vitesse d'adsorption pour le modèle cinétique du premier ordre (min^{-1}).
 k_2 : constante de vitesse d'adsorption pour le modèle cinétique du pseudo second ordre ($\text{g mol}^{-1} \text{min}^{-1}$)
 k_{int} : constante de la diffusion intra particule ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)
 h : taux initial d'adsorption ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)
 A absorbance (sans unité)
 I_0 et I : intensités lumineuses avec les cellules remplies respectivement avec de l'eau distillée et avec une solution aqueuse du composé à étudier
 L : longueur de la cellule (cm)
 S_{BET} : surface spécifique de l'échantillon ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
 CEC : capacité d'échange cationique (cmol kg^{-1})
 $22,414$: volume occupé par une mole de gaz (l mol^{-1})
 N_a : nombre d'Avogadro ($6,0224 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$)
 σ : surface occupée par une molécule d'adsorbat à 77°K (m^2)
 V_M : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une monocouche moléculaire d'adsorbat (l)
 p : pression d'équilibre (kPa)
 p_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'essai (kPa)
 DCO : demande chimique en oxygène ($\text{mg O}_2 \text{l}^{-1}$)
 DBO_5 : demande biologique en oxygène ($\text{mg O}_2 \text{l}^{-1}$)
 MES : matière en suspension (mg l^{-1})

PROBLEMATIQUE

Les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que le domaine automobile, chimique, la papeterie et plus particulièrement le secteur textile, où toutes les gammes de nuances et de familles chimiques sont représentées. Les affinités entre le textile et les colorants varient selon la structure chimique des colorants et le type de fibres sur lesquelles ils sont appliqués. Il n'est pas rare de constater qu'au cours des processus de teinture 15 à 20 % des colorants, et parfois jusqu'à 40% pour les colorants soufrés et réactifs, sont évacués avec les effluents liquides qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable.

Ces rejets colorés posent un problème esthétique, mais également sanitaire car un grand nombre de ces colorants est toxique. Comme tous les composés organiques dangereux pour l'homme, les colorants synthétiques réclament des traitements spécifiques. Cependant les procédés classiques utilisés par les usines de traitements des eaux usées sont mal et parfois même pas adaptés à la dépollution de ces polluants biocides.

Une technique de traitement adaptée aux rejets de l'industrie de textile doit avant tout atteindre des performances équivalentes lorsqu'on doit traiter un effluent mélangé. C'est pour cela que le procédé d'adsorption (multiadsorption) sur charbon actif, est le procédé le plus utilisé et recommandé pour le traitement des eaux résiduaires dans les industries textiles (Walker et Weatherley, 1997).

Malgré son efficacité, le charbon actif reste un matériau onéreux et pour la plupart du temps importé, et la recherche de nouveaux produits qui proviennent d'une source bon marché et disponible, s'avère utile.

Nous nous sommes intéressés aux propriétés adsorbantes des argiles qui pourraient être utilisées dans le traitement des rejets de l'industrie du textile. L'utilisation de l'argile dans un nouveau process de traitement s'inscrirait dans un cadre de développement durable, par l'aspect environnemental et sociétal; mais il faut aussi tenir compte de l'aspect économique et de ce fait, chercher à utiliser une argile locale à proximité de l'industrie afin de réduire les coûts de transport.

L'objectif *d'intérêt général* à long terme est triple: diminuer la pollution, valoriser un déchet et recycler les eaux

INTRODUCTION GENERALE

La problématique de l'environnement fait désormais partie intégrante des stratégies de développement conçues et mises en œuvre dans chaque pays au niveau national comme au niveau sectoriel.

Les activités industrielles représentent une source de pollution très importante et contribuent d'une façon certaine à la détérioration de l'environnement et de la santé publique. En Tunisie, ces activités, génératrices de pollution, couvrent les domaines suivants : l'agro-alimentaire, l'extraction et la transformation du phosphate, la transformation du papier, les matériaux de construction, la production d'énergie et le textile.

C'est seulement avec la nouvelle prise de conscience écologique, qu'on se rend compte, qu'au delà des bénéfices et intérêts économiques, leur influence sur le milieu récepteur et l'environnement en général est loin d'être satisfaisante.

Les rejets de l'industrie du textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine, 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.

L'élimination de la couleur est considérée aussi importante que l'enlèvement des contaminants chimiques solubles incolores (Gupta et *al.*, 1991). La législation sur l'élimination des colorants des effluents industriels est devenue pendant ces dernières années de plus en plus sévères (Laing, 1991).

Certains colorants lors de leur dégradation produisent des substances cancérigènes et des produits toxiques. Par conséquent, leur traitement ne dépend pas seulement de la dégradation biologique (Kannan et Sundaram, 2001). Dans cette optique, plusieurs procédés ont été utilisés ; la coagulation-floculation (Kacha et *al.*, 1997), l'adsorption sur charbon actif et tout dernièrement l'électrocoagulation (Shin et Lee., 2006) entre autres, se sont révélés efficaces, mais dans la plupart des cas, très onéreux. Les recherches se sont alors orientées vers les procédés de traitement utilisant les matériaux naturels tels que les argiles, les matières agricoles (sciures de bois, déchets agricoles, charbons actifs...) et certains rejets industriels en raison de leur disponibilité et de leurs faibles coûts (Tahiri et *al.*, 2003, Albariji et *al.*, 2006).

Plusieurs travaux ont montré le rôle anti-polluant des argiles.

Les argiles sont des nanoparticules particulièrement remarquables de par leur ubiquité et leur réactivité. Leur taille nanométrique et leur structure en feuillets 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. L'étude de leur réactivité est un enjeu majeur en Sciences de l'Environnement, avec des retombées importantes tant sur le plan fondamental qu'appliqué en particulier dans la gestion et la protection des ressources comme l'eau.

L'intérêt qui lui est accordé se justifie par l'importance de la surface développée par ce matériau, par la présence de charges sur leur surface, leur possibilité d'échanger les cations et par une large disponibilité dans la nature (Kwolek, et *al.*, 2003).

De nombreux travaux se sont déjà portés sur l'adsorption de colorants cationiques par des argiles naturelles ou modifiées ; en revanche, peu de chercheurs se sont intéressés à l'adsorption de colorants anioniques sur les argiles (bien qu'ils soient aussi répandus que les colorants cationiques), où le plus souvent, ont utilisé une argile traitée. La raison majeure est probablement liée à la difficulté pour une argile naturelle d'adsorber des anions. En effet, les argiles sont porteuses, dans des conditions naturelles, de charges globales plutôt négatives attirant ainsi des cations plutôt que des anions. Pour attirer ces derniers, on a le plus souvent recours à des traitements de l'argile pour rendre la charge de surface positive, ou plus rarement du colorant anionique pour le rendre cationique. Ceci implique des manipulations supplémentaires et l'utilisation de produits complémentaires dans la méthodologie d'adsorption, donc un ajout de polluant et un surcoût de traitement, ce qui va à l'encontre de l'objectif d'une dépollution efficace à faible coût.

Autre constatation : la majeure partie des travaux s'est focalisée sur l'adsorption par l'argile, d'un seul colorant à la fois et rarement de plusieurs colorants qui entrent en compétition. De la même façon, un seul type de support argileux à la fois est étudié dans l'adsorption de colorant et non pas plusieurs types alors que les argiles naturelles sont rarement monominérales. Plusieurs questions peuvent se poser :

- divers colorants en mélange peuvent-ils s'adsorber sur l'argile et sont ils adsorbés efficacement ?

- des colorants de même type et de composition proche sont-ils adsorbés avec la même efficacité ?

- quelles sont les conditions (pH, température, force ionique etc...) optimales d'adsorption de colorants anioniques réactifs (de la famille des dichloro-triazines) utilisés dans l'industrie teinturière tunisienne ?

- des argiles de types différents et de propriétés différentes peuvent-elles adsorber un même colorant ?

- quelles sont les propriétés des argiles seules ou en association qui sont déterminantes dans l'adsorption (surface spécifique, répartition des charges, point de charge nulle, potentiel zêta, granulométrie, paramètres thermodynamiques etc...)

- une argile « naturelle » non traitée par calcination, acidification, ou fixation de molécules organiques, etc..., peut-elle être aussi efficace en adsorption de colorants anioniques qu'une argile pré-traitée ?

C'est pour tenter de répondre à ces questions que ce travail a été entrepris

La démarche scientifique adoptée consiste à mener des expériences d'adsorption en système batch de trois colorants réactifs anioniques largement utilisés dans l'industrie textile tunisienne (le rouge « CI Reactive Red 120 » (RR 120), l'orange « CI Reactive Orange 84 » (RO 84) et le bleu « CI Reactive Blue 160 » (RB 160)). Pour cela, nous avons effectué une étude expérimentale de la cinétique d'adsorption, en étudiant l'effet de certains paramètres importants influençant le pouvoir décolorant du matériau utilisé, en particulier, la vitesse d'agitation, le pH de la solution, la température, la concentration initiale en colorants et la masse d'argile utilisée. Les résultats issus de ces essais ont ensuite été confrontés aux modèles d'adsorption simples et modifiés concernant la multiadsorption pour le mélange de trois colorants.

Après avoir optimisé les paramètres opératoires dans l'étude du colorant présentant le plus d'affinité au matériau adsorbant (en l'occurrence le colorant rouge RR 120), nous avons tenté de voir l'influence des caractéristiques physico-chimiques des argiles sur l'adsorption de ce colorant, comme la nature du cation interfoliaire, la répartition des charges dans le feuillet, la densité de charge en fonction de la force ionique, et le point de charge nulle, afin de contribuer à une meilleure connaissance de l'adsorption de colorants anioniques par les argiles naturelles.

Objectifs scientifiques

Les objectifs plus précis de ce travail de thèse se résument en ces points :

- * Déterminer l'influence de la température, du pH, de la vitesse d'agitation, de la masse d'adsorbant, de la concentration de colorant et de la force ionique sur les équilibres d'adsorption.
- * Etablir et modéliser les isothermes d'adsorption du colorant rouge afin de déterminer les paramètres thermodynamiques de l'adsorption.
- * Comprendre la cinétique d'adsorption des différents colorants par les différents types argiles utilisées.
- * Etudier l'influence des cations interfoliaires, de la force ionique et le rôle que joue la répartition des charges de différents matériaux utilisés.
- * Mettre en évidence les processus d'adsorption du colorant anionique sur l'argile de Fouchana.

Structure du mémoire

Le mémoire s'articule en trois parties.

* Dans une première partie, nous présentons, un aperçu bibliographique sur les propriétés des colorants et des déchets du sous-secteur d'ennoblissement textile en Tunisie. Une étude visant à rappeler et à préciser les propriétés microscopiques et macroscopiques les plus significatives des matériaux argileux est également abordée. Nous nous sommes, plus particulièrement, attachés à mettre en évidence les propriétés physico chimiques des argiles, et l'interaction argile-colorant.

* La deuxième partie est plus spécifiquement consacrée à la présentation des méthodes utilisées dans la caractérisation minéralogiques et chimiques des matériaux étudiés. Suit, une étude minéralogique et morphologique plus approfondie du matériau choisi (Argile de

Fouchana) avec en dernier une partie dédiée à l'étude des expériences d'adsorption.

* La troisième partie porte dans un premier temps sur l'adsorption d'un effluent total de teinturerie et de trois colorants en particulier, par l'argile de Fouchana. Dans un deuxième temps nous étudions l'adsorption d'un colorant sur des argiles standard en tenant compte de l'influence du type d'argile, du cation interfoliaire, de la force ionique et de la répartition des charges. En dernier, nous caractérisons le processus d'adsorption du colorant anionique d'une part du point de vue cinétique et thermodynamique, et d'autre part en fonction des propriétés de surface des argiles.

Partie I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

GENERALITES SUR LE SOUS-SECTEUR D'ENNOBLISSEMENT TEXTILE EN TUNISIE

I- SITUATION ACTUELLE DU SECTEUR TEXTILE EN TUNISIE

L'industrie du textile-habillement a été, jusqu'en 1970, orientée vers le marché intérieur et occupait une place très modeste dans l'économie du pays. Après cette date, une politique d'exportation, à laquelle s'est ajoutée la loi sur l'encouragement des investissements et une grande stabilité politique, a permis à ce secteur industriel de se développer rapidement. La délocalisation importante de l'industrie textile européenne a également contribué à cette évolution.

La réorganisation des structures économiques et sociales du pays a ainsi provoqué le développement de ce secteur au point d'en faire, en quelques années, le premier secteur industriel employeur de main-d'œuvre et le premier exportateur.

En Tunisie, on trouve environ 2079 usines d'ennoblissement dont la moitié est orientée vers le secteur de délavage ; elles sont concernées par la gestion et le traitement de l'eau, et sont concentrées essentiellement dans les régions du « grand Tunis » et du Sahel (Figure 1) (CETTEX, 2009).

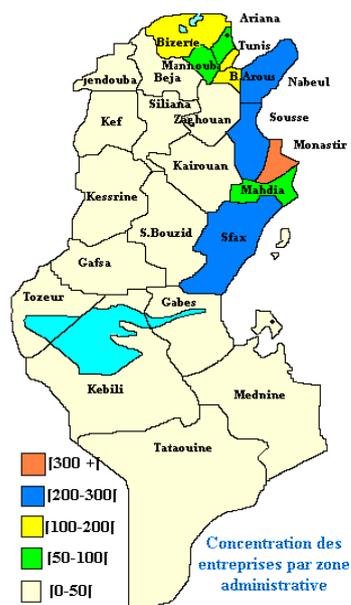


Figure. 1: Concentration des entreprises par zone administrative

II- GENERALITES SUR LES COLORANTS

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). D'après Witt (1876), la transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores, la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre les niveaux d'énergie propres à chaque molécule. D'une manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc) (Tableau 1) (Zawlotzki, 2004).

Tableau. 1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante.

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

III- CLASSIFICATION DES COLORANTS

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

III-1- Classification chimique des colorants

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (INRS, 2004).

III-1-1- Colorants azoïques

Ils ont pour chromophore le groupe $-N=N-$. Suivant le nombre de chromophores azoïques rencontrés dans la molécule on distingue les mono-azoïques, les bisazoïques et les polyazoïques. La classe de ces colorants est très développée et elle comporte plus de 1000 produits commercialisés et représente 50% environ de la production mondiale de colorants (INRS, 2004).

III-1-2- Colorants anthraquinoniques

Ils représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matières colorantes. Avec leurs nuances bleue et turquoise ils complètent les colorants azoïques jaunes et rouges. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle $>C=O$ sur un noyau quinonique qui est le chromogène (INRS, 2004).

III-1-3- Colorants indigoïdes

Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo servant principalement à la coloration des jeans, de formule chimique $C_{16}H_{10}N_2O_2$.

III-2- Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation ; celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. Il y a différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes (Shore, 1990).

- *Les colorants acides ou anioniques* : ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates. Ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles (Shore, 1990).

- *Les colorants basiques ou cationiques* : sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes (Shore, 1990).

- *Les colorants de cuve* : 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. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés à l'image de l'indigo, pour la teinture des articles jean.

- *Les colorants directs* contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres (Figure 2). Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

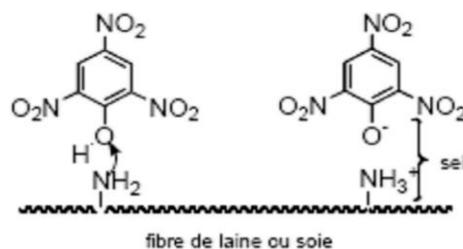


Figure. 2: Comportement du colorant direct en présence des fibres

- *Les colorants à mordants* contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile (Figure 3).

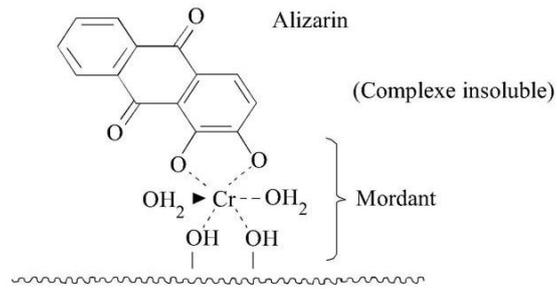


Figure. 3: Comportement du colorant à mordant en présence du textile.

-Les colorants réactifs 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 (Shore, 1990).

-Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol 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 (Shore, 1990).

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

IV- PROBLEMES 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, on dispose 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 résultent d'une combinaison complexe de

facteurs, tels que les types de fibres et les présentations de matières traitées, les techniques mises en œuvres et les types de produits chimiques et d'adjuvants utilisés.

Plusieurs phénomènes induits par les rejets teinturiers représentent des dangers pour l'environnement.

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

- **Sous-oxygénation** : Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. La dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau (Foussereau et al., 1971, Lizaso et al., 2000).

-**Couleur, turbidité, odeur** : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott *et al.* (1998) ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5×10^{-6} g.l⁻¹. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques (Figure 4).

- **Persistance** : Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradation biologique naturelle. Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique:

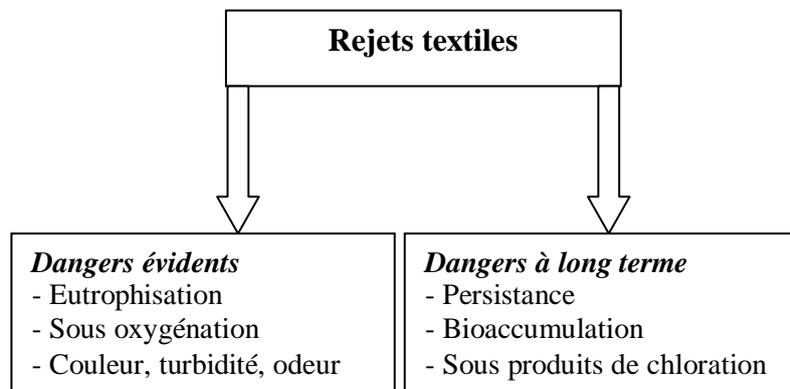


Figure. 4: Dangers des rejets textiles

-Bioaccumulation : Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (illustration du phénomène de bioaccumulation de pesticides (Figure 5) (Zawlotzki, 2004).

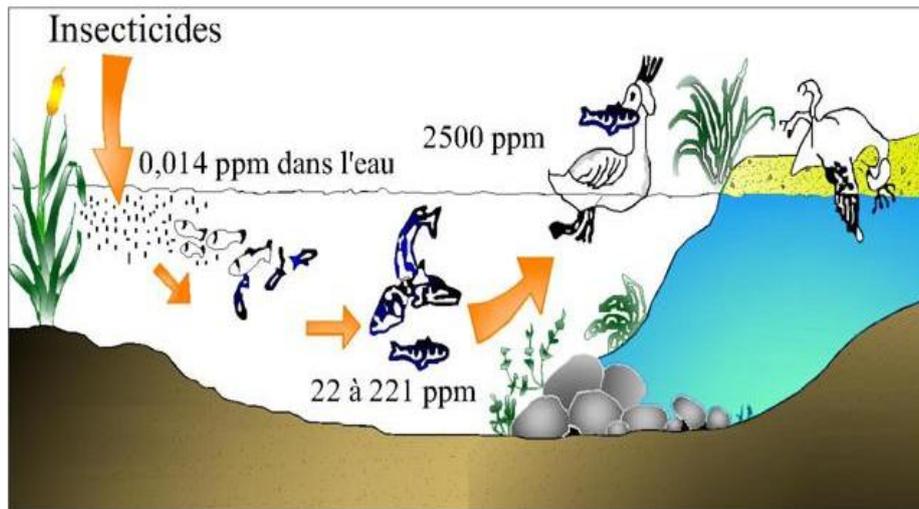


Figure. 5: Conséquences de la bio-accumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau

-Sous produits de chloration (SPD): Le chlore utilisé pour éliminer les micro-organismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes pouvant atteindre plusieurs centaines de mg l^{-1} . Les SPD sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme (Zawlotzki, 2004).

V- ACTIONS CURATIVES: TRAITEMENTS DES COLORANTS

Au cours des différentes étapes de teintures, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (Tableau 2). Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

Tableau. 2: Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants (Zawlotzki, 2004)

Classe de colorant	Fixation (%)	Fibres utilisées
Acide	80-93	Laine, nylon
Azoïque	90-95	Cellulose
Basique	97-98	Acrylique
De cuve	80-95	Cellulose
Direct	70-95	Cellulose
Dispersé	80-92	Synthétique
Réactif	50-80	Cellulose
Soufré	60-70	Cellulose

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide. Les techniques de dépollution, intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Koprivanac et *al.*, 1993, et Tan et *al.*, 2000, se divisent en trois types:

***Physique :**

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

***Chimique**

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),
- Réduction (Na₂SO₄),
- Méthode compleximétrique,
- Résine échangeuse d'ions.

***Biologique**

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie.

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

V-1- Méthodes physiques

V-1-1- Filtration sur membrane

Elle est pilotée par pression hydraulique et se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques mais l'osmose inverse reste la plus répandue (Sancha et al., 2000). La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran". L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

Ces procédés limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants en capitaux et le retraitement du concentré est jusqu'à six fois plus cher que celui de l'effluent originel (Zawlotzki Guivarch, 2004).

V-1-2- Adsorption

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. D'autres recherches ont opté pour valoriser ou utiliser d'autres matières naturelles (argile, sciure, écorce et farine de bois...) moins onéreuses pour l'extraction des colorants par adsorption (Yeddou, 2005, et Namane, 2005)

V-2- Méthodes physico-chimique :- Coagulation – Floculation :

Sous le terme de coagulation-floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des floculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floes). Les floes formés sont ensuite séparés par décantation et filtration, puis évacués. Les coagulants inorganiques tel que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre,

mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques. Par ailleurs, la coagulation - floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau.

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

V-3- Méthodes chimiques

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant des procédés biologiques, le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique. Les deux réactifs les plus souvent énumérés pour ce type de traitement sont H_2O_2 et Cl^- . Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie. Mais l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Arslan et *al.*, (1999) ont proposé de traiter les colorants azoïques par hypochlorure de sodium mais même si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanes cancérigènes pour l'homme avec les sous-produits de dégradation.

V-4- Méthodes biologiques

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories: les traitements aérobies en présence d'oxygène, les polluants organiques sont oxydés jusqu'au dioxyde de carbone. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Les traitements anaérobies s'effectuent en l'absence d'oxygène et forment du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. C'est un procédé efficace pour le traitement de déchets très chargés en matières organiques et le méthane formé peut être utilisé comme énergie de chauffage. Les conditions de réduction dans la digestion anaérobie sont adaptées à la décoloration des colorants azoïques par clivage de la liaison azo entraînant une destruction subséquente du groupe chromophore, mais une minéralisation complète est impossible dans ce type de procédé.

La dégradation des molécules initiales entraîne souvent la formation d'amines plus toxiques que la molécule initiale, qui finissent dans les sédiments aquifères peu profonds et les eaux souterraines.

Les méthodes de bio-traitement conventionnelles sont sans effet sur la plupart des colorants synthétiques à cause de leur structure polyaromatique complexe et leur nature réfractaire. La réduction de la coloration est estimée à seulement 10-20 % par les procédés biologiques (Zawlotzki Guivarch, 2004).

Chapitre II

MINÉRALOGIE STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES ARGILES

Le groupe des phyllosilicates avec les argiles, l'amiante, les micas, le talc, etc. est celui qui a le plus d'applications pratiques dans des domaines très variés : la céramique, les terres cuites, la cimenterie, la papeterie, la raffinerie, la catalyse, l'agriculture, l'industrie électrique, l'industrie thermique.

Le mot argile est cependant plus récent, il vient du grec Argilos dérivé d'Argos qui veut dire blanc. Les spécialistes des diverses techniques utilisant les matériaux argileux ont tenté de les caractériser par leur comportement au feu (pour les céramistes), par leurs propriétés adsorbantes et en particulier, décolorantes (pour les drapiers) et enfin par la dimension de leurs particules constitutives.

La définition des argiles de Lapparent (1937) est toujours valable « il s'agit d'un corps minéral caractérisé spécifiquement par la nature, le nombre et l'arrangement mutuel des atomes dont sa molécule physique se compose ».

Une argile naît majoritairement par altération des roches, puis est en perpétuelle évolution sur des temps à l'échelle géologique, en passant d'un minéral argileux à un autre (de smectite à illite par exemple) et en changeant ses propriétés initiales en fonction de l'environnement. L'argile abondante à la surface de la terre est aussi présente dans certaines météorites.

Le fait de parler de minéraux argileux implique que l'on en sélectionne une certaine catégorie en fonction de leur comportement. Le caractère argileux est lié à 4 types de critères (Méring, 1946 ; Pedro, 1965):

Division : les minéraux doivent se présenter à l'état de particules de très petites tailles, inférieure à 2 μm ;

- Faciès : leurs particules dissymétriques à tendance lamellaire peuvent glisser les unes sur les autres, ce qui leur confère la plasticité. Cette forme favorise également le piégeage de molécules liquides, en particulier de l'eau ;

- Dispersion : ces espèces doivent pouvoir constituer les suspensions colloïdales plus ou moins stables avec l'eau. Les propriétés interfaciales doivent donc jouer un grand rôle ;

- Constitution chimique : ce sont des silicates car seuls ces composés semblent pouvoir être caractérisés par les propriétés qui viennent d'être évoqués.

Ces conditions conduisent à souligner le caractère de phyllosilicate, terme par lequel on le désigne le plus souvent.

I- MINERALOGIE ET CRISTALLOCHIMIE DES ARGILES

Depuis plus d'un demi siècle, certains scientifiques internationaux comme Brindley et Brown (1980), Grim (1953), Caillère et Hénin (1982) et d'autres ont proposé une classification et une terminologie homogène des minéraux argileux.

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates. Ils se présentent sous forme de particules de petites dimensions.

On distingue 4 niveaux d'organisation:

- les plans sont constitués par les atomes;
- les couches tétraédriques ou octaédriques, sont formées par une combinaison de plans;
- les feuillets correspondent à des combinaisons de couches;
- le cristal résulte de l'empilement de plusieurs couches (Figure 6).

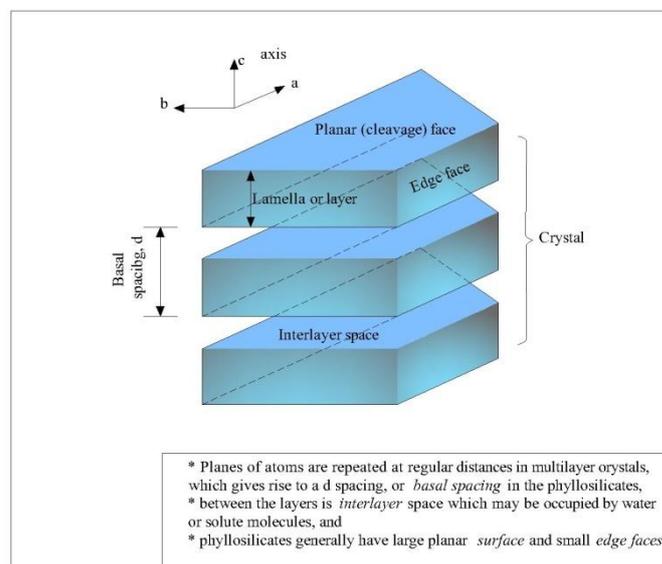


Figure. 6 : Structure générale des phyllosilicates (White, 1999)

L'organisation structurale des phyllosilicates se base sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- . Ces anions occupent les sommets d'assemblages tétraédriques O^{2-} (Figure 7) et octaédriques (O^{2-} et OH^-) (Figure 8). Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de taille variable (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}). Ces éléments

s'organisent planairement pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent) la structure est dénommée *dioctaédrique*. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle *trioctaédrique*.

Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédrique ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, Fe^{3+}) et /ou octaédrique ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$, Fe^{2+} , ou $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.

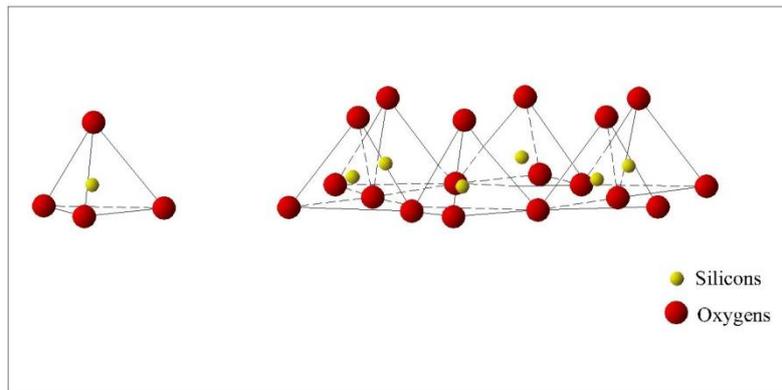


Figure. 7: Eléments structuraux : les tétraèdres (Eslinger et Peaver, 1988).

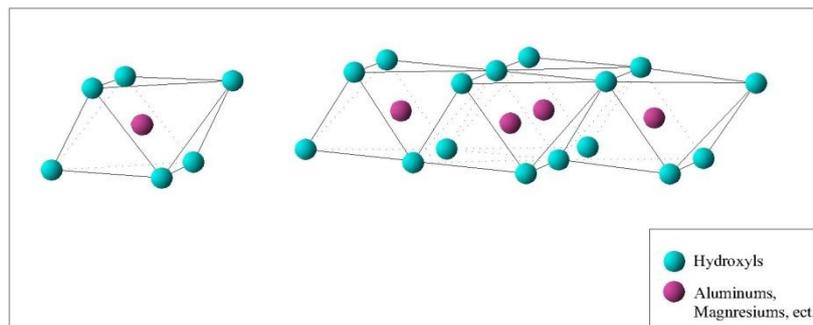


Figure. 8: Eléments structuraux : les octaèdres (Eslinger et Peaver, 1988).

II- TYPES STRUCTURAUX ET CLASSIFICATION DES ARGILES

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles, 1966-1972) et plus tard, ceux de Pédro (1994), ont permis d'aboutir à une classification (Tableau 3) qui repose sur l'utilisation des critères suivants:

- Type de feuillets 2:1 ou 1:1;
- Charge globale du feuillet;
- Nature des cations interfoliaires.

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes:

- Minéraux à 7 Å: Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1;
- Minéraux à 10 Å: Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1 ;
- Minéraux à 14 Å: Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires ;
- Minéraux interstratifiés: L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère pour établir une classification des phyllosilicates 2:1 (Tableau 3). Cette classification est déduite des travaux de McKenzie (1975) et Brindley (1996).

Tableau. 3 : Classification des phyllosilicates 1 :1 et 2:1

Feuillet	Charge par maille	Diocatédrriques	Triocatédrriques
1 :1	0	Kaolinite (Si ₄)(Al ₄)O ₁₀ (OH) ₈	Antigorite (Si ₄)(Mg ₃)O ₁₀ (OH) ₈
	≠0		Berthierines (Si _{4-x} Al _x)(Mg ²⁺ _{6-x} M ³⁺ _{3+x})O ₁₀ (OH) ₈
	≠0	Pyrophyllite (Si ₈)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₄	Talc (Si ₈)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₄
	Smectites		
2 :1	0.4 à 1.2	Montmorillonite (Si ₈)(Al _{4-y} Mg _y)O ₂₀ (OH) ₄ M _y ⁺ Beidellite (Si _{8-x} Al _x)(Al ₄ O ₂₀ (OH) ₄ M _x ⁺	Hectorite (Si ₈)(Mg _{6-y} Li _y)O ₂₀ (OH) ₄ M _y ⁺ Saponite (Si _{8-x} Al _x)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₄ M _x ⁺
	1.2 à 1.8	Illites (Si _{8-x} Al _x)(Al _{4-y} M ²⁺)O ₂₀ (OH) ₄ K ⁺ _{x+y}	Vermiculites (Si _{8-x} Al _x)(Mg _{6-y} M ³⁺ _y)O ₂₀ (OH) ₄ K ⁺ _{x+y}
	Micas		
	2	Muscovite (Si ₆ Al ₂)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₂ K ⁺ ₂	Phlogopite (Si ₆ Al ₂)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₂ K ⁺ ₂
	4	Margarite (Si ₄ Al ₄)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₂ Ca ²⁺ ₂	Clintonite (Si ₄ Al ₄)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₂ Ca ²⁺ ₂

Minéraux 1/1

- Kaolinite : le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux, de composition $(Si_2)(Al_2)O_5(OH)_4$ par demi-maille (Pédro, 1994).

Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets. La faible capacité d'échange des kaolinites est due à des sites de surface amphotères (Figure 9).

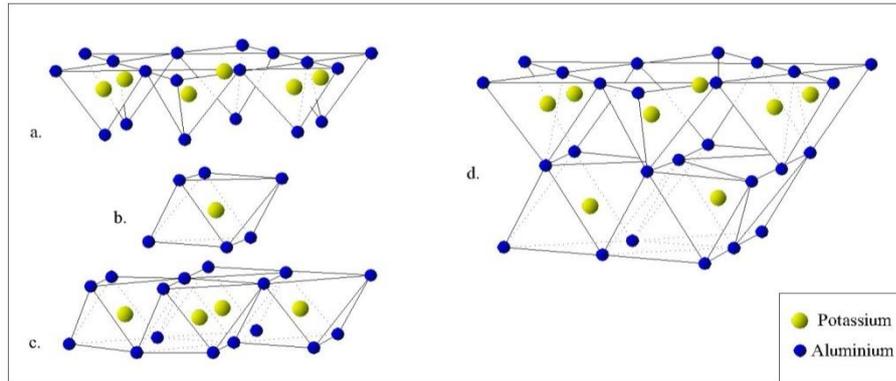


Figure. 9: Modèle structural de kaolinite, a- feuillet tétraédrique, b- octaèdre les atomes coordonnés peuvent être Al, Fe, ou Mg, c- feuillet octaédrique, d- modèle schématique de la couche de Kaolinite (Celso and *al.*, 1998)

- Halloysite

Elle est formée de feuillets de kaolinite séparés par des couches d'eau. La distance du grand espacement réticulaire devient 10Å, mais par chauffage, l'eau peut être chassée et on retrouvera celle de la kaolinite 7,2 Å. Cette halloysite déshydratée s'appelle la métahalloysite. Au microscope électronique, l'halloysite présente souvent l'aspect de tubes qui sont dus à l'enroulement des feuillets. Les gisements sont hydrothermaux et parfois sédimentaires (Millot, 1964).

Minéraux 2/1

La structure est composée de deux couches tétraédriques et une couche octaédrique, avec la seconde couche T renversée par rapport à la première. L'espace basal caractéristique est de 10 Å. Le minéral représentatif de ce groupe est la muscovite. Ce minéral s'apparente à la phlogopite mais présente des substitutions tétraédriques: Si est remplacé par Al et le déficit de charge est compensé par l'introduction de K^+ dans l'interfoliaire.

Les minéraux 2/1 de type dioctaédriques regroupent différentes séries: micas dioctaédriques, vermiculites et smectites.

- Groupe des micas

Le groupe des micas dioctaédriques peut être représenté dans un diagramme ternaire (Figure 10) entre pyrophyllite (pas de substitution), céladonite (substitutions octaédriques) et muscovite (substitutions tétraédriques).

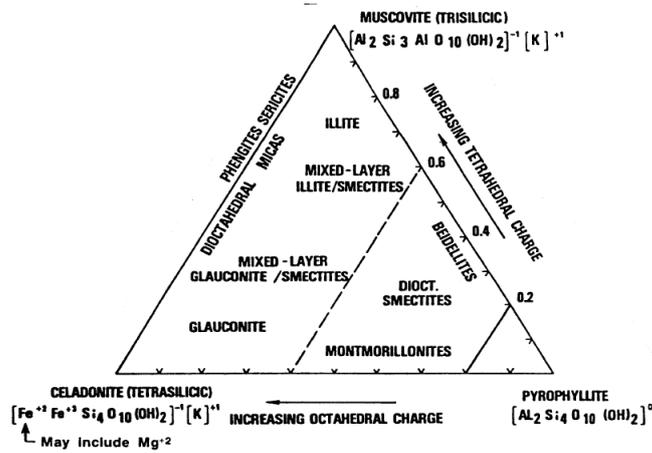


Figure. 10: Classification des minéraux argileux 2/1 dioctaédriques (Eslinger & Peaver, 1988)

- Groupe des vermiculites

Les vermiculites se caractérisent par la présence de cations hydratés dans l'espace interfoliaire (Figure 11). Ils ont une charge (x) comprise entre 0.6 et 0.9, plus faible que les micas (x = 1) mais plus élevée que les smectites (x = 0.2-0.6). Le complexe interfoliaire comprend généralement des cations Mg ou Ca et deux couches de molécules d'eau. Les vermiculites dioctaédriques résultent généralement de l'altération des micas (illite ou muscovite) et sont abondantes dans les sols. Les vermiculites trioctaédriques sont plutôt issues de l'altération des chlorites.

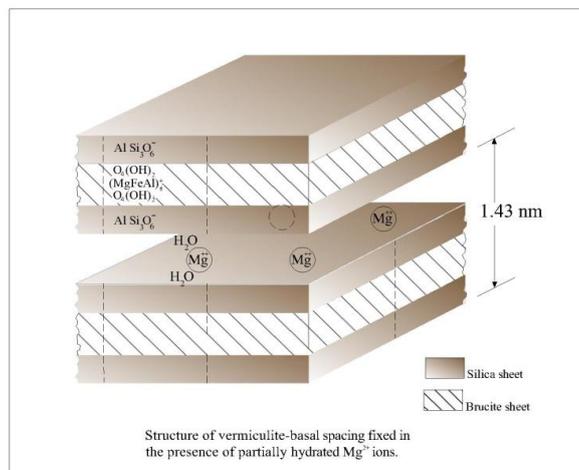


Figure. 11: Représentation d'une vermiculite (White, 1999).

- Groupe des smectites

Ce sont des phyllosilicates constitués des deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (phyllosilicates 2:1) (Figure 12). Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite. La charge élevée de ces argiles est due pour l'essentiel à des substitutions isomorphiques. Cette charge est donc permanente et négative. Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de charge. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire et le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative. Cette possibilité de « gonflement » des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme d'« argiles gonflantes ». D'un point de vue textural, les smectites sont généralement constituées de feuillets de grande extension latérale, associés, les uns aux autres en nombre très variable selon l'humidité et la nature du cation échangeable.

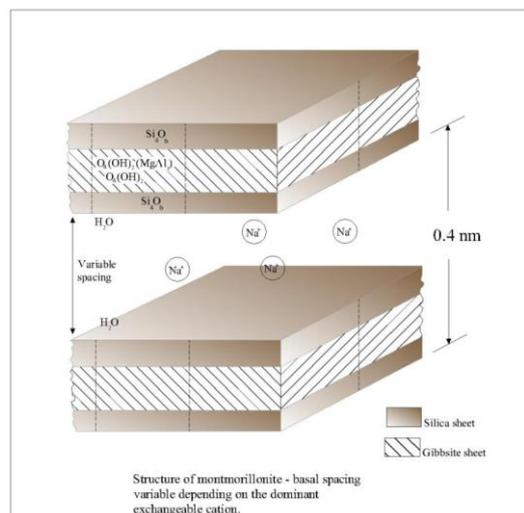


Figure. 12: Représentation d'une smectite (White, 1999).

Il existe 2 sous-groupes: les smectites trioctaédriques (saponite stevensite) et les smectites dioctaédriques (beidellite, montmorillonite, nontronite).

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

- Les smectites dioctaédriques sont reliées à la pyrophyllites par leur structure et leur composition. Les montmorillonites se divisent en 2 membres liés par une solution solide plus ou moins complète, entre les montmorillonites (substitutions octaédriques) et les beidellites (substitutions tétraédriques). Les nontronites constituent le pôle beidellitique riche en Fe. Le

terme de bentonite est utilisé en géologie économique pour désigner un dépôt de montmorillonite exploitable commercialement.

- Illite : comme les smectites, l'illite est un phyllosilicate 2:1. Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium (Figure 13). La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement voire pas échangeables : l'illite a une capacité d'échange cationique faible. Il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires.

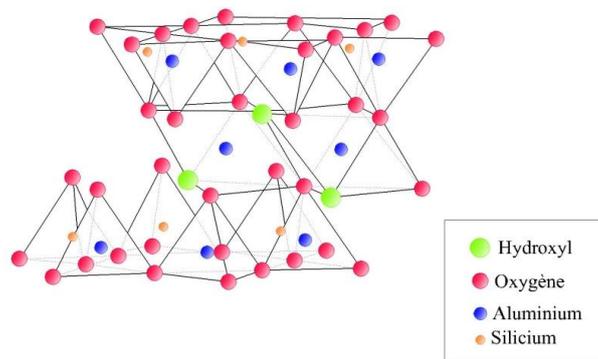


Figure. 13: Modèle structurelle l'illite (Celso and *al.*, 1998)

- Groupe des chlorites

L'espace interfoliaire des chlorites est occupé par un feuillet d'hydroxydes chargé positivement, à structure de brucite ou de gibbsite (Figure 14). L'espace basal caractéristique atteint 14Å. Les chlorites sont stables à haute température. Leur stabilité thermique accrue par rapport aux vermiculites s'explique par la liaison forte existant entre les hydroxydes.

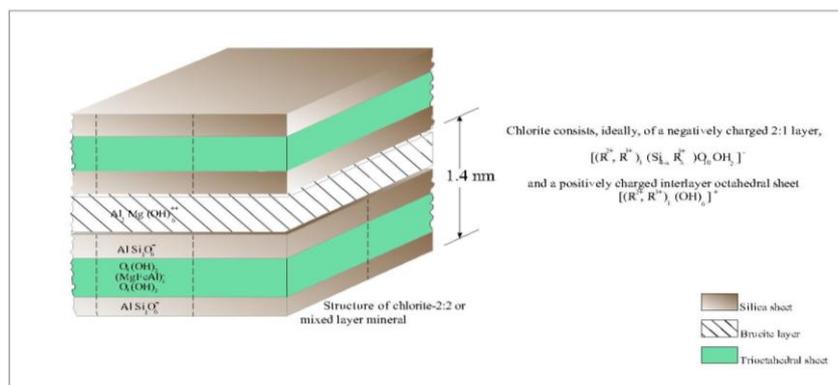


Figure. 14: Représentation de la chlorite (White, 1999).

Les chlorites présentent des chimies complexes suite aux nombreuses substitutions. Leur composition ressemble à celle des serpentines mais leur structure est complètement différente. Leurs origines sont variées: héritées de roches métamorphiques, formées par altération hydrothermale.

Minéraux à pseudo-feuillets

Les argiles fibreuses ne se caractérisent pas des feuillets argileux discontinus (Figure 15). Elles présentent une structure de base en ruban de type 2/1, proche du talc en composition mais avec une structure en chaînes comme dans les pyroxènes ou les amphiboles. Les tétraèdres sont reliés entre les chaînes. L'oxygène apical pointe alternativement vers le haut ou le bas dans les rubans adjacents. Les feuillets tétraédriques sont continus, les feuillets octaédriques discontinus. Il y a de larges espaces entre les chaînes qui sont remplis d'eau, liées ou non (eau zéolitique) et de cations échangeables. La structure en ruban confère à l'argile un aspect en lattes ou en fibres. La sépiolite comporte essentiellement le Mg comme cation échangeable, rarement le Na.

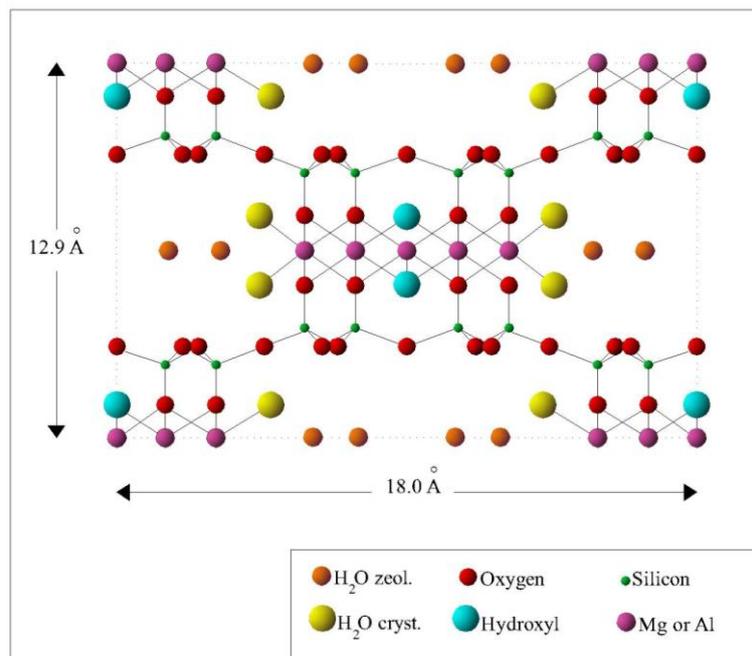


Figure. 15: Argiles fibreuses: Exemple de la palygorskite (Chamley, 1989)

Synthèse

Chaque groupe minéralogique se caractérise par une structure particulière en couches avec divers matériel remplissant l'espace interfoliaire (Figure 16). Par conséquent, les réflexions basales identifiées par diffraction des rayons X donnent une indication du minéral présent dans l'échantillon. Les trois structures principales sont:

- (1) les minéraux T/O ou 1/1 avec un espace basal de 7Å (kaolinite);
- (2) les minéraux T/O/T ou 2/1 avec un espace basal de 9.5Å pour le talc et la pyrophyllites, 10Å pour l'illite et l'halloysite, 10,4Å pour la palygorskite, 12Å pour la sépiolite, 14 à 15Å pour les smectites et les vermiculites;
- (3) les minéraux T/O/T/O ou 2/1/1 avec un espace basal de 14Å (chlorite).

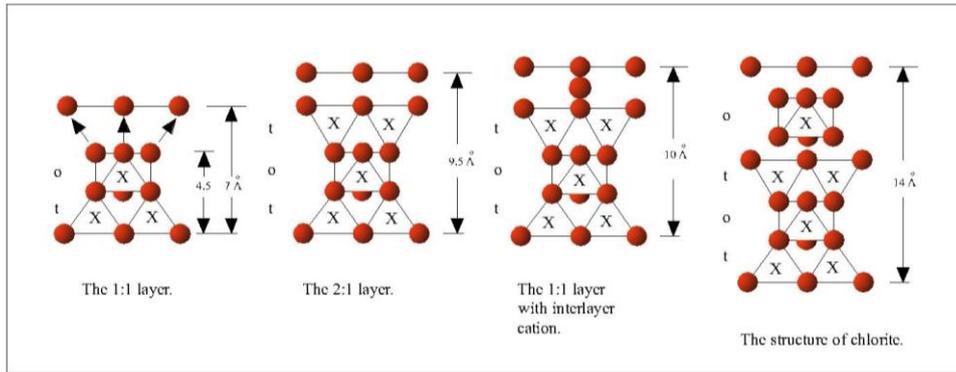


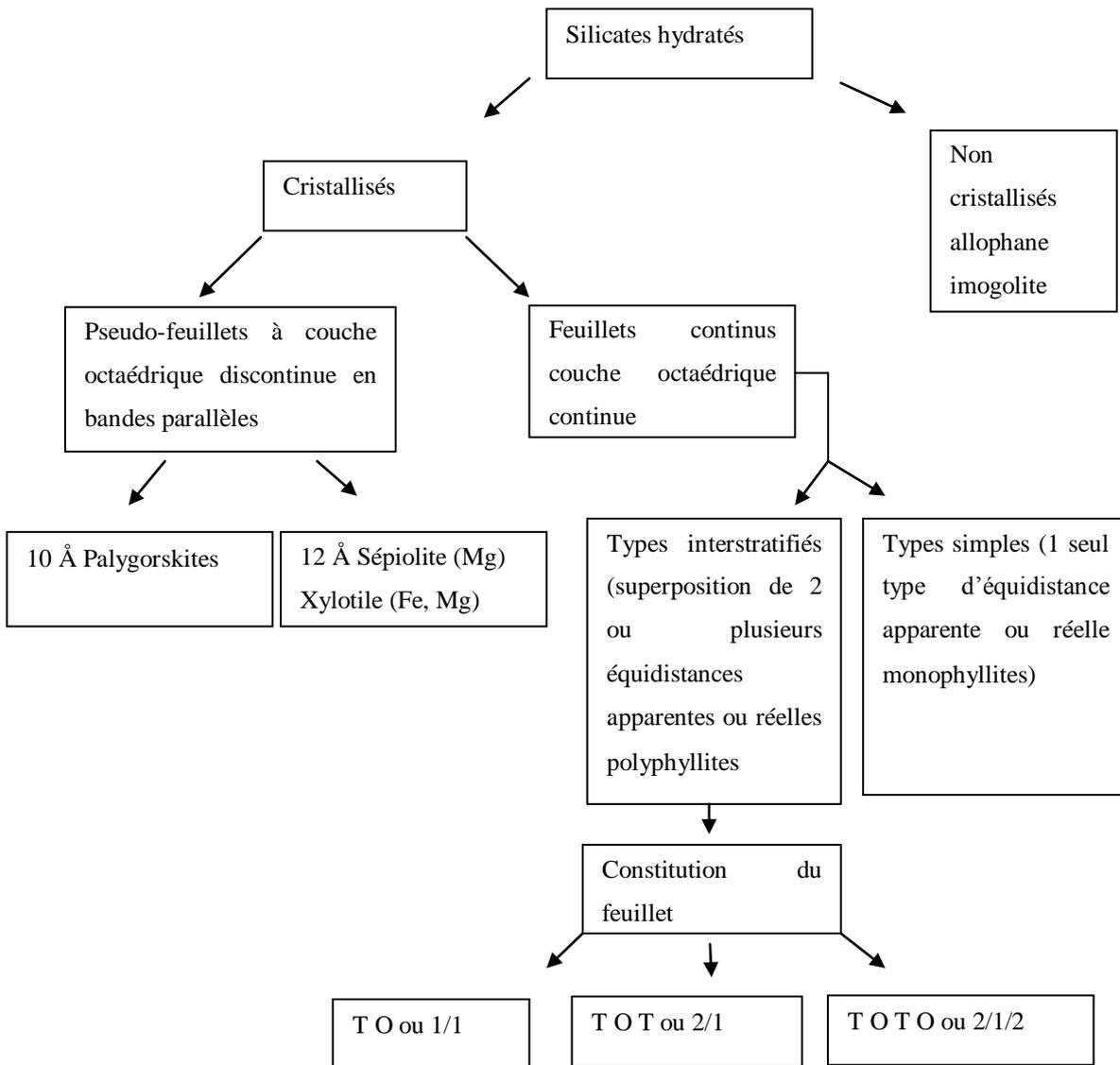
Figure. 16: Familles argileuses (Moore & Reynolds, 1989).

Les tableaux 4 et 5 reprennent une classification complète des familles argileuses, incluant les minéraux amorphes, les minéraux présentant des feuillets discontinus ou pseudo-feuillets (argiles fibreuses) ainsi que les minéraux argileux interstratifiés.

Tableau. 4: Familles argileuses (Holtzapf, 1985).

Minéraux 1 :1 ou T-O		Minéraux 2 :1 ou T-O-T				
Equidistance = 7 Å	Equidistance = 10 Å	Equidistance = 9,4 Å	Equidistance = 10 Å	Equidistance = 10,4-12 Å	Equidistance = 14-15 Å	Equidistance
Stable	Variable	Stable	Stable	Stable	Stable	Variable
Kaolinite	Halloysite	Talc Pyrophyllite	illite	Argiles fibreuses Attapulgite Sépiolite	Chlorite	Smectite vermiculite

Tableau. 5: Classification générale des minéraux argileux (Caillière et al., 1982).



Chapitre III

PROPRIETES PHYSICO CHIMIQUES DES ARGILES, ET PHENOMENE D'ADSORPTION

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier une condensation de gaz à la surface et d'une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. Enfin, le terme désorption a été proposé en 1909 par Bain. Il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de désorption (Chitour, 1992).

Les phyllosilicates, en particulier de type kaolinite et montmorillonite présentent deux types de sites pouvant éventuellement interagir avec les ions présents en solution.

Le premier type correspond aux sites d'échange, présents sur les surfaces basales, (5 à 15 méq/100g pour la kaolinite; 80 à 120 méq/100g pour la montmorillonite).

Le second type de sites est situé sur les bordures des cristaux, là où les liaisons sont rompues. Il s'agit de groupements hydroxylés de type silanol ($\equiv\text{SiOH}$) et aluminol ($\equiv\text{AlOH}$). Pour la kaolinite, la densité de sites de bordure est généralement comprise entre 2 sites/nm² (Brady, 1996) et 5 sites/nm² (Huertas et *al.*, 1998). Pour la montmorillonite, la densité de sites de bordure est du même ordre de grandeur que pour la kaolinite (Bradbury et Baeyens, 1997 ; Avena et De Pauli, 1998 ; Tombacz et *al.*, 2004). Signalons que pour les montmorillonites, les densités de sites de bordure sont environ 10 à 20 fois inférieures à celles des sites d'échange (Avena et De Pauli, 1998). La Figure 17 présente schématiquement les deux principaux types de sites d'adsorption présents à la surface d'un phyllosilicate présentant une charge structurale négative permanente.

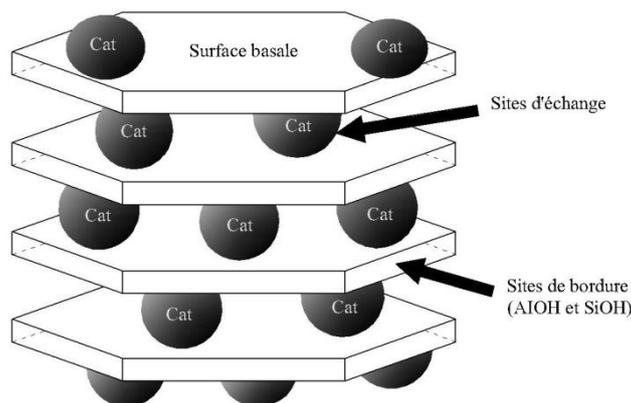


Figure. 17: Sites d'adsorption présents à la surface de minéraux argileux présentant une charge structurale.

A température ambiante, les données de sorption sur les minéraux argileux sont généralement interprétées par deux mécanismes différents agissant séparément ou simultanément :

- L'échange ionique, qui correspond en fait à une compétition entre le cation considéré et le cation de l'électrolyte sur les sites d'échange. Ce mécanisme, qualifié de non spécifique, est majoritaire à faible pH et pour des forces ioniques relativement faibles ($I < 0,1$ M). La majorité des données de sorption obtenues pour des cations monovalents, tel que le césium, est généralement interprétée grâce à ce seul processus.

- La complexation de surface, fortement dépendante du pH et qui correspond à une adsorption spécifique en bordure des feuillets.

La majorité des données de sorption des cations di et trivalents, sur les matériaux argileux, est interprétée en faisant intervenir simultanément les deux mécanismes. Les quelques rares études menées en température montrent que les réactions d'adsorption sont soit endothermiques, soit exothermiques, suivant la nature du cation adsorbé. L'adsorption est généralement endothermique pour les cations divalents et trivalents, avec une augmentation de l'adsorption lorsque la température augmente. D'un autre côté, la rétention de cations monovalents est généralement diminuée par une élévation de température et est donc de nature exothermique.

Le phénomène d'adsorption est le résultat de l'interaction d'une molécule ou d'atomes libres (l'adsorbat) avec une surface (l'adsorbant). L'adsorption peut être de deux natures différentes:

- La chimisorption** : où les énergies d'interaction sont élevées (de 40 kJ à 400 kJ) et s'accompagnent de la formation d'une liaison.

-La physisorption : où l'énergie d'interaction mise en jeu est faible (jusqu'à 50 kJ). Il n'y a pas de formation de liaisons. Elle résulte de la présence de forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux particules voisines (Couderc, 2002).

I- DESCRIPTION DE L'ADSORPTION DE SURFACE D'ARGILE

D'une façon générale, les cristaux d'argile peuvent être considérés comme des plaquettes possédant deux grands types de faces (Figure 18): les faces basales (plans (00l)) 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.

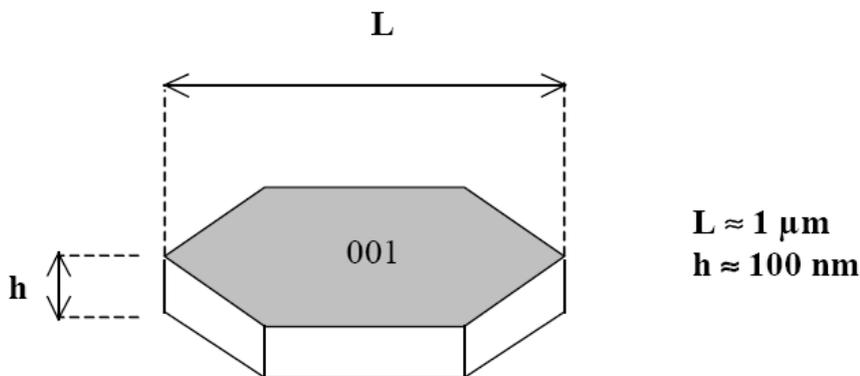


Figure. 18: Structure d'une plaquette de kaolinite (Carty, 2000)

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 (Sposito, 1984), en l'absence, bien entendu, d'accumulation de matière – ou formation de précipité – à l'interface liquide-solide. D'une 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 (Zhou et Gunter, 1992). 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 le pH de la solution ; certains auteurs parlent alors de charge dépendant du pH (Tombàcz et *al.*, 2004).

Deux types de modélisation des phénomènes d'interaction des ions en solution avec les argiles ont été relevés dans la littérature (Sposito, 1989 ; Kraepiel, 1999). Le premier s'intéresse à l'aspect moléculaire de l'adsorption, en considérant des mécanismes de complexation de surface ou d'interaction électrostatique entre les ions et la surface chargée du matériau. Cette interprétation est à rapprocher de la théorie DLVO (Derjaguin et Landau (Derjaguin, 1941). Verwey et Overbeek (Verwey, 1948)) développée pour expliquer la formation de couches plus ou moins structurées d'ions quand une particule solide est immergée dans une solution. Le deuxième type de modélisation rend compte des phénomènes au niveau macroscopique : c'est la théorie des échangeurs d'ions. Ces deux modèles, complexation de surface et échangeur d'ions, ont été très largement utilisés dans la littérature (Alvarez-Puebla, 2005 et Sei, 1998) pour interpréter les mécanismes d'adsorption des cations, alcalins ou autres éléments métalliques, sur les minéraux argileux.

I-1 Interactions entre ions et surfaces chargées des argiles

Quand l'argile est en suspension dans de 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, 1941 ; Verwey et Overbeek, 1948) permet d'estimer l'énergie potentielle d'interaction entre les particules chargées et les ions dans une solution diluée (Figure 19).

Supposons que la particule solide soit chargée négativement en surface, le champ électrique local provoque la fixation de cations par des liaisons dont le potentiel électrique Ψ diminue avec la distance à la surface chargée, porteuse de la densité de charge σ_0 . Si les ions sont réduits à des charges ponctuelles (modèle de Gouy-Chapman), la distribution des charges (c'est-à-dire le potentiel électrique) diminue exponentiellement avec la distance à la surface chargée (x). En revanche, si l'encombrement des ions est pris en compte (accessibilité à la surface chargée), la distribution des charges n'est plus exponentielle dans la zone proche de la surface jusqu'à une distance critique limitée par le plan externe de Helmholtz (OHP), porteur

de la densité de charge σ_d . Cette couche fixe matérialise la distance minimum d'approche des ions, hydratés ou non, et est appelée couche compacte de Stern (Stern, 1924). Dans ce modèle, la couche compacte de Stern est subdivisée en deux parties. La première est située entre la surface chargée de la particule et le plan interne de Helmholtz (IHP), porteur de la densité de charge σ_β . Dans cette couche, seuls les ions présentant une interaction forte avec la surface peuvent se loger (complexes de sphère interne). La deuxième partie est comprise entre le plan interne de Helmholtz (IHP) et le plan externe de Helmholtz. Elle prend en compte les ions hydratés retenus par les forces électrostatiques (complexes de sphère externe).

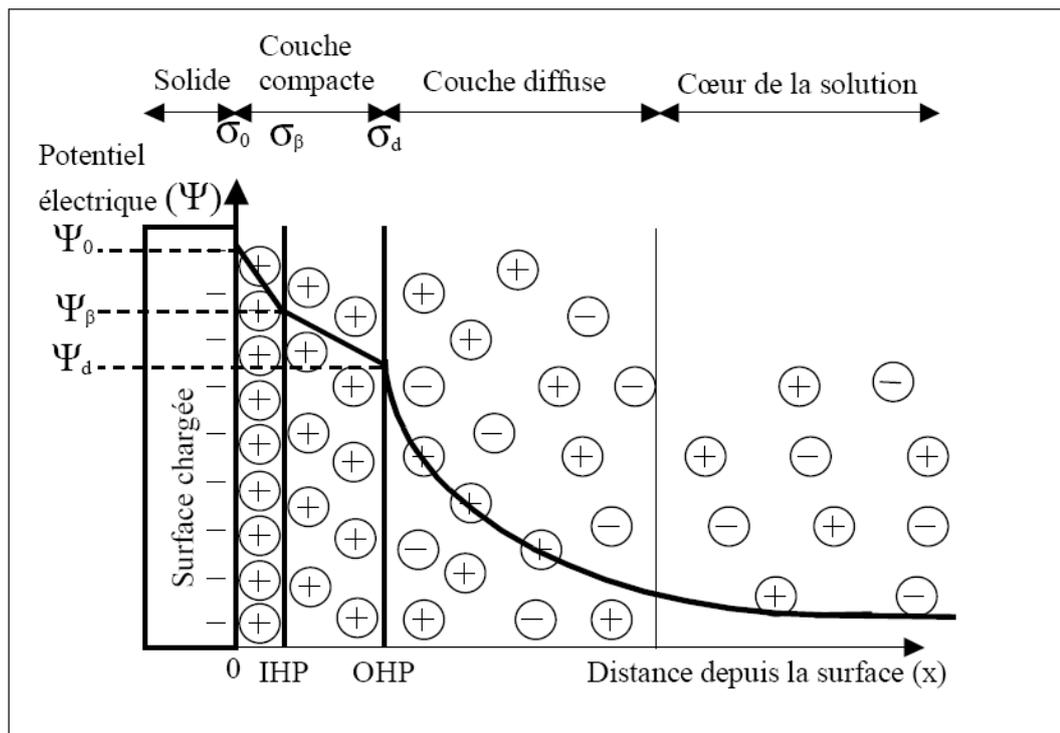


Figure.19 : Représentation schématique de l'interface oxyde-solution et variation de la distribution des charges et du potentiel électrique (Konan, 2006)

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 (Jolivet, 1994):

- 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^{-1}) est donnée par la relation (1) :

$$I = 1/2 \sum Z_i^2 [C_i] \quad (1)$$

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 (2) :

$$\chi = e \left[\frac{2 Na I}{\epsilon k T} \right]^{1/2} \quad (2)$$

avec:

Na : nombre d'Avogadro

ϵ : permittivité diélectrique du milieu $\text{C V}^{-1} \text{m}^{-1}$

I : force ionique de la solution (mol l^{-1})

e : charge élémentaire ($1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}$)

k : constante de Boltzmann ($1,381 \cdot 10^{-23} \text{J K}^{-1}$)

T : température absolue ($^{\circ}\text{K}$)

Il est à noter, d'après cette expression, que l'épaisseur de la couche diffuse diminue quand la force ionique de la solution augmente.

I-2- Théorie des échangeurs d'ions

Le phénomène d'échange d'ions peut être invoqué pour tout système constitué d'au moins deux phases non miscibles (Viallis-Terrisse, 2000). La phase solide, imprégnée de liquide, développe à sa surface des charges positives ou négatives qui sont alors exactement compensées par des charges de signe opposé apportées par les ions de la solution. Les charges portées par le solide sont soit localisées au niveau de groupements fonctionnels ionisés (par exemple les groupes silanol ou aluminol en bordure des feuillets d'argile), soit délocalisées (par exemple la charge permanente résultant de substitution au sein du cristal argileux). Nous

considérons alors que les zones de surface où sont concentrées les charges électrostatiques constituent des sites d'échange d'ions. La capacité d'échange des ions est exprimée en milliéquivalents par unité de masse ou de surface de l'échangeur.

Ce paramètre correspond à priori à la quantité maximale d'ions de la solution pouvant être adsorbée à la surface du solide. Ainsi, par exemple, la capacité d'échange cationique (CEC) permet de quantifier les propriétés d'échange d'un minéral argileux vis-à-vis des cations. Les valeurs généralement admises pour les matériaux qui nous intéressent sont mentionnées dans le Tableau 6. Elles sont exprimées en méq pour 100 g d'argile. Cette grandeur expérimentale est admise comme une mesure du nombre total de sites superficiels disponibles aux cations. Cependant, certains résultats expérimentaux pointent la limite de ce paramètre. Par exemple, des mesures d'adsorption de sodium sur une kaolinite de Cornouaille effectuées par Ferris et Jepson (Ferris, 1975) montrent l'existence d'un palier de saturation couvrant le domaine de pH 3 à 5, suivi d'une augmentation de la quantité de sodium adsorbé en milieu plus basique. S'il est possible d'attribuer le palier à une compensation complète des charges négatives portées par un groupe homogène donné de sites réactionnels, il faut alors admettre que la remontée en milieu basique correspond à l'amorce de la saturation d'un deuxième type de sites. Cette interprétation est d'autant plus plausible qu'elle permet de comprendre les différences de valeurs trouvées suivant l'élément (césium ou calcium adsorbés, mesurés par ailleurs par les mêmes auteurs).

Tableau. 6: Ordre de grandeur de la capacité d'échange cationique (CEC) pour trois types d'argile (Dejou, 1987)

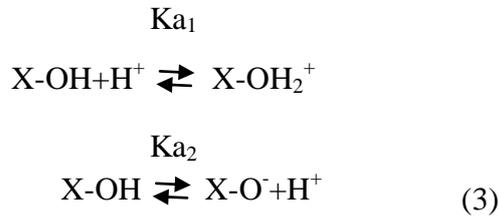
Matériaux argileux	CEC (cmol/kg)
Kaolinite	3-15
Illite	10-40
Smectite	80-150

I-3- Propriétés acido-basiques des sites réactionnels

Le caractère acido-basique des argiles est généralement assigné aux groupements superficiels de bordure X-OH (avec X = Al ou Si) et comparé à celui des oxydes minéraux. On peut distinguer deux types d'acido-basicité :

- l'acido-basicité au sens de Brönsted :

Lorsque les sites superficiels X-OH possèdent des propriétés amphotères, ils sont alors susceptibles de capter ou de libérer un ion hydrogène selon les deux réactions (3):

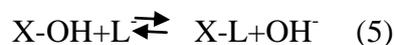


où Ka_1 et Ka_2 sont les constantes de ces équilibres. En milieu acide, c'est l'espèce X-OH_2^+ qui est prédominante tandis qu'en milieu basique c'est X-O^- . En fonction du pH et de la nature du site, la surface du minéral acquiert une charge positive, nulle ou négative. Il existe une valeur particulière de pH pour laquelle les proportions en X-OH_2^+ et X-O^- sont équivalentes. C'est le point de charge nulle (PCN). Il est calculé simplement à partir des constantes des deux équilibres acido-basiques selon la relation (4) :

$$\text{pH (PCN)} = 1/2(\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2) \quad (4)$$

L'acido-basicité au sens de Lewis (Jensen, 1980).

S'il est banal de rappeler qu'un acide, au sens de Brönsted (Clifford, 1986), s'identifie à une substance susceptible de libérer un proton, il n'est peut-être pas inutile d'explicitier la conception de Lewis dans son extension à l'acidité superficielle. Lewis considère comme acide toute molécule pourvue d'une orbitale libre et qui, par conséquent, tend à s'unir à une molécule possédant une paire libre d'électrons et fonctionnant comme une base. Le radical X du groupement X-OH agit comme un acide de Lewis accepteur d'électrons et peut ainsi être lié à la base OH^- , donneur d'électrons, ou à un autre donneur L^- , base plus forte, selon l'équilibre (5) :



D'après la littérature, les phénomènes d'adsorption ont été principalement attribués aux propriétés acido-basiques des surfaces latérales des particules argileuses qui sont constituées de liaisons coupées. L'approche communément admise est une approche de type Brönsted (Clifford, 1986). Selon cette approche, les réactions d'adsorption ne sont possibles que par ionisation des groupes fonctionnels de bordure des particules argileuses. Ainsi, les atomes de silicium de bordure fixeraient des groupements OH^- pour donner des entités

silanols (Si-OH) ionisables ayant un comportement acide (Si-O⁻/H⁺). Les atomes d'aluminium de bordure, à caractère plutôt amphotère, fixeraient des protons H⁺ ou des ions hydroxyle OH⁻.

D'autres études (Sposito, 1984 et Tombàcz, 2004), concernant le comportement des argiles en milieu aqueux, considèrent que les surfaces basales siliceuses sont chargées négativement tandis que les surfaces basales alumineuses seraient chargées positivement. Quant aux surfaces latérales elles seraient électriquement neutres (Figure 20). Contrairement à l'idée généralement admise qui attribue les phénomènes d'adsorption au seul fait des liaisons coupées des surfaces latérales, Carty (1999) a observé dans une kaolinite bien cristallisée, le kaolin KGa-1b, qu'il faut beaucoup plus de dispersant que ne peuvent adsorber les surfaces latérales pour disperser une suspension de kaolinite. En effet, l'ensemble des sites d'adsorption des surfaces latérales plus celui d'une des surfaces basales représentent 59% des sites totaux d'adsorption, ce qui correspond à la demande en dispersant de cette kaolinite. Cependant, son raisonnement est basé sur une approche de type Brønsted, malgré l'absence de groupements ionisables sur les faces basales.

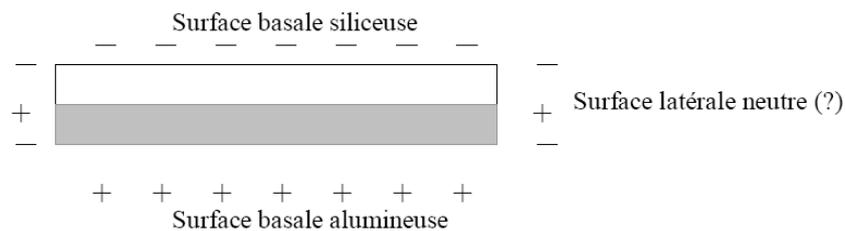


Figure.20: Etat de charge des surfaces d'une plaquette de kaolinite tel que proposé par Sposito (1984)

Comme il a été rappelé précédemment, les théories d'adsorption supposent que les liaisons sont coupées. Cette affirmation doit être examinée en considérant la nature des atomes de surface. Dans les oxydes (à l'exception des oxydes de cations monovalents ou divalents), les atomes d'oxygène sont majoritaires en nombre. Par ailleurs, le rayon des atomes d'oxygène est pratiquement le triple de celui des atomes de silicium ou de celui des atomes d'aluminium. De ce fait, les minéraux argileux se caractérisent par une surface presque dense d'oxygène et/ou d'hydroxyle et les mécanismes d'interaction entre les minéraux argileux et les solutions aqueuses impliqueront davantage ces deux espèces.

Par ailleurs, l'adsorption sur les faces basales serait le fait de cations en substitution dans les sites tétraédriques ou octaédriques comme on le verra dans les paragraphes suivants.

I-4- Charges électriques de surface

Les charges électriques de surface, responsables du phénomène de rétention d'ions, ont trois origines principales: les substitutions isomorphiques, les lacunes à l'intérieur du réseau, qui sont à l'origine de la charge permanente du feuillet, et les phénomènes de bordure de feuillet, qui créent des sites réactionnels dont la charge dépend du pH.

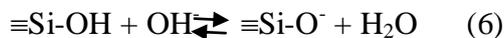
I-5- Charge permanente du feuillet

Différents auteurs pensent que les cavités hexagonales servent de point d'attache aux cations échangeables (Sposito, 1984; Sigg et Muller, 1992), et peuvent être assimilées à des bases de Lewis (donneur d'électrons). Bleam (1990) pense au contraire que la répartition des cations échangeables est dictée par la géométrie du potentiel électrostatique sur la surface basale, elle-même régie par la structure interne de l'argile (localisation et répartition des substitutions isomorphiques et des lacunes). En effet, compte tenu de la distance entre leur point d'origine (substitution tétraédrique ou octaédrique) et la surface basale du feuillet, les charges permanentes du feuillet (indépendantes du pH) sont plus ou moins délocalisées.

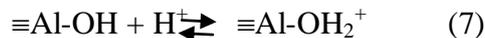
I-6- Charge de bordure de feuillet

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'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanols (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront donc directement liés au pH. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :

En couche tétraédrique : Libération d'un ion hydrogène



En couche octaédrique : Capture d'un ion hydrogène



Libération d'un ion hydrogène



De plus en milieu suffisamment basique, l'hydrogène peut être échangé par un autre cation (Caillère *et al.*, 1982). Stadler et Schindler (1993) ont étudié les valeurs de constantes

d'équilibre des réactions régissant la spéciation de ces groupements silanols et aluminols sur une montmorillonite en fonction du pH et de la solution :

- pour des $\text{pH} < 7$, les groupements aluminols sont une forme cationique ou neutre; la forme anionique ne devenant significative que pour des pH basiques,
- les groupements silanols, en revanche, sont sous forme anionique pour des $\text{pH} > 5$.

Conclusion

La description et les propriétés de surface des argiles mettent en évidence la complexité et la très grande diversité des minéraux argileux. Les substitutions, l'état d'empilement des feuillets et les impuretés sont susceptibles d'influencer les propriétés de surface 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). Quel que soit le modèle utilisé pour interpréter les mécanismes d'adsorption des espèces chimiques en solution sur les minéraux argileux, il apparaît qu'interviennent à la fois les surfaces basales et latérales des plaquettes argileuses.

II- MODELISATION DE LA CINÉTIQUE DE L'ADSORPTION

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant. Trois cas de figure peuvent se présenter :

1. le matériau solide adsorbant est non poreux et il aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles.
2. le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux.
3. le matériau poreux est complexe avec présence de pores de tailles différentes (micro-méso-macropores) ; la vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection -dispersion dans les méso et macropores.

Parmi les modèles de cinétique d'adsorption il y a les modèles basés sur :

- la composition des milieux où la vitesse de sorption à un instant t est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant t et son état à l'équilibre ;
- sur la diffusion ; la vitesse d'adsorption est déterminée par la diffusion moléculaire.

Nous présentons ci-dessous quelques modèles de cinétique d'adsorption

***Modèles basés sur la composition des milieux**

Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, q_e , et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible (Calvet, 2003).

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen (Allen, 1989).

La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (9)$$

Avec: q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg g^{-1}), t : le temps de contact (min), k_1 : constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation (9) donne:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (10)$$

Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant (Ho et McKay, 1998). Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

L'intégration de l'équation (11) donne:

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (12)$$

avec k_2 constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre ($\text{g mol}^{-1} \text{min}^{-1}$), q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg g^{-1}).

La quantité d'adsorption à l'équilibre (q_e) et la constante du pseudo second ordre taux k_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t / q_t en fonction de T .

* Modèle basé sur la diffusion moléculaire

Modèle de la diffusion intra particule

Le modèle de diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris (Wu et al., 2001) (*pore diffusion model* (PDM)) (Chakravorti, 1974). La molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide, et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci. En cours de route elle s'équilibre localement le long de la paroi du pore, par adsorption.

Il est représenté par l'équation suivante:

$$q_t = k_{int} t^{1/2} \quad (13)$$

où:

k_{int} : la constante de la diffusion intra particule en ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$).

La constante k_{int} est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

Modèle de la diffusion homogène de surface

La molécule s'adsorbe dès l'entrée du pore, à l'extérieur du grain, seul endroit où soit supposé régner un équilibre d'adsorption. Ensuite, la molécule adsorbée "rampe" le long de la surface du pore, selon une loi de diffusion. On rencontre donc successivement deux résistances: la première est un coefficient de transfert de masse dans le film liquide, et la seconde un coefficient de diffusion superficielle (Crittenden et al., 1978 ; Sontheimer et al., 1988).

III- FACTEURS INFLUENÇANT L'EQUILIBRE D'ADSORPTION

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

III-1-Surface spécifique

L'adsorption lui est proportionnelle (Edeline, 1998). La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale (Masschelein, 1996).

III-2-Porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux (Ubago-Perez et *al.*, 2006).

III-3-Nature de l'adsorbat

D'après la règle de LUNDENIUS (Tchobanoglous et *al.*, 2002) : "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée". D'après la règle de Traube (Adamson, 1960), l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues (Edeline, 1998).

III-4-Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...) (Naib, 2006).

III-5-pH

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides (Masschelein, 1996).

III-6-Température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature qui attestent de la variabilité des processus thermodynamiques. Quelques exemples sont présentés par Ramesh et *al.* (2005) pour des adsorbants « low-cost » variés et des colorants divers.

IV- ADSORPTION EN SYSTEME BATCH

L'adsorption comme tout processus de transfert est régie par un mécanisme d'échange entre les phases mises en présence. Le mécanisme d'adsorption dépend des caractéristiques physico-chimiques du système et des conditions opératoires du procédé. Il fait appel au potentiel des forces motrices, au gradient de concentration et au coefficient de diffusion dans les pores.

IV-1-Isothermes d'adsorption

Plusieurs auteurs ont proposés des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre (q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e). Il s'agit de relations non cinétiques $q_t = f(C_e)$, que l'on nomme isothermes (Edeline, 1998).

En général, la concentration de l'adsorbât retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_0 et la concentration finale du soluté C . la quantité du soluté adsorbée à l'équilibre q_e est donnée par l'équation suivante (Limousin, 2007):

$$q_t = (C_0 - C_e) V/m \quad (14)$$

avec :

q_t : quantité adsorbée (mg g^{-1}) ;

V : volume de la solution (l) ;

m : masse d'adsorbant (g) ;

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg l^{-1});

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg l^{-1}).

IV-2-Classification des isothermes d'adsorption

Gilles et coll. (1974) ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérées comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées (Limousin et *al.*, 2007). Ces classes sont représentées sur la Figure 21. Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes (Naib, 2006) :

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

IV-2-1- Les isothermes de type C

Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution K_d ($l.kg^{-1}$) (Limousin, 2007).

Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores.

IV -2-2- Les isothermes de type L

Le modèle de Langmuir « standard », indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles (Edeline, 1998). Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant (Limousin, 2007).

IV -2-3- Les isothermes de type H

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.

IV -2-4- Les isothermes de type S

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique; ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative (Limousin, 2007).

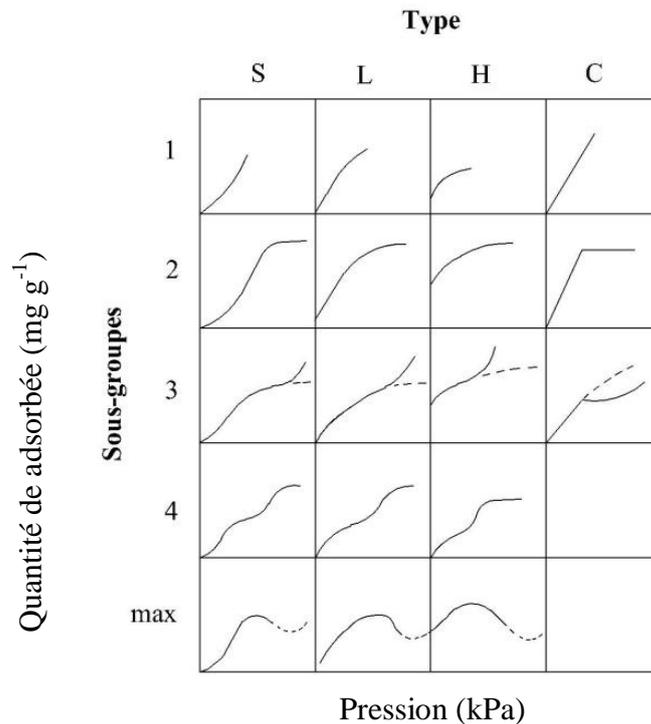


Figure. 21: Classes des isothermes d'après Gilles *et al* cité par Naib (2006).

IV -3 -Modélisation des isothermes concaves

IV -3-1 -Les modèles de Freundlich :

IV -3-1-1- Le modèle simple de Freundlich

Les isothermes du type " L " ou type " H " sont les plus largement rencontrées. D'après Van Bemmelen (1888) et Freundlich (1909) le premier modèle est empirique et est basé sur la relation, entre la quantité adsorbée q_e et la concentration dans la solution aqueuse du soluté C_e d'après la relation suivante (Limousin, 2007):

$$q_e = KC_e^{1/n} \quad (15)$$

où K (l kg⁻¹) et n (sans dimension) étant deux constantes (n < 1).

K est un paramètre lié essentiellement à la capacité maximale, et n est un paramètre lié aux coefficients de variation des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement. La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (16) en lnq_e en fonction de lnC_e permettent de déterminer K et n (Zhou et al., 1998).

$$\ln q_e = \ln K + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (16)$$

IV -3-1-2 -Le modèle modifié de Freundlich pour l'adsorption compétitive

Il est connu que l'adsorption est sujette à une compétition entre plusieurs espèces. Afin de tenir compte du phénomène de compétitivité, de nombreux modèles modifiés de Freundlich ont été établis, souvent empiriques, sans aucune base physique ; par exemple plusieurs isothermes modifiées de Freundlich (Fritz et Schundler, 1981; Sheindorf et al., 1981) généralisent l'équation de Freundlich pour m espèces compétitives d'après l'équation suivante :

$$q_i = k_i C_i \left(\sum_{j=1}^m a_{i,j} C_j \right)^{n_i - 1} \quad (17)$$

où a_{i,j} est le coefficient de compétition de l'espèce i en présence de l'espèce j.

n_i est le coefficient de l'isotherme de Freundlich de l'espèce i.

C_{i,j} est la concentration en solution de l'espèce i et j à l'équilibre (mg l⁻¹)

Cette formule a été appliquée avec succès à l'adsorption des cations et des anions dans les sols (Limousin et al., 2007).

IV -3-2 -Les modèles de Langmuir

IV -3-2-1 -Le modèle simple de Langmuir

A l'équilibre, on retrouve une équation (Langmuir, 1915), telle que:

$$q_e = q_m \frac{bC_e}{1+bC_e} \quad (18)$$

où

q_e est la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg g^{-1}) ;

C_e est la concentration du soluté à l'équilibre (mg l^{-1}).

Les paramètres q_m (mg g^{-1}) et b (l mg^{-1}) représentent respectivement la capacité maximale d'adsorption et le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption.

Ce modèle ne prend en compte ni les empilements moléculaires ni les modifications d'énergies d'interaction avec le taux de recouvrement.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (18) en $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ (forme 1) ou en C_e/q_e en fonction de C_e (forme 2) permettent de déterminer q_m et b (Zhou, 1998).

IV -3-2-2-Le modèle modifié de Langmuir pour l'adsorption compétitive

Bien que l'isotherme de Langmuir soit employée couramment, sa linéarisation ne donne pas toujours de bons résultats. Plusieurs explications ont été suggérées.

La première explication est l'existence de plusieurs types de sites d'adsorption. Dans ce cas il est possible de généraliser l'isotherme de Langmuir pour p couples (b_i, q_m, i) chacun d'eux correspond à un site d'adsorption d'après l'équation suivante :

$$q = \sum_{i=1}^p q_{m,i} \frac{b_i C}{1+b_i C} \quad (19)$$

Mais plusieurs auteurs ont démontré qu'un ajustement parfait de ce modèle, ne peut démontrer a priori l'existence de plusieurs types de sites (Limousin, 2007).

La deuxième explication des mauvais résultats obtenus de la linéarisation de la fonction q/C en fonction de q est la diminution de l'énergie d'adsorption à mesure que la fraction des sites occupés augmente. Dans ce cas l'indépendance entre deux sites n'est plus valide.

La troisième explication est la compétitivité entre deux espèces. La modification de l'isotherme de Langmuir (Murali et Aylmore, 1983) donne l'équation (20) :

$$q_i = q_{mi} \frac{b_i C_i}{1+b_i C_i+b_j C_j} \quad (20)$$

Cette équation a été généralisée pour une compétition entre q espèces.

$$q_i = q_{mi} \frac{b_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j C_j} \quad (21)$$

Selon cette formule, la capacité de saturation q_m est indépendante de la compétitivité (les différentes espèces sont adsorbées par les mêmes sites d'adsorption) et l'isotherme simple de Langmuir peut être utilisée pour l'obtenir. Par contre la constante d'affinité b_i est dépendante de la compétitivité des espèces (Limousin, 2007).

V ADSORPTION D'ANIONS ORGANIQUES PAR LES ARGILES

De façon générale, la surface d'adsorption d'anions par les argiles communément admise, est la surface en bordure de feuillets où des liaisons sont coupées. Les anions d'acides forts sont adsorbés de façon non spécifique au niveau de ces surfaces par des interactions coulombiennes. La capacité d'adsorption dépend du pH. Les anions dans ce processus d'adsorption non spécifique, sont des bases faibles, et ne forment pas de liaison covalente avec les groupements fonctionnels de surface. Dans une suspension aqueuse les anions adsorbés de façon non spécifique sont localisés dans la double couche diffuse de Gouy-Chapman et peuvent être échangés par des anions mono- ou polyvalents par un mécanisme d'échange d'ions (Yariv, 2002). Cette adsorption coulombienne d'anions organiques peut se faire à condition que l'anion organique soit de petite taille et comporte peu de groupements fonctionnels. Lorsque les anions organiques sont de plus grosse taille, comme les détergents anioniques, ce sont des interactions de van de Waals entre des chaînes alkyl adjacentes qui déterminent leur énergie d'adsorption et contrôlent la structure fine du complexe. De plus ils brisent la structure de l'eau entourant la surface de l'argile et augmentent ainsi le rôle de l'adsorption hydrophobique. Des cations métalliques polyvalents adsorbés de façon spécifique sur les sites de bordure de feuillet jouent également un rôle important dans l'adsorption d'anions organiques. En effet, ils contribuent en étant adsorbés sur les sites de bordure, à la composante positive de la charge nette de surface. Il est difficile de déterminer la structure des cations métalliques adsorbés. Ces ions tendent à s'hydrolyser et polymériser en solutions aqueuses et certains groupements fonctionnels de surface, en étant des donneurs de protons, pourraient catalyser ces réactions. La polymérisation et la formation de complexes sont des phénomènes mineurs pour les cations divalents mais deviennent significatifs pour des cations de valence plus élevée, comme l'aluminium ou le fer. Ces cations oligomériques pourraient

ensuite former des ponts entre les particules d'argile et les anions organiques, permettant l'adsorption par l'argile (Greenland, 1965 a et b).

Par exemple, Smith et Emerson (1976) ont identifié plusieurs espèces polymérisées d'aluminium échangeable sur la kaolinite et ont constaté que la charge moyenne par ion Al dans la kaolinite-Al a été augmentée de 0,5. Les cations trivalents ainsi adsorbés comme Fe ou Al sont d'excellents sites pour l'adsorption spécifique d'anions organiques. En plus de l'interaction électrostatique entre l'anion et le cation fortement chargé, des liaisons H peuvent se former entre les groupes OH du complexe du cation et les atomes d'oxygène de l'anion organique.

En se basant sur la connaissance des mécanismes d'adsorption d'anions inorganiques, il semble y avoir six différents mécanismes d'adsorption d'anions organiques.

- 1) adsorption par un mécanisme d'échange anionique non spécifique, suivi par des interactions Van der Waals relativement fortes entre les chaînes non polaires adjacentes d'anions organiques.
- 2) adsorption par la formation de liaisons hydrogène relativement fortes entre l'anion et les groupements acide de surface.
- 3) remplacement de groupes OH exposés, un mécanisme similaire à celui qui a été décrit pour l'adsorption par échange de ligand de phosphate par les groupes de surface R_5M-O-H et $R_3Si-O-H$. (Rao et Krishna Murti, 1987).
- 4) coordination avec des cations polyvalents non hydratés, aux bords des groupes de surface comme R_5Al^{n+} , qui sont des sites acides de Lewis forts.
- 5) adsorption sur des hydroxydes de cations (exemple $Cr_3(OH)_4^{5+}$) préalablement adsorbés sur les surfaces de liaisons coupées.
- 6) adsorption sur cations organique bi- ou polydentés, préalablement adsorbés sur les surfaces de liaisons coupées et formant un pont entre un site négatif de la surface de liaisons coupées et l'espèce organique anionique.

V-1- Adsorption d'anions organiques dans l'espace interfoliaire des smectites.

Dans les argiles de type smectite les espaces interfoliaires sont bordés de plans d'oxygènes chargés négativement ; en conséquence, des espèces chargées négativement devraient être repoussées de cet espace. Des anions en solution aqueuse sont susceptibles d'être adsorbés par les smectites s'ils peuvent former des espèces de coordination chargées

positivement. Par exemple, dans la réaction entre une montmorillonite- Fe^{3+} et du pyrotechol, ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$), l'anion $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2]^{2-}$ est adsorbé en formant le complexe cationique chélaté $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)]^+$ à l'intérieur de l'espace interfoliaire (Yariv et Bodenmeier, 1964).

V-2- Complexes d'intercalation dans les kaolinites

Les kaolinites et d'autres minéraux du sous groupe des argiles TO bien qu'étant non gonflantes, peuvent intercaler certains composés organiques et inorganiques (Theng, 1974). Les composés pénètrent dans l'espace interfoliaire des feuillets de kaolinite et l'espace interfeuille augmente en passant de 0,72 nm à 1,0 -1,05 nm. Les espèces ayant pénétré qui ont brisé les fortes forces d'interaction électrostatiques et de type van de Waals qui retiennent les feuillets TO pourraient former des liaisons H avec les hydroxyles et oxygènes des surfaces internes.

Les hydroxydes basaux sont de pauvres donneurs de protons. Ils ne peuvent former de liaisons hydrogène qu'avec des bases très fortes comme les groupements NH_2 de l'hydrazine, le groupement C-O (et dans une certaine mesure aussi les groupements NH_2) de l'urée ou de plusieurs amides, le groupement NO de l'oxyde-N-pyridine, et le groupement S-O du diméthylsulfoxyde (DMSO). Le groupement S-O peut se lier aux hydroxyles de la surface interne soit par le S ou par O. Dans tous les cas, la paire d'électrons seuls du groupement fonctionnel accepteur de proton pointe vers les hydroxyles et la liaison H est obtenue.

De forts donneurs de proton comme le groupement NH_2 dans l'urée ou les amides, peuvent former des liaisons H avec des oxygènes localisés sur le plan des oxygènes. Comme le plan des oxygènes est un très pauvre donneur de paire d'électrons, ces liaisons hydrogène sont très faibles.

Partie II
MATERIELS ET METHODES

Chapitre IV

METHODES

Le but de ce chapitre est de présenter les techniques analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés.

Nous présenterons en premier lieu, les techniques de caractérisation des eaux et du dosage des colorants, en l'occurrence la spectrophotométrie ultraviolet/visible et la spectroscopie d'absorption atomique. Nous évoquerons aussi les techniques de caractérisation des solides telles que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à transmission (MET), à balayage (MEB, ESEM).

Nous donnerons également un aperçu sur la mesure de la granulométrie, et de la mesure de la surface spécifique la méthode BET (du nom de ses auteurs Brunauer, Emmett et Teller), 1938).

En deuxième lieu, nous décrirons les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de l'adsorption des colorants sur l'argile naturelle de Fouchana.

I- METHODES DE DOSAGE DU COLORANT ET DE CARACTERISATION DES EAUX

Plusieurs techniques complémentaires sont présentées dans ce chapitre ; elles ont été utilisées lors de ce travail d'une part pour la caractérisation des solutions, et d'autre part pour les mesures d'adsorptions de colorants.

I- 1- Spectrophotométrie d'absorption

Pour connaître par cette méthode le taux d'absorption des colorants par les argiles, il est nécessaire de connaître leurs spectres d'absorption dans le proche ultraviolet-visible. Pour déterminer ces spectres d'absorption, un montage expérimental a été conçu au laboratoire. Il permet de mesurer l'absorption de composés organiques dissous dans l'eau, tels les colorants.

I-1-1- Dispositif expérimental

Le montage comprend deux cellules en quartz placées en parallèle, exposées alternativement à la sortie de la source de lumière, équipées d'un atténuateur variable et connectées à un commutateur. La lumière est transportée dans tous les cas par des fibres optiques (Ocean Optics, 400 μm). Les deux cellules (Ocean Optics) ont un trajet optique de 10 cm et un volume de 28,2 ml.

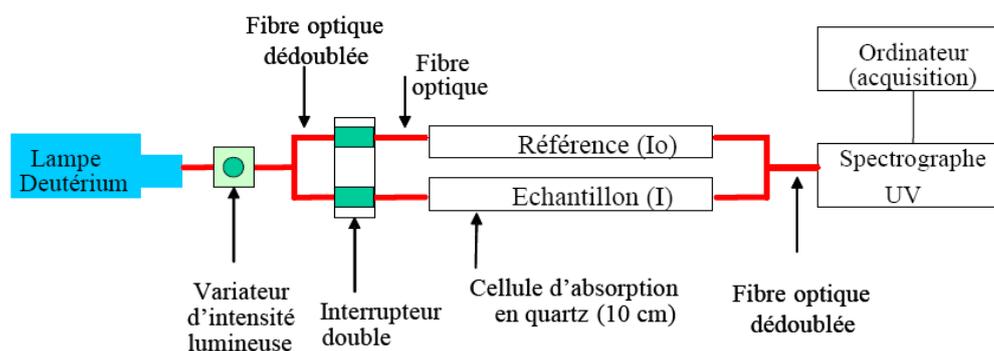


Figure. 22: Schéma du dispositif expérimental (vu de dessus) (Reyes-Perez, 2009).

Les sources fibrées de lumière utilisées sont soit une lampe deutérium (Ocean Optic, D-2000) soit une lampe au mercure-argon (Ocean Optics, CAL-2000). Une fois passée dans la cellule d'absorption, la lumière UV-Visible est focalisée sur une autre fibre optique connectée à l'entrée du spectromètre (Jobin Yvon, TRIAX 320), généralement équipée avec un réseau de 1200 traits/mm, qui disperse la lumière sur un détecteur CCD (Andor Technology, DV420-OE) (Figure 22). Les expériences ont été réalisées avec une fente d'entrée de 20 μm et la résolution spectrale obtenue avec ce réseau est d'environ 0,065 nm.

En premier lieu, le spectromètre est calibré avec la source Hg-Ar en utilisant deux lignes spectrales caractéristiques, à savoir 253,7 et 296,7 nm pour le domaine 233–298 nm, et 296,7, 302,1 et 334,1 nm pour le domaine 275–340 nm. Pour les mesures effectuées entre 340 et 550 nm, des procédures similaires ont été utilisées en utilisant deux réseaux différents (600 ou 1200 traits/mm). De la même façon, il a été utilisé au moins deux lignes spectrales de calibration données par la source Ar-Hg: 365,0 et 404,7 nm pour le domaine 340–405 nm; 404,7, 407,8 et 435,8 nm pour le domaine 400–465 nm; 435,8 et 546,1 pour le domaine 430–560 nm.

I-1-2- Mesure du coefficient d'absorption molaire

Le coefficient d'absorption molaire ε ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) est dépendant de la longueur d'onde. On l'obtient en utilisant la loi de Beer-Lambert équation (22):

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon * L * C \quad (22)$$

où A est l'absorbance (sans unité), I_0 et I sont les intensités lumineuses avec les cellules remplies respectivement avec de l'eau distillée et avec une solution aqueuse du composé à

étudier, L est la longueur de la cellule, exprimée en cm, C est la concentration du composé en solution (mol.l⁻¹).

I-1-3-Procédure expérimentale

Le protocole expérimental appliqué pour obtenir les spectres d'absorption était le suivant: tout d'abord, la lampe au mercure était utilisée pour calibrer le dispositif expérimental. Les intensités lumineuses $I_0 A_1$ et $I_0 B_1$ transmises à travers les cellules A et B étaient alors déterminées quand les deux cellules étaient remplies d'eau distillée, afin de déterminer le rapport $I_0 B_1 / I_0 A_1$. La cellule B était ensuite remplie avec une solution de colorant à étudier (intensité lumineuse $I B_2$) tandis que l'eau distillée était conservée dans la cellule A. Cela nous permettait d'obtenir le rapport $I B_2 / I_0 A_2$. Puisque durant ces opérations, l'intensité lumineuse de la lampe pouvait avoir été sujette à des variations, le spectre de référence $I_0 B_2$ était calculé comme suit : $I_0 B_2 = I_0 A_2 \times I_0 B_1 / I_0 A_1$.

Pour chaque mesure, cette opération était répétée plusieurs fois. Ensuite, la même procédure était effectuée en remplaçant la source Ar-Hg avec la lampe deutérium, dans le but d'obtenir le spectre UV-visible entier.

Par ailleurs, pour chaque mesure, 200 scans étaient recueillis pour les mesures de I et de I_0 et leur acquisition requérait au maximum 4,2 secondes. Les erreurs de mesure sont estimées à $\pm 0,01$.

I- 2- Spectromètre d'Emission atomique- Plasma couplé d'induction (ICP MS-AES)

Le spectromètre de masse quadripolaire à source plasma est un instrument largement utilisé en géochimie pour l'analyse des éléments en trace et "ultra-traces" dans les roches, l'eau, les sols, ainsi que la plupart des matériaux, depuis la matière organique jusqu'aux composants électroniques.

- ICP-AES (Inductively Coupled Plasma –Atomic Emission Spectrometry). Ce spectromètre détecte les éléments majeurs d'un échantillon préalablement mis en solution à partir du rayonnement émis lors de leur ionisation. Il est constitué d'une chambre de nébulisation, d'une torche à plasma et d'un détecteur.

- ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry, *VG Plasma Quad II+*). Cet appareil permet une analyse multi-éléments rapide et précise d'échantillons en solution. Cette technique possède des limites de détection très basses (0,01 – 0,1 $\mu\text{g/l}$) variant selon les éléments et les matrices.

Les calculs de RSD (relative standard deviation) sont faits sur trois cycles d'analyses de trente secondes. L'erreur analytique associée à l'incertitude des standards utilisés fournit la gamme d'erreurs suivante :

ICP-AES :

Teneurs >	1 %	RSD < 2 %
	500 ppm	RSD < 5 %
	10 ppm	RSD < 10 %

ICP-MS

Teneurs >	1 ppm	RSD < 10 %
	0,01 ppm	RSD < 15 %

I-2- 1-Principe du fonctionnement de l'ICP-MS

L'échantillon est aspiré dans un fin tube capillaire par une pompe péristaltique vers le nébuliseur puis la chambre de vaporisation. La solution est transformée en aérosol par injection d'argon ultra pur, elle est ensuite transférée vers la torche à plasma à l'extrémité de laquelle se trouve un générateur radio haute fréquence qui crée un champ magnétique. Les électrons excités entrent en collision avec l'aérosol provoquant une ionisation à 6000 °K. Les ions aspirés dans les ouvertures de deux cônes en Ni pur, sont focalisés par un système de lentilles électrostatiques vers le quadripôle. Le spectromètre de masse quadripôle les sépare sous l'influence de quatre barreaux soumis à des variations de potentiel selon leur rapport masse/charge ($M_{\text{masse moléculaire}}/Z_{n^{\circ}} \text{ atomique}$). Un analyseur multi-canaux enregistre les signaux électriques produits.

Le détecteur fournit des réponses linéaires pour des taux de comptage de l'ordre du ppb au ppm. L'appareil géré par un ordinateur, transforme les impulsions induites par les ions en concentrations grâce à des courbes de calibration qui ont été établies pour chaque élément avec des solutions synthétiques multi-élémentaires de concentrations connues (SPEX).

I-2- 2-Préparation des échantillons, des standards et des blancs

Les échantillons sont analysés après filtration et acidification. Deux étalons internes, Bismuth (^{209}Bi) et Indium (^{115}I), sont ajoutés en quantités connues aux échantillons pour corriger la dérive instrumentale propre à chaque appareil au cours de la série de mesure. Cette correction s'effectue automatiquement via un logiciel.

Chaque échantillon est donc préparé de la façon suivante dans des tubes préalablement nettoyés dans un bain acidifié à 5 % d' HNO_3 (65 %) puis rincés à l'eau MilliQ :

9,65 ml d'échantillon en solution, 250 µl de HNO₃ ultra pur à 65% pour une meilleure ionisation de l'échantillon (faible interférence de cet acide non significative différente de celle de l'eau MilliQ), 100 µl d'une solution de Bi-In à 1 mg l⁻¹.

Deux standards de concentrations connues sont utilisés pour établir les droites de calibration. Les gammes de concentrations choisies correspondent aux concentrations les plus couramment rencontrées dans les échantillons étudiés. Des blancs analytiques sont systématiquement passés au début de chaque procédure. Il s'agit d'eau MilliQ préparée de la même manière et au même moment que les échantillons naturels. Ces blancs sont ensuite soustraits des valeurs mesurées pour les échantillons, on enlève ainsi la « contamination » liée au bruit de fond et à la préparation des échantillons. La limite de détection pour chaque élément est calculée à partir des résultats obtenus sur les blancs réactifs.

I-3- Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique physique d'analyse permettant de détecter et d'identifier des molécules d'intérêt par mesure de leur masse, et de caractériser leur structure chimique. Son principe réside dans la séparation en phase gazeuse de molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport masse/charge (m/z).

La spectroscopie de masse ne fait pas appel à des niveaux d'énergie discrets. D'une manière schématique, la spectroscopie de masse s'effectue en plusieurs étapes : 1) Vaporisation de l'échantillon, 2) Production d'ion, 3) séparation de ces ions par leur masse (m/Z_e), 4) Enregistrement et analyse de l'abondance relative de ces ions.

Durant l'ionisation, les molécules se scindent en plusieurs fragments neutres ou chargés. L'enregistrement de ces abondances relatives constitue le spectre de masse du composé. Dans un spectre de masse l'ion le plus abondant est pris comme étant à 100%. Dans certains cas, quand la production d'ions est faite à basse énergie, le pic de la plus haute masse représente le pic du composé ionisé une seule fois. On obtient ainsi la masse du composé analysé.

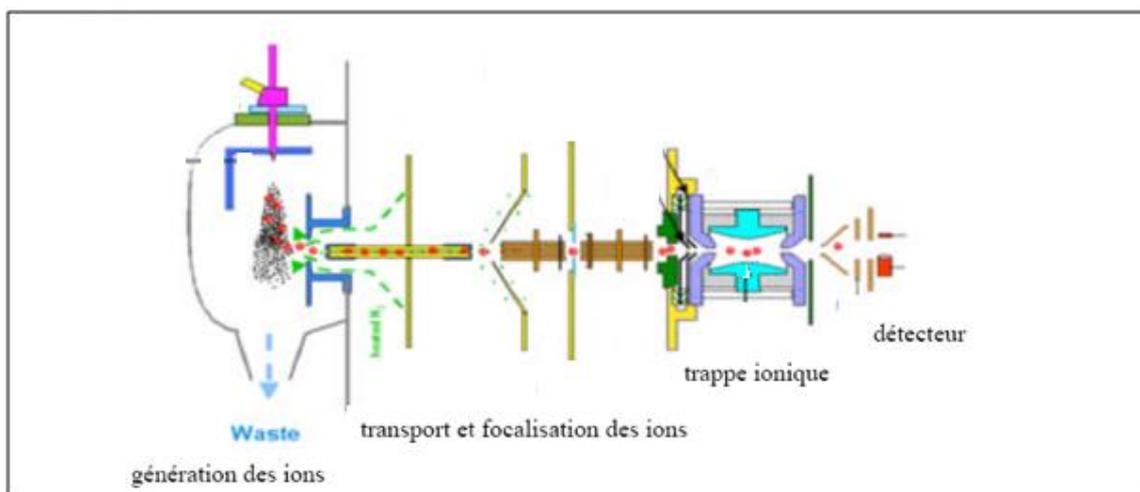


Figure. 23 : Schéma de principe du spectromètre de masse

Afin de caractériser nos colorants anioniques, une étude par spectrométrie de masse en mode électrospray a été effectuée. Un analyseur à trappe à ions (BRUKER Esquire 3000 plus, Bruker Daltonic, Germany) et équipé d'une source électrospray ESI (Bruker) a été utilisé. Les solutions sont préparées dans des fioles en verre, dans le solvant mixte, sans sel de fond, en milieu acide (acide formique). Elles sont injectées dans la source d'électrospray avec un pousse-seringue (COLEPALMER I C, Illinois, USA) à un débit de $3,33 \mu\text{l min}^{-1}$. Pour aider à la nébulisation, une assistance pneumatique, i.e. du gaz N_2 chauffé à 200°C , avec un débit de 5 l min^{-1} , est nécessaire. La Figure 23 illustre le principe de fonctionnement de cet appareil. Le capillaire et le skimmer sont portés à des potentiels de 3500 V et de 40 V respectivement. Les spectres sont enregistrés en mode positif et négatif, entre m/z égal à 100 jusqu'à 1000 unités de masse atomique (u.m.a.). Le trapdrive a été optimisé à 40.

II- METHODES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX

La caractérisation des matériaux utilisés dans cette étude est faite par l'utilisation de plusieurs techniques décrites ci-dessous.

II- 1- La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) sert à identifier les phases cristallisées, donc la minéralogie des produits et éventuellement à en analyser le degré de cristallinité (Delineau, 1994).

Elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux (Guinier, 1964; Brindley et Brown, 1980). Les phases amorphes ou très mal

crystallisées comme certains hydroxydes de fer naturellement présents dans les argiles ne sont pas observables par cette méthode.

II-1-1- Principe de la diffraction des rayons X

Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par des particules de la matière chargée électriquement et, principalement, par les électrons. Dans les solides cristallins, où les particules sont disposées de façon périodique, la quantité de rayonnement diffusé n'est importante que dans les directions pour lesquelles les rayons diffusés sont en phase. On dit alors qu'il y a diffraction.

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

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (23)$$

Avec :

λ : la longueur d'onde du rayonnement utilisé ;

θ : l'angle de réflexion. ;

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

n : l'ordre de réflexion.

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

Il peut être déterminé en appliquant la formule de Sherrer (1918):

$$D_{hkl} = \frac{\theta \lambda \cos \theta}{k'} \quad (24)$$

où

D_{hkl} : la longueur du domaine cohérent selon la direction hkl ;

θ_{hkl} : la largeur à mi-hauteur de la raie de la réflexion considérée (en radian) ;

k' : une constante dépendante de l'appareil utilisé ;

λ : la longueur d'onde du rayonnement ;

θ : l'angle de diffraction.

II-1-2- Conditions expérimentales

Les deux méthodes d'investigation par diffraction des rayons X (DRX) les plus utilisées dans les laboratoires d'analyses permettent de déterminer qualitativement et/ou quantitativement les minéraux argileux.

- La première méthode, dite méthode des poudres, consiste à analyser une poudre totale sèche et désorientée. Elle permet l'identification qualitative des minéraux présents.
- La deuxième méthode consiste à analyser la fraction argileuse (fraction inférieure 2 μm) extraite du matériau et préparée sous forme d'agrégats orientés.

Cette analyse permet une bonne estimation qualitative et semi-quantitative des divers composants argileux en petites quantités, dont les raies seraient masquées, par les autres composants abondants.

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

Les échantillons ont été caractérisés à l'aide d'un diffractomètre RX Brüker (modèle D5000), en mode $\theta/2\theta$ (Balayage de 3 à 15° ou 3° à 30°, par pas de 0,02° d'une durée de 1s, anticathode Cu, 40 kV – 30 mA).

Préparation de l'argile par extraction de la fraction < 2 μm par sédimentation :

Pour la préparation de l'argile nous avons commencé par un broyage dans un broyeur en agate et tamisage (tamis 125 μm). Une prise d'essai de 50 ml d'eau déminéralisée est versée sur environ 15 g d'échantillon broyé dans un bécher, que l'on place sur un agitateur magnétique. De l'acide chlorhydrique dilué à 10 % (Pour analyses - Normapur - Prolabo) est ajouté progressivement tout en agitant constamment pour éviter les surconcentrations locales. Lorsque l'effervescence cesse et qu'il y a un excès d'acide, tous les carbonates ont été éliminés. Immédiatement après décarbonatation, la suspension subit des lavages. Le but est de débarrasser les échantillons de l'acide excédentaire et de permettre la défloculation des argiles. La suspension est centrifugée à 2500 trs/min pendant 10 min. Lorsqu'un trouble persiste dans le surnageant après centrifugation, la suspension est défloculée. Au bout de 1h40 de sédimentation, les 2 cm supérieurs du surnageant sont siphonnés et correspondent à la fraction < 2 μm . L'extraction de la fraction argileuse à partir d'une suspension dans l'eau est basée sur la loi de Stokes.

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

$$t = \frac{190x}{D^2} \quad (25)$$

avec :

190 : constante de Stokes (s m)

t : temps de sédimentation (mn)

D : diamètre des particules (μm),

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

II-2- Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

La Figure 24 illustre le schéma de principe d'un MEB moderne: une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée. La sonde électronique fine est produite par un « canon à électrons » qui joue le rôle d'une source réduite par des « lentilles électroniques » qui assurent le même rôle vis-à-vis du faisceau d'électrons que des lentilles conventionnelles, *photoniques* dans un microscope optique. Des bobines disposées selon les deux axes perpendiculaires à l'axe du faisceau et parcourues par des courants synchronisés permettent de soumettre la sonde à un *balayage* du même type que celui de la télévision. Les lentilles électroniques, qui sont généralement des lentilles magnétiques et les bobines de balayage forment un ensemble que l'on appelle la *colonne électronique*. L'image de l'échantillon apparaît sur l'écran phosphorescent du tube cathodique et

pouvait être enregistrée sur une pellicule photographique. L'appareil utilisé est de type TESCAN Vega 2 XMU + EDS EDAX

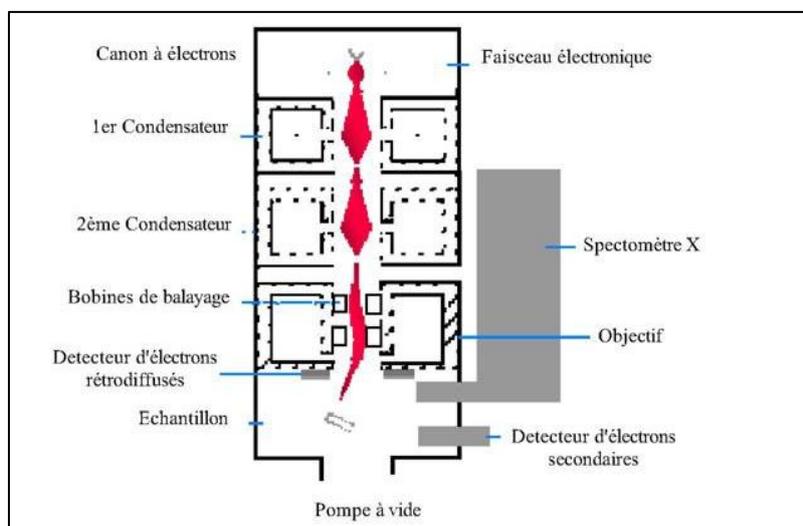


Figure. 24 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X « EDS » (À dispersion d'énergie)

II-3- Microscope électronique à transmission (MET)

L'interaction des électrons avec un solide cristallisé se décrit par un phénomène de diffraction comme dans le cas des rayons X. L'immense avantage de la microscopie électronique par rapport à la diffraction des rayons X est la possibilité de focaliser les électrons à l'aide d'un jeu de lentilles électromagnétiques qui peuvent être assimilées à des lentilles minces. Dès lors, le microscope électronique à transmission permet de visualiser aussi bien des sections de l'espace réciproque que l'image directe de l'objet correspondant. Tous les faisceaux diffractés par chaque point de l'objet se recombinent en phase et en amplitude pour converger dans le plan focal de la lentille (plan d'Abbe): d'où l'obtention d'un diagramme de diffraction.

L'image directe de l'objet que l'on observe dans le plan image de la lentille (plan de Gauss) est décrite comme issue de la transformation de Fourier de l'image d'Abbe. Compte-tenu de la valeur de la longueur d'onde associée aux électrons ($0,037 \text{ \AA}$ pour une tension de 100 kV), il est théoriquement possible d'obtenir une projection atomique de l'objet. Cependant, les lentilles ne sont pas parfaites et l'image formée dans le plan image objectif est sujette aux différentes aberrations des lentilles comme par exemple l'aberration de sphéricité. Les termes de déphasage liés à l'aberration de sphéricité sont minimisés si l'on interpose dans

le plan focal image un diaphragme objectif pour ne prendre en compte qu'un nombre limité de réflexions (h, k, l). On élimine, ainsi, le «bruit de fond occasionné» par les autres faisceaux. Cependant, le choix de ce diaphragme est un compromis qui doit conserver une résolution correcte. L'appareil utilisé est de type Philips CM12 STEM.

II-4- Microscope électronique à balayage environnemental (ESEM)

L'ESEM est un microscope de nouvelle génération qui permet de travailler avec des échantillons hydratés dans des conditions d'humidités relatives allant de 0% à 100% et qui permet ainsi d'observer *in situ* les argiles hydratées et imprégnées de colorant. Le développement de la microscopie électronique à balayage à pression contrôlée (ESEM) a permis d'étendre l'utilisation de la microscopie électronique à balayage (MEB) au cas des échantillons liquides ou hydratés. Elle s'appuie principalement sur deux innovations techniques (Danilatos, 1978):

- l'utilisation d'un système de pompage différentiel entre la colonne du microscope, qui reste dans un bon vide, et la chambre d'observation. Cela permet d'imager des échantillons dans un environnement gazeux contrôlé, avec une pression pouvant atteindre 1330 Pa.
- la mise au point d'un nouveau type de détecteur, le GSED (gaseous secondary electron detector), fonctionnant grâce à une amplification du signal électronique par le gaz présent dans la chambre du microscope. Il permet de détecter des électrons secondaires émis par l'échantillon sous une pression partielle de 13 à 1330 Pa.

L'ESEM offre ainsi plusieurs avantages par rapport aux techniques classiques de microscopie à balayage. En effet, l'interaction des électrons émis par l'échantillon avec le gaz de la chambre, présente un effet secondaire intéressant: les ions positifs formés vont venir compenser les charges négatives qui peuvent s'accumuler à la surface des échantillons isolants.

Il est alors possible d'observer en ESEM des échantillons isolants sans métallisation préalable (méthode contraignante qui peut fausser les observations).

Une telle technique permet aussi d'observer des échantillons hydratés. En effet, en refroidissant légèrement l'échantillon par une platine Peltier, il est possible de rester pendant l'observation au-dessus de la pression de vapeur saturante de l'eau (environ 800 Pa à 3 °C).

L'appareil utilisé est de type Philips XL30.

II-5-Granulométrie laser

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, et en dosant la quantité de particules appartenant à chacune d'elles.

Cette opération nécessite au préalable la destruction des agrégats par dispersion des colloïdes floculés. La dispersion est obtenue par la destruction de la matière organique collant les particules les unes aux autres, par addition d'une solution dispersante de pyrophosphate de sodium, et par agitation mécanique.

Les groupes de diamètre supérieur à 0,005 mm sont séparés à l'aide de tamis d'ouverture de mailles différentes, et pesés. Pour les particules de diamètre inférieur à 0,05 mm, les tamis ne sont plus efficaces. Leur séparation est basée sur la différence de vitesse de dépôt dans l'eau des particules de diamètres différents.

Nous séparerons les fractions suivantes :

- 2 – 0,05 mm sable
- 0,05- 0,002 mm limon
- < 0,002 mm argile

Pour le calcul du:

% Argile = (poids prélèvement B-p')*1000/V*100/S

% Limon = (poids prélèvement A – poids prélèvement B)*1000/V*100/S

% sable = poids de sable total*100/S.

où V= volume en ml prélèvement A et B ;

p' = poids en g du prélèvement du blanc ;

S la somme des fractions de sable + (poids du prélèvement A-p')*1000/V.

Le granulomètre laser utilisé est un LS230 module fluide BECKMAN COULTER et le sedigraph 5000 ET. L'analyse a été réalisée au laboratoire d'analyse des sols et des formations superficielles à Strasbourg.

II-6- Mesures de la surface spécifique (Méthode BET)

Le principe est basé sur une théorie d'adsorption isotherme en multicouches de gaz qui a été développée par Braunauer, Emmett et Teller en 1938. La méthode consiste à déterminer le volume d'azote liquide nécessaire pour former une mono-couche de molécule de ce gaz à la surface de l'échantillon avec pour objectif de mesurer la surface spécifique.

Les mesures de surfaces spécifiques sont obtenues avec un appareil de type Micrometics. Le gaz d'absorption utilisé est l'azote et les mesures sont effectuées à 77 °K,

température à laquelle l'azote est liquide. Avant chaque mesure, les échantillons sont dégazés afin de désorber les molécules à la surface du support.

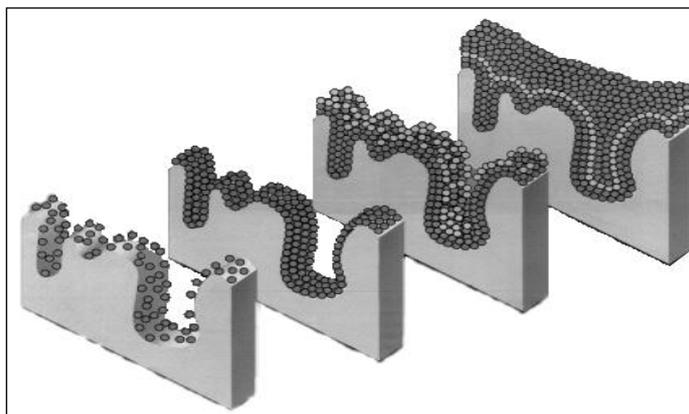


Figure. 25 : Schéma d'adsorption de gaz sur la surface du solide.

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise. Le principe physique pour la détermination de l'aire massique est basé sur l'adsorption de gaz à basse température.

Le phénomène d'adsorption est réalisé grâce à des forces dites faibles ou secondaires (forces de Van der Waals) à la surface du solide ; ces forces agissent vers l'extérieur, notamment sur des molécules de gaz qui entoureraient l'échantillon à analyser; elles se manifestent toujours à des températures basses, quelle que soit la nature chimique des corps en présence.

Les différents procédés utilisant l'adsorption physique de gaz à basse température sont fondés sur les travaux publiés en 1938 de Brunauer, Emmett et Teller, plus connus généralement sous les initiales BET. Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement ; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, c'est-à-dire la surface spécifique de la poudre ou du solide. L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide dite équation BET est la suivante :

$$p / [V (p_0 - p)] = [1 / (V_M C)] + [(C - 1) / (V_M C)] * p / p_0 \quad (26)$$

p : pression d'équilibre (kPa)

p_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbé à la température de l'essai (kPa)

V : volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression p (l)

V_M : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une monocouche moléculaire d'adsorbat (l).

C : constante caractéristique du système gaz- solide étudié (sans dimension).

L'équation BET permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche : V_M . Une fois ce volume connu, la surface spécifique de l'échantillon est obtenue par l'équation :

$$S_{BET} = (V_M N_a \sigma / 22414) \quad (27)$$

S_{BET} : surface totale de l'échantillon ($m^2 g^{-1}$)

m : masse d'échantillon (g)

22,414: volume occupé par une mole de gaz ($l mol^{-1}$)

N_a : nombre d'Avogadro ($6,0224 \cdot 10^{23} mol^{-1}$)

σ : surface occupée par une molécule d'adsorbat à 77 °K (m^2)

V_M : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une monocouche moléculaire d'adsorbat (l)

Les échantillons sont classiquement placés dans une cellule de mesure plongeant dans l'azote liquide. Nous déterminons, à l'aide de l'hélium, le volume mort, à savoir celui du port échantillon non occupé par l'échantillon lui-même. L'adsorbat utilisé est l'azote, à la température d'ébullition de celui-ci sous pression atmosphérique. Cette méthode emploie des mesures volumétriques pour déterminer les quantités de gaz adsorbées en fonction de la pression d'équilibre. Concrètement, l'isotherme est déterminée par l'introduction séquentielle de quantités connues de gaz d'adsorption dans le porte échantillon. A chaque étape, l'adsorption du gaz par l'échantillon se produit et la pression dans le volume isolé chute jusqu'à ce que l'adsorbat et le gaz restant soient en équilibre.

L'application de la loi de Boyle Mariotte permet de déterminer la quantité d'azote adsorbée pour chaque pression d'équilibre, par différence entre la quantité de gaz introduite initialement et celle restant effectivement gazeuse. Ces mesures successives de quantités adsorbées et de pressions d'équilibre permettent de construire l'isotherme d'adsorption ainsi que l'équation BET correspondante et à la valeur de la surface spécifique de l'échantillon. L'adsorption complète permet d'accéder également au volume total poreux de l'échantillon. Le phénomène inverse, la désorption, donne accès à la distribution poreuse de ce même échantillon.

II-7- Mesure 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 100 g d'argile calcinée (CEC en cmol kg^{-1} d'argile calcinée). 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.

La détermination de la CEC selon la méthode de Metson comprend trois étapes :

- L'échantillon est d'abord saturé en ions ammonium (NH_4^+) par percolations successives d'une solution d'acétate d'ammonium ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$) à 1 mol l^{-1} . Le pouvoir tampon de cette dernière permet de ramener le pH du milieu aux environs de 7, ce qui constitue une des caractéristiques essentielles de la méthode.

-Après avoir éliminé l'excès d'ions ammonium par percolations d'alcool éthylique, nous procédons ensuite à leur échange par une solution de chlorure de sodium à 1 mol.l^{-1} .

-Les ions ammonium déplacés sont dosés par spectrophotométrie sur la solution précédente. Une fois filtrée, les concentrations trouvées sont converties en $\text{cmol}^+.\text{kg}^{-1}$ (centimoles de charges positives par kilogramme de sol).

La procédure utilisée est décrite dans la norme AFNOR NF X 31-130.

II-8- Mesure du potentiel zêta

Le potentiel zêta (ξ) des particules d'argiles permet une estimation de la charge de surface portée par celles-ci et par conséquent, peut conduire à une interprétation des résultats obtenus lors de l'adsorption de composés organiques.

Le zétamètre mesure le potentiel zêta de particules colloïdales en déterminant le taux auquel ces particules se déplacent dans un champ électrique connu. Les colloïdes sont placés dans une chambre d'électrophorèse constituée de deux compartiments d'électrode et d'une chambre de connexion. Une tension appliquée entre les deux électrodes produit un champ électrique uniforme dans la chambre de connexion et les particules chargées se déplacent vers l'une ou l'autre des électrodes. La vitesse des particules est directement proportionnelle à la magnitude de la charge de la particule au plan de cisaillement ou potentiel zêta.

Les mesures du potentiel zêta des particules d'argiles étudiées sont réalisées avec un appareil Zétasizer 3000 HSA de Malvern Instruments, sur des suspensions agitées des argiles

utilisées, dans l'eau MilliQ. L'ajustement du pH se fait à l'aide de solutions de HCl ou de NaOH à 0,1 N. La prise d'échantillon pour chaque mesure est d'environ 10 ml.

Toutes les mesures sont réalisées à température ambiante et chaque valeur de potentiel zêta est exprimée pour une température de référence de 20 ± 2 °C préconisée par le constructeur. La tension appliquée dans la cellule électrophorétique est de 100 volts. Les incertitudes sont estimées pour le volume à 0,25 ml, la masse à 0,001 g, et le pH à 0,01.

II-9- Mesure de charges de bords des argiles par titrage potentiométrique

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

Les propriétés acido-basiques de surface des différents solides ont été déterminées par titrage potentiométrique selon le protocole de Schroth et Sposito (1997). Il consiste à ajouter à la suspension des quantités croissantes d'acide HCl [$0,1 \text{ mol l}^{-1}$] ou de base NaOH [$0,1 \text{ mol l}^{-1}$], et de mesurer ensuite le pH correspondant.

L'ajout de ces entités se fait automatiquement à l'aide d'un titrateur automatique Metrohm Basic Titrino 794 (Metrohm 2.794.0010) équipé d'une microélectrode de verre combinée (Metrohm 6.0234.100, Long Life) et d'une unité interchangeable à 1 ml (Metrohm 6.3026.110) (Figure 26). L'erreur absolue sur le volume du cylindre est de 3 μl par rapport au volume nominal de 1 mL. Les titrages potentiométriques ont été réalisés grâce à la méthode MET-PH (Monotone Equivalent Point) disponible dans le logiciel Tiamo light 1.2 (Metrohm AG Ltd, Herisau, Suisse) avec les caractéristiques suivantes : incrément 2 μl , débit max. burette 2 mL/min, dérive maxi signal 1,5 mV/min et temps d'équilibre min. 500 s.

Pour procéder préalablement à la calibration de l'électrode, un titrage d'une solution d'acide chlorhydrique ($1,02 \times 10^{-1} \text{ M}$ ou $1,03 \times 10^{-1} \text{ M}$, Riedel de Haën, 37 %, puriss p.a.) par une solution d'hydroxyde de sodium ($9,96 \times 10^{-2} \text{ M}$ ou $1,06 \times 10^{-1} \text{ M}$, BdH, AnalaR, NaOH) a été réalisé dans une cellule de titrage thermostatée (Metrohm, 6.1414.150) à $25,0(2)$ °C (Lauda E200) sous un flux d'argon constant, préalablement saturé avec des vapeurs d'eau. Les solutions de NaOH et HCl ont été fraîchement préparées avant chaque utilisation. Le titre des solutions d'acide chlorhydrique a été déterminé préalablement par titrage colorimétrique avec une solution de tétraborate de sodium (Fluka, puriss p.a. > 99,5%, $\text{B}_4\text{Na}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) en présence de rouge de méthyle (Réactifs RAL). Les solutions d'hydroxyde de sodium (BdH, AnalaR, NaOH) ont été titrées par de l'hydrogénéphthalate de potassium (Fluka, puriss, p.a., $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$) en présence de phénolphtaléine. Le programme GLEE a ensuite permis d'obtenir

les paramètres de calibration d'électrode (potentiel d'électrode standard E_0/mV et pente de l'électrode $mV.pH^{-1}$) et de vérifier les niveaux de carbonate des solutions de soude utilisées (toujours $< 5\%$).

Les suspensions sont préparées en mettant 0.1 g d'argile dans 25 ml d'eau distillée. La dispersion de la suspension est assurée par une agitation ultrasonore (cuve à ultrasons BIOBLOCK SCIENTIFIC 88154) pendant 30 minutes. 4 ml de ces suspensions d'argile dans des solutions de NaCl 0.1 M ou 0.01 M ont été placés dans un vase de titrage thermostatée (Metrohm, 6.1414.150) à 25,0(2) °C (Lauda E200) sous un flux d'argon constant, préalablement saturé avec des vapeurs d'eau. Les titrages potentiométriques (~ 200 points collectés sur une gamme de pH comprise entre 2,5 et 11) ont été réalisés au moyen du titrateur automatique Metrohm Basic Titrino 794 (Metrohm 2.794.0010) par ajouts de volumes connus de solutions de base (NaOH) ou d'acide (HCl) selon la nature de l'argile.

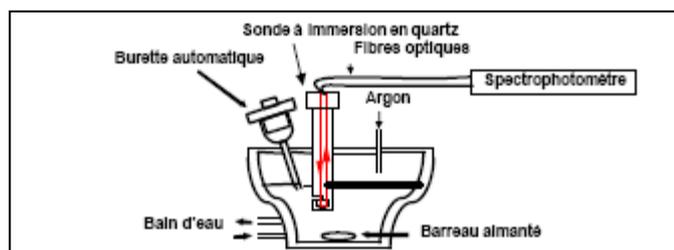


Figure. 26: Cellule de titrage

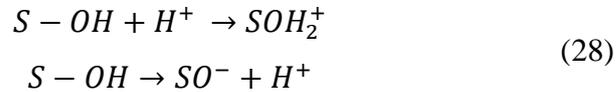
Les solutions de NaOH et HCl ont été fraîchement préparés avant chaque utilisation. Un flux d'argon est passé sur la surface de la solution. Le programme Glee (électrode standard potentiel E_0/mV et la pente du electrode/ $mV.pH^{-1}$) a été utilisé pour la calibration de l'électrode et la vérification des niveaux de carbonate de soude utilisés dans les solutions ($< 5\%$).

Les suspensions sont préparées en mettant 0.1g d'argile dans 25 ml d'eau distillée. La dispersion de la suspension est assurée par une agitation ultrasonore (*Vibra-cell ultrasonic desingrator, VC600, Sonic & Materials*) pendant 30 minutes.

- Evaluation de la densité nette de charge du proton (σ_H)

Cette méthode est basée sur l'évaluation de la quantité de protons (H^+) ou de groupements hydroxyles (OH^-) adsorbés par la surface. Cette quantité est proportionnelle à la densité de charge nette du proton (σ_H) (Vaughan et Patrick, 1995).

Les argiles sont constituées d'un ensemble d'oxydes (SiO_2 , Al_2O_3 ,...) qui en solution, s'hydratent et forment des hydroxydes amphotères de type SOH. Les réactions de protonation (p) et de déprotonation (d) peuvent être écrites sous la forme suivante (Kallay, 2000, et Lyklema, 1987) :



L'évaluation de la densité de charge de bords a été réalisée par titrage potentiométrique acide/base comme l'a proposé Stumm (Stumm, 1992). Si tout acide ou toute base est absente (excepté l'acide de la surface minérale) et que le minéral est insoluble, alors H^+ est le seul ion majoritaire qui s'adsorbe (Dzombak et Morel, 1990; Davis et Kent, 1990). Il a ainsi été montré qu'en l'absence d'ions spécifiquement adsorbés, il est possible de calculer, à partir des courbes de titrage, la quantité de charge Q_H et d'en déduire ensuite la densité de charge nette du proton (σ_H). La quantité de charge de surface Q_H (mol g^{-1}) peut être calculée en fonction du pH à partir de la différence entre la quantité totale d'acide ou de base ajoutée et les concentrations en ions H^+ et OH^- échangés par l'oxyde. L'expression de la quantité Q_H peut s'écrire :

$$Q_H = \frac{C_A - C_B + [OH^-] - [H^+]}{a} = \{SOH_2^+\} - \{SO^-\} \quad (29)$$

où les concentrations entre $\{\}$ indiquent les concentrations des espèces en surface, exprimées en mol kg^{-1} (par exemple: $[SO^-]/a = \{SO^-\}$), « a » étant la concentration massique de l'adsorbant, C_A et C_B sont les quantités d'acide (HCl) ou de base (NaOH) ajoutées durant la titrage (mol l^{-1}). $[H^+]$ et $[OH^-]$ sont les concentrations des ions H^+ et OH^- dans la suspension. Elles sont déterminées par mesure du pH ($[H^+] = 10^{-\text{pH}}$).

Pour les minéraux argileux qui sont mis en jeu, les consommations et libération de protons qui ont lieu au cours d'un titrage résultent en fait d'au moins trois processus parallèles :

- adsorption/désorption sur les sites de bordure (i.e aluminols, silanols),
- hydrolyse éventuelle de cations libérés par dissolution du minéral,
- compensation de la charge structurale.

La densité de charge nette du proton σ_H (C m^{-2}) peut être calculée à partir de la quantité de charge Q_H :

$$\sigma_H = \frac{Q_H F}{S} \quad (30)$$

Avec, S la surface spécifique de l'argile ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), F étant la constante de Faraday. $9,64 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$.

La densité de charge surfacique peut aussi être exprimée en C g^{-1} particulièrement quand la surface spécifique (S) n'est pas connue. Les deux représentations (en C m^{-2} et C g^{-1}) ne donnent pas les mêmes valeurs de densité de charge mais le même point de charge nulle (PZC ou PCN).

-Détermination du point de charge nulle (PZC ou PCN)

Selon Schroth et Sposito (1997), la densité de charge de surface créée par des substitutions isomorphes dans une structure minérale (notée σ_0) et celle créée par des réactions d'adsorption et désorption de protons avec une solution aqueuse (notée σ_H) sont des paramètres importants. Par exemple pour la kaolinite, le signe de σ_0 est toujours négatif, survenant soit directement par la substitution de Si par Al dans le tétraèdre du minéral, ou indirectement des substitutions isomorphes d'inclusions d'argiles de type 2 :1. Le signe de σ_H varie avec le pH de la solution, prenant une valeur de 0 au point de charge nulle (PCN), et devenant négatif à des valeurs de pH plus élevées.

L'unique pH pour lequel σ_H est égal à 0 (dénommé pH_{PCN} ou pH_{PZC}) coïncide dans la plupart des cas avec le point d'intersection de courbes à des forces ioniques différentes (Sposito, 1984 ; Kosmulski, 2009). En ce point également appelé PZSE (point of zero salt effect) σ_H est indépendant de la force ionique. Le PZC réel est en général différent du PZC apparent déterminé à partir d'une seule force ionique.

II-10-Test Hoffman Klemens sur l'argile de Fouchana

Un test Hoffman Klemens (Lim et *al.*, 1986) a également été réalisé sur l'échantillon de Fouchana. Il permet de détecter et d'estimer la proportion de beidellite dans une smectite. L'argile est immergée dans une solution de LiCl et chauffée à $\sim 250^\circ\text{C}$, afin de faire pénétrer du lithium dans les couches octaédriques du minéral. L'analyse par DRX de l'argile ainsi modifiée, permet de détecter la présence de feuillets de type beidellite (à déficit de charge tétraédrique dominant) gonflants dans l'éthylène glycol, par rapport à des feuillets de type montmorillonite (à déficit de charge octaédrique dominant) devenus non gonflants après ce traitement.

Chapitre V

MATERIELS

Dans ce chapitre nous présenterons les matériaux argileux qui ont été utilisés comme supports dans les expériences d'adsorption de colorants. Nous détaillerons leurs caractéristiques minéralogiques, chimiques et physico-chimiques.

I-ADSORBANTS ARGILEUX

I-1-Argile de Fouchana

L'argile de Fouchana est une argile naturelle provenant d'un gisement au Nord-Est de la Tunisie (Figure 27). Elle a été choisie dans cette étude en raison de sa proximité par rapport à l'industrie teinturière. Elle est issue de sédiments argileux d'âge Eocène supérieur à Oligocène inférieur intercalés entre des bands de grès plus ou moins tendres. Ces argiles de couleur jaune, marron, gris ou vert présentent par endroit des taches d'oxyde de fer.

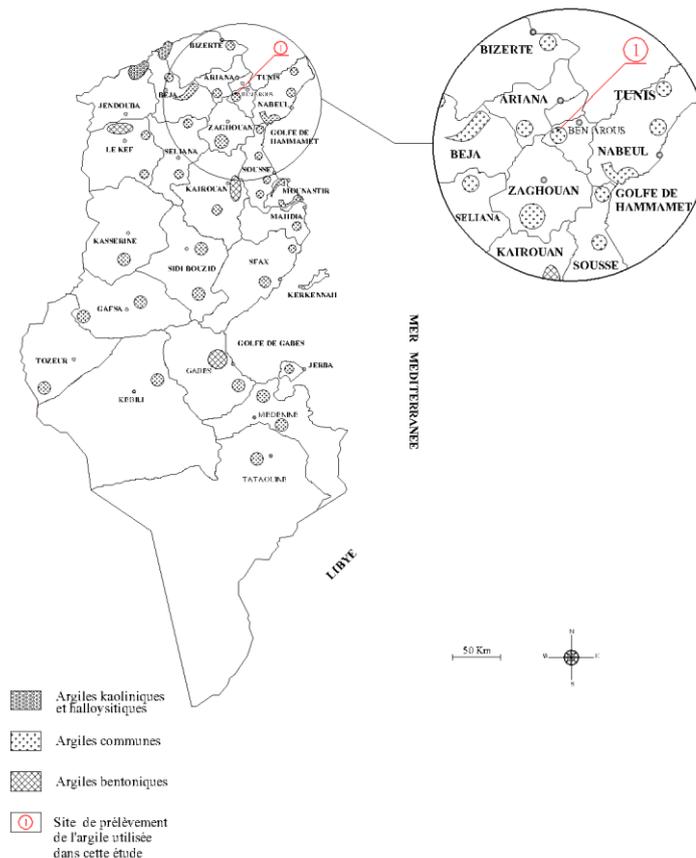


Figure. 27 : Carte de localisation de l'argile utilisée dans cette étude

L'analyse granulométrique montre que le sédiment argileux de Fouchana est composé de 60% d'argile (fraction < 2µm) de 39,5 % de limon (fraction comprise entre 2 µm et 50 µm) et de 0,4 % de sable (fraction comprise entre 50 µm et 2 mm). Selon le diagramme de classification des textures (Duchauffour, 1995.), le sédiment de Fouchana peut être classé dans la catégorie « argile ».

L'analyse minéralogique montre que l'argile de Fouchana comporte outre les minéraux des argiles, des minéraux non argileux représentés essentiellement par du quartz, de la calcite et du gypse.

La minéralogie de la fraction inférieure à 2µm est essentiellement composée de minéraux de type smectite et interstratifiés illite/smectite, de kaolinite, et d'une faible proportion d'illite. L'estimation semi-quantitative des pourcentages pondéraux des phases argileuses est obtenue à l'aide du logiciel HighScore selon la méthode du RIR (Reference Intensity Ratio) et donne les valeurs suivantes : 60 % de smectite et interstratifiés illite/smectite, 30 % de kaolinite et 10% d'illite. Le test Hoffman Klemens (Lim et *al.*, 1986) réalisé sur l'échantillon de Fouchana a permis de déterminer que la smectite est de type beidellite, donc à déficit de charge dominant tétraédrique.

L'analyse chimique montre qu'une plus grande quantité de Na₂O est présente dans l'analyse du matériau brut par rapport au matériau purifié, elle peut être attribuée aux impuretés minérales présentes dans les matériaux de départ.

La composition chimique de la fraction inférieure à 2 µm de l'argile de Fouchana (annexe I) est une moyenne des compositions des différents types d'argile (smectite, interstratifiés illite/smectite, kaolinite, illite) ; elle permet néanmoins de préciser qu'elle est en moyenne à dominante alumineuse avec une faible proportion de fer. La capacité d'échange ainsi que la surface spécifique moyenne reflètent le mélange des espèces argileuses.

I-2- Argiles standards

Des argiles « standards » sont également testées comme adsorbants de colorants afin d'étudier séparément le comportement des différentes espèces présentes dans l'argile de Fouchana et d'estimer le rôle de chacune dans l'adsorption. Pour une espèce d'argile considérée, des variations chimiques et structurales plus ou moins importantes apparaissent d'un échantillon à l'autre. Le choix d'une argile comme « minéral témoin » d'une espèce ou plus largement d'une famille d'argile est donc délicat. Néanmoins, pour toute étude fondamentale un choix est nécessaire pour étendre les conclusions à l'ensemble des minéraux assimilés comme proches de l'argile à étudier. Pour assurer la représentativité nécessaire et

suffisante à ce genre de recherche, il convient donc de travailler sur des espèces minérales de propriétés physico-chimiques proches de celles des argiles de Fouchana mais qui soient également connues, débarrassées de toutes phases annexes et dans un état proche de l'état naturel des matériaux qu'elles sont censées représenter. Le choix s'est porté sur des échantillons du « Clay Repository ». Afin de représenter les 3 types d'argile principaux composant la fraction argileuse de Fouchana, en l'occurrence une argile gonflante TOT (smectite), une argile non gonflante TOT (illite) et une argile TO (kaolinite), ces 3 espèces étant à dominante alumineuse, nous avons donc sélectionné la smectite du Wyoming (SWy-1), la kaolinite de Georgie (KGa-2), l'illite (IMt-2), et la beidellite (SBld-1). La bentonite MX80, largement étudiée par ailleurs et dont la composition minéralogique est similaire à l'argile de Fouchana, a également été testée, de même qu'une smectite (la smectite d'Aix) de répartition de charges différente de la beidellite et de la montmorillonite du Wyoming.

Caractérisation minéralogiques et chimiques des argiles standards

La caractérisation des matériaux argileux et la connaissance de la répartition des charges présentes en leur sein constituent un préalable à l'interprétation du comportement de ces produits pendant l'adsorption.

- La smectite SWy-1 provient du Wyoming (USA) et a pour formule structurale : $([Ca_{0,12}Na_{0,32}K_{0,05}][Al_{3,01}Fe^{(III)}_{0,41}Mn_{0,01}Mg_{0,54}Ti_{0,02}][Si_{7,98}Al_{0,02}]O_{20}(OH)_4)$ (Czímerová et al., 2006).

Elle est principalement sodique mais possède une teneur en calcium compensateur non-négligeable. Elle présente une CEC de $76,4 \text{ cmol kg}^{-1}$ d'argile et une aire de surface de $31,8 \pm 0,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, déterminée par adsorption de N_2 . Ce matériau naturel n'est pas parfaitement pur mais contient du quartz, ainsi que des traces de carbonates.

- La kaolinite KGa-1 provient de l'Etat de Georgie (USA) et a déjà fait l'objet de nombreuses études. L'analyse chimique révèle des quantités de TiO_2 et de Fe_2O_3 relativement importantes, et l'analyse minéralogique montre la présence d'impuretés comme le quartz et l'anatase (0.354 nm). La kaolinite présente une CEC de $3,3 \text{ cmol kg}^{-1}$ et une surface spécifique de $23,50 \pm 0,06 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

- L'illite IMt-2 provient de Silver Hill dans l'Etat de Montana (USA), D'une manière générale, elle est décrite comme une illite classique, dioctaédrique et contenant peu de Mg et Fe. De formule structurale chimique $(Mg_{0,09} Ca_{0,06} K_{1,37})[Al_{2,69} Fe^{(III)}_{,76} Fe^{(II)}_{,06} Mg_{,43} Ti_{,06}][Si_{6,77} Al_{1,23}]O_{20}(OH)_4$, elle contient outre Al qui est dominant, un peu de fer et de

magnésium . L'échantillon présente comme impuretés principales du quartz et du microcline. La capacité d'échange cationique (CEC) est de 11,3 cmol kg⁻¹ et la surface spécifique de 21,2 m² g⁻¹.

Pour nos expériences, nous avons également caractérisé d'une manière classique les argiles suivantes : la bentonite MX80, la smectite d'Aix et la beidellite SBld -1.

- La smectite SBld -1 sélectionnée provient de l'Idaho (USA). Elle est de type beidellite, et a pour formule structurale $[(Al_{3,77} Fe^{3+}_{0,11} Mg_{0,21})(Si_{7,27} Al_{0,73})O_{20}(OH)_4] M^{+}_{0,67}$ (Post et al. 1997) ; sa surface spécifique est de 12,7 m²/g (Dogan, 2007), et sa CEC est estimée à 74 cmol kg⁻¹ d'après des données de littérature sur d'autres beidellites (Nguetnkam et al., 2005).

- La bentonite MX80 (nom commercial d'une bentonite du Wyoming) est généralement décrite comme une montmorillonite typique (Guillaume et al., 2004). Les minéraux accessoires sont du mica, du quartz, de la cristobalite, du feldspath et de la calcite en très faibles quantités. L'argile gonflante présente des pics caractéristiques également en DRX (12,5 Å, 6,25 Å, 3,12 Å) (Sauzéat et al., 2001). Sa CEC est estimée à 73 cmol kg⁻¹ d'argile (Madsen, 1998), et de surface spécifique 33 m²/g (Montes-Hernandez, 2002).

- La smectite d'Aix est décrite comme une beidellite avec comme impureté du quartz. Elle a pour formule structurale $(Si_{3,75} Al_{0,25})(Al_{1,49} Fe^{3+}_{0,41} Mg_{0,11})O_{10} (OH)_2 Ca_{0,14} Na_{0,006} K_{0,042}$, et une CEC de 87 cmol kg⁻¹ d'argile (Touret, 1988).

L'ensemble des propriétés chimiques et minéralogiques de ces argiles sont répertoriées en annexe I.

II- COLORANTS

Les trois colorants testés appartiennent à la grande famille des colorants réactifs. Ce sont le rouge « CI Reactive Red 120 » (RR 120), l'orange « CI Reactive Orange 84 » (RO 84) et le bleu « CI Reactive Blue 160 » (RB 160).

Ces colorants réactifs doivent leur appellation à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone. Ils sont solubles dans l'eau grâce aux multiples groupements sulfonates qui rendent les molécules anioniques en milieux aqueux.

La représentation de la molécule du colorant rouge RR120, est donnée en exemple sur la Figure 28.

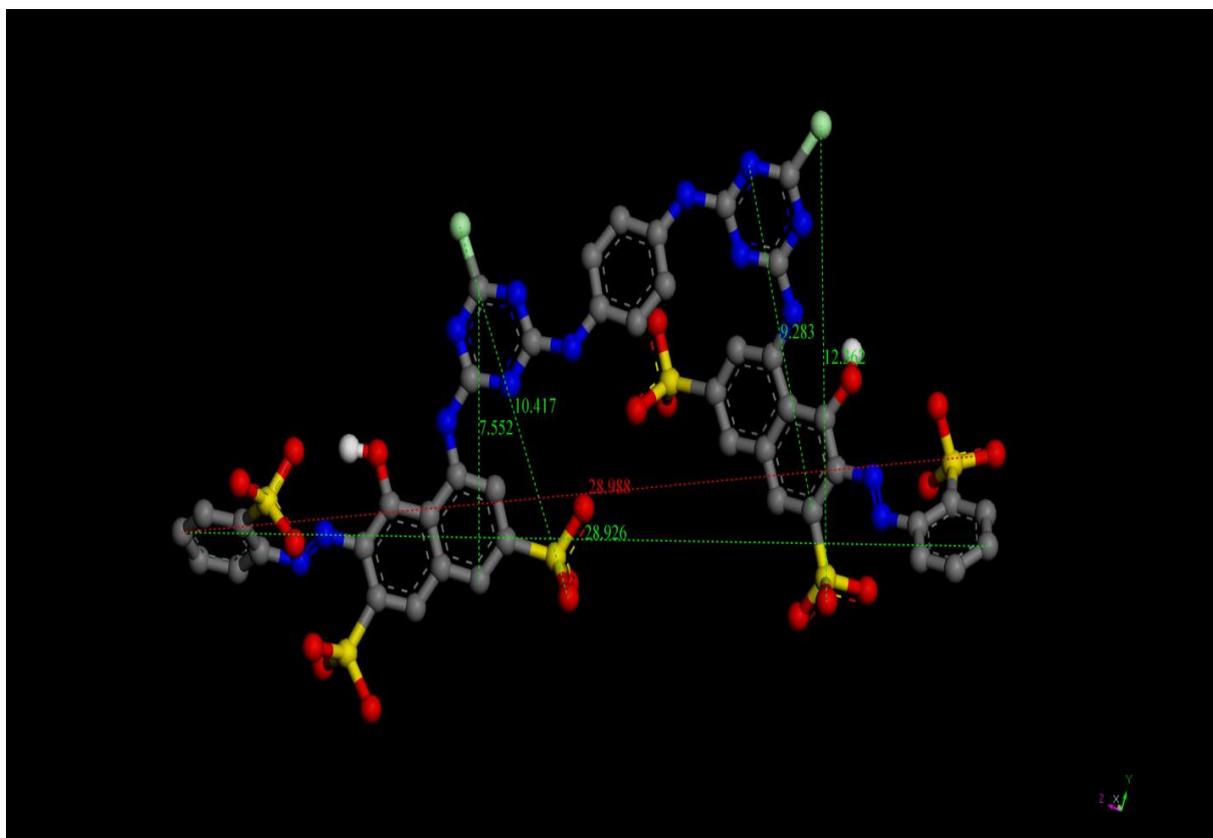


Figure.28 : Taille du colorant rouge RR 120 par *Material studio program*

La molécule du colorant rouge RR 120 est de taille importante (comme le sont celles des colorants orange RO 84 et bleu RB 160). Elle a une longueur de 28,9 Å et une hauteur de 9,3 Å.

Les formules exactes des trois colorants sont représentées sur la Figure 29.

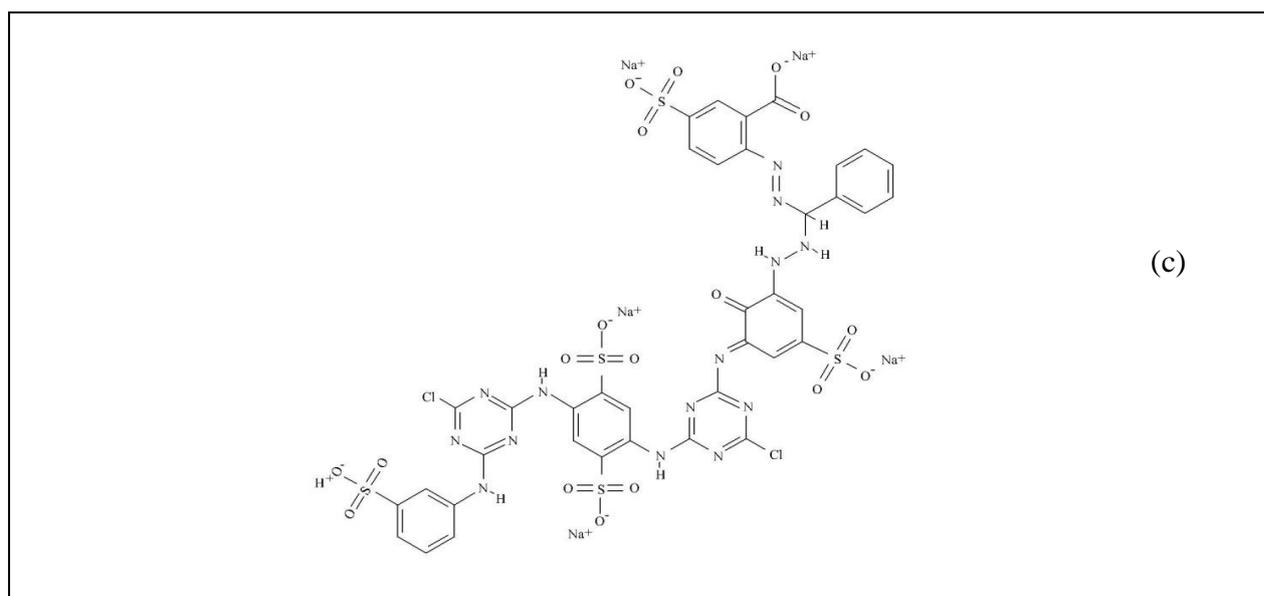
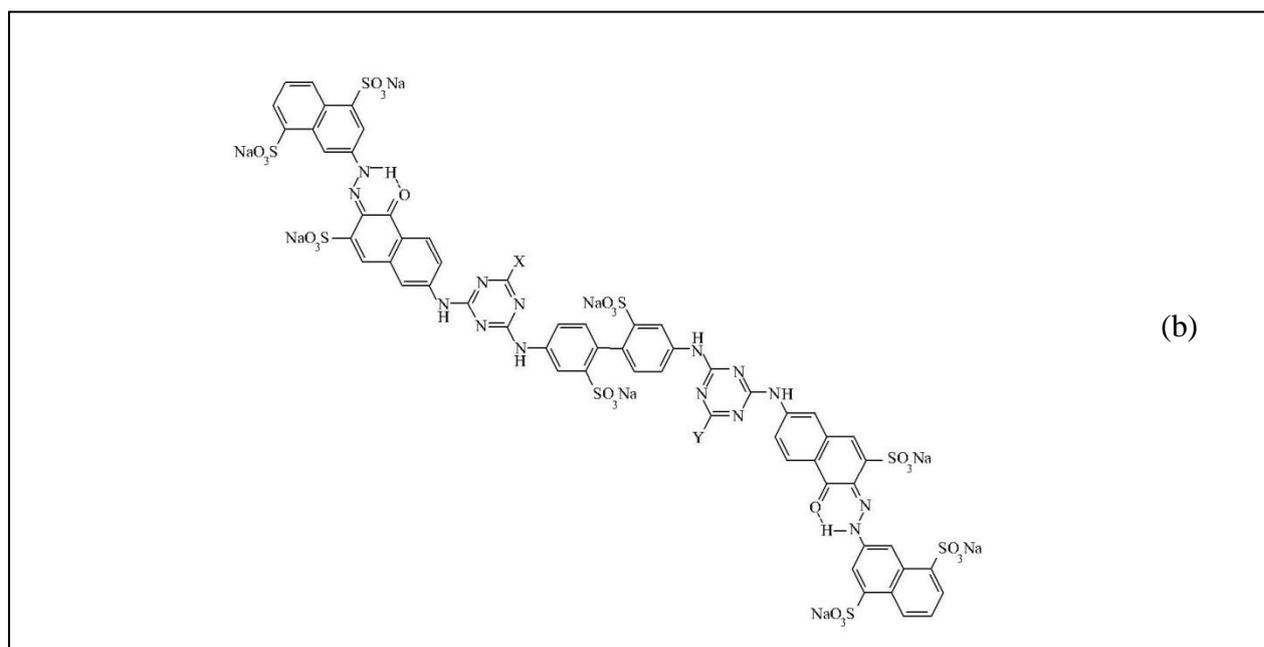
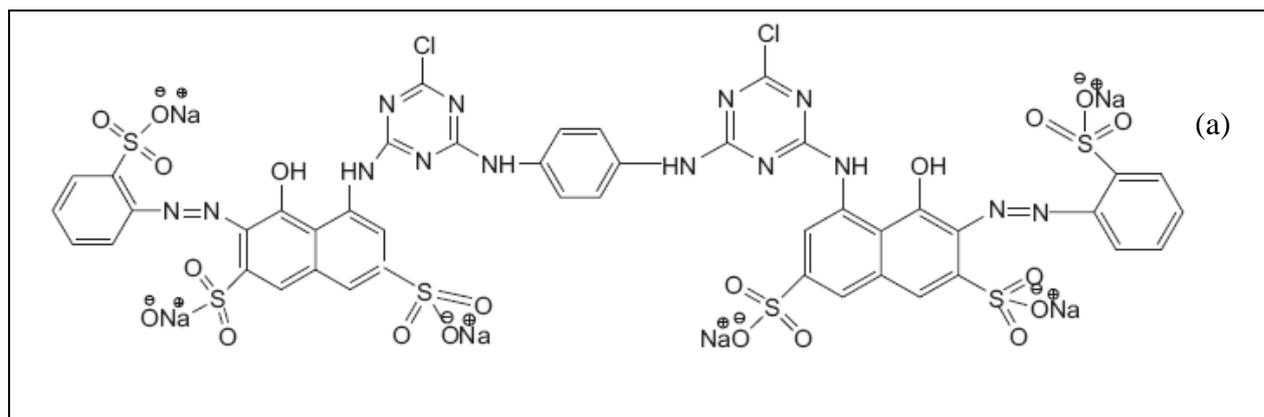


Figure.29 : Structure des colorants : rouge RR 120 (a), orange RO 84 (b) et bleu RB 160 (c)

Une analyse en spectrométrie de masse en mode electrospray des colorants a été faite afin d'essayer de caractériser leur structure chimique, leur forme ionique en solution aqueuse, et leur degré de pureté. La Figure 30 donne en exemple de spectre de masse du colorant rouge RR 120 dans la gamme m/z de 100 à 1000.

Les résultats d'analyse indiquent que les colorants sont purs et de forme anionique. Le colorant rouge est tétra- tri- et di-chargés.

Le titrage potentiométrique du colorant rouge RR 120 permet d'obtenir la courbe de distribution des espèces dans la gamme des pH de 2 à 12 et de déterminer trois pK_a : 11,5, 9,4 et 4,4. Les pK_a à 11,5 et 9,4 correspondent aux phénols. Le pK_a à 4,4 pourrait être attribué à un des groupements amine (Jhimli Paul et *al.*, 2010, Laera et *al.*, 2010).

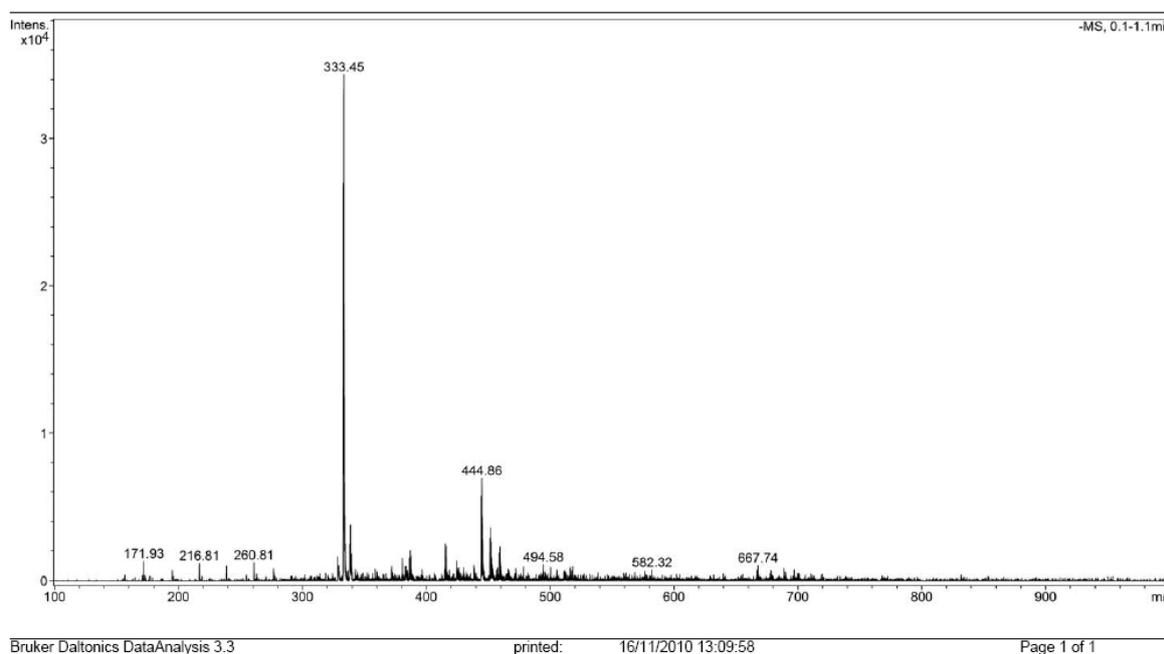


Figure.30: Spectre de masse de la molécule de colorant rouge en mode négatif et en solution acide

Les solutions des colorants utilisés sont préparées en tenant compte de leurs solubilités. Pour tous les composés étudiés, nous avons utilisé la même méthode, qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées au même pH. La méthode d'analyse utilisée est la spectrophotométrie UV visible.

Une étude de leurs spectres UV visible à des longueurs d'ondes entre 200 et 800 nm, réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre type Jobin Yvon, TRIAX 320 muni d'une cuve de 1cm de largeur, a permis de déterminer les longueurs d'ondes qui correspondent aux maxima d'absorption, λ_{\max} (annexe II) est de l'ordre de 535 nm, 495 nm et 610 nm respectivement pour le colorant rouge RR 120, l'orange RO 84 et le bleu RB 160. Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption du colorant.

III- METHODOLOGIE DES EXPERIENCES D'ADSORPTION

Afin de comprendre l'influence de la nature de l'argile, de la nature des charges de surface et de leur répartition, des cations compensateurs de charge, et de la nature de la solution sur les processus d'adsorption des colorants, des expériences de différents types ont été menées.

Nous avons étudié d'une part l'influence de différents paramètres physico-chimiques sur les interactions colorants argiles (pH, vitesse d'agitation, température, concentration initiale du soluté et masse de l'adsorbant), et d'autre part nous avons testé des argiles de natures différentes :

- La fraction inférieure à 2 μ m du sédiment de Fouchana
- Des argiles « standards » du « Clay Repository » : la smectite du Wyoming (SWy-1), la kaolinite de Georgie (KGa-2), l'illite (IMt-2), la beidellite (SBld-1). La bentonite MX80, largement étudiée par ailleurs et dont la composition minéralogique est similaire à l'argile de Fouchana, a également été testée, de même qu'une smectite de répartition de charges différente de la beidellite et de la montmorillonite du Wyoming.

III- 1- Expériences de type « batch »

Pour chaque expérience, le solide est mis au contact d'une solution d'eau distillée dans laquelle le colorant a été dissous.

Pour chaque colorant (rouge RR 120, orange RO 84 et bleu RB 160), nous avons traité des volumes de solution identiques (100 ml) et de concentrations en colorant égales à 20 mg l⁻¹. Le mélange est agité pendant trois à quatre heures à température ambiante et avec une vitesse d'agitation égale à 450 rpm. Les échantillons sont collectés à intervalles de temps prédéterminés, à l'aide d'une micropipette, puis centrifugés à l'aide d'une centrifugeuse Jouan C4i. La concentration résiduelle du colorant a été mesurée par la spectrophotométrie UV-V. La quantité (q_t) de colorant adsorbée est donnée par la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_r) \cdot V/m \quad (31)$$

avec :

q_t : quantité de colorant par gramme d'adsorbant (mg g^{-1}) ;

C_0 : concentration initiale du colorant (mg l^{-1}) ;

C_r : concentration résiduelle à l'équilibre (mg l^{-1}) ;

V : volume de la solution (l); m : masse de l'adsorbant (g).

III- 1-1-Influence du pH

Nous effectuons la même procédure en système batch, en ajustant le pH initial des solutions des colorants en utilisant les solutions de NaOH (1 N) et HCl (1 N), pour les différentes valeurs de pH étudiées (3, 5, 7, 9).

III-1-2- Influence de la vitesse d'agitation

L'expérience a été réalisée en système batch ; nous mélangeons 0,25 g d'adsorbant avec des solutions de colorants (100 ml), en faisant varier la vitesse d'agitation de 225 à 750 rpm, dans les conditions opératoires suivantes :

- Concentrations égales à 20 mg l^{-1} ;
- pH de la solution
- Température ambiante.

III-1-3- Influence de la température

L'influence de la température a été étudiée avec des solutions de colorants (100 ml), de concentrations égales à 20 mg l^{-1} et au pH de la solution, plongées dans un bain pour garder la température étudiée constante. Nous ajoutons l'adsorbant (0,25 g) et nous agitons à l'aide d'un agitateur (MSC basic C) avec une vitesse égale à 425 rpm. Nous avons étudié l'adsorption aux températures suivantes: 20, 30, 40, et $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

III-1-4- Influence de la concentration initiale de la solution

L'effet de la concentration initiale en colorant a été étudié en agitant à une vitesse égale à 450 rpm, 100 ml de solutions de colorant, au pH de la solution, mélangé avec 0,25 g d'argile et à température ambiante. Les concentrations choisies sont : 20, 50, 100, 150, et 200 mg l^{-1} .

III-1-5- Influence de la quantité initiale d'argile

L'effet de la masse initiale d'argile a été étudié au pH de la solution, à température ambiante, à une vitesse de 450 rpm et à une concentration de 20 mg l⁻¹. Les masses d'argiles utilisées sont 3, 4, 5, et 6 g.

III-1-6- Influence de la concentration de sel ajouté

L'effet de la force ionique a été étudié à une concentration de NaCl à 0,1 et 1 mol l⁻¹, à température ambiante, au pH de la solution, à 450 rpm et à une concentration initiale de 20 mg l⁻¹.

III-2 Expériences d'adsorption en variant le type d'argile

L'adsorption des molécules organiques anioniques par des supports argileux reste un verrou scientifique. Pour mieux comprendre les processus d'adsorption des colorants réactifs choisis par l'argile de Fouchana, des expériences ont été réalisées sur plusieurs types d'argiles.

- ✓ Des expériences d'adsorption par l'argile de Fouchana (< 2µm), des trois colorants dominants d'un effluent de teinturerie, d'une part séparément, et d'autre part en mélange, ont été réalisées dans le but d'identifier le colorant le mieux adsorbé.
- ✓ Des essais d'adsorption de colorant par des argiles « standard » à savoir la smectite SWy-1, la kaolinite KGa-2, et l'illite IMt-2, (de même type que celles présentes dans l'argile de Fouchana) ont été effectués afin de tester l'influence du type d'argile sur l'adsorption de colorant.
- ✓ La bentonite naturelle MX80 a été aussi utilisée en comparaison avec l'argile naturelle de Fouchana.
- ✓ Pour tester l'influence du mélange d'argile gonflante et non gonflante sur l'adsorption du colorant, des essais d'adsorption de mélanges en proportions variables de kaolinite (KGa-2) et smectite (SWy-1) ont été réalisés.
- ✓ Des expériences d'adsorption de colorant par des smectites homoioniques échangées en Na, Ca, K, Li et Mg (smectite d'Aix et SWy-1) ont été effectuées pour tester l'influence du cation interfoliaire compensateur de charges.
- ✓ Afin de comprendre l'influence de la répartition des charges, des smectites de type différents (beidellite SBld-1, montmorillonite SWy-1 et smectite d'Aix), ont été testées dans l'adsorption du colorant.

III-3- Isothermes d'adsorption

Nous avons établi les isothermes d'adsorption de colorant sur l'argile, d'une part pour chaque colorant et d'autre part, pour le mélange de colorants.

II-3-1- Isothermes simples

La réalisation de cette expérience a été faite en batch pour chaque colorant ; nous agitions avec une vitesse de 450 rpm, différentes masses d'adsorbant (2, 3, 4, 5, 6 g) dans un volume de 100 ml de solution de colorant et à une concentration égale à 20 mg l⁻¹, au pH de la solution et à température ambiante.

II-3-2- Isothermes modifiées pour la multi adsorption

C'est la même procédure que pour les isothermes simples sauf que la solution étudiée se compose du mélange de colorants (rouge, orange et bleu) dont la concentration est égale à 20 mg l⁻¹.

Partie III
RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Chapitre VI

DECOLORATION DE L'EFFLUENT TOTAL PAR L'ARGILE DE FOUCHANA

Avant l'étude de l'interaction argile-colorant, un travail a été mené afin d'étudier les performances du sédiment argileux (l'argile de Fouchana) comme traitement dépolluant des effluents liquides teinturiers, et d'évaluer la rétention en éléments traces et en molécules organiques de cette argile (Errais et *al.*, 2010).

Nous présentons dans cette partie les essais de traitement des eaux teinturières brutes par l'argile naturelle tunisienne.

I- EXPERIENCE DE SORPTION DE L'EFFLUENT TEINTURIER PAR L'ARGILE DE FOUCHANA

I-1- Prélèvement et conservation des échantillons de l'effluent teinturier

Les échantillons ont été prélevés sur la ligne de rejet de l'effluent dans le bassin de récupération à la sortie des machines. L'effluent total prélevé est un mélange de:

- eau de préparation
- eau de teinture
- eau de savonnage
- eau d'adoucissage

L'effluent total est donc un mélange de colorants et de différents additifs, dont des surfactants, ajoutés par la teinturerie. Les échantillons destinés à la caractérisation des différentes analyses ont été stockés dans des récipients en polyéthylène. Tous les récipients ont été préalablement nettoyés selon le protocole suivant : lavage avec un détergeant, rinçage à l'eau distillée, trempage dans une solution d'acide nitrique à 2 %, rinçage plusieurs fois à l'eau distillée.

Les échantillons ont été conservés dans une chambre froide maintenue à environ 4°C.

I-2- Argile

L'argile de Fouchana dont les caractéristiques chimiques et minéralogiques ont été présentées dans le chapitre V a été choisie pour sa proximité par rapport à l'industrie teinturière et son faible cout d'exploitation. En effet, dans un concept de développement durable il s'agit d'améliorer le process de dépollution d'effluent non seulement du point de

vue environnemental mais aussi économique. Et de ce fait, il faut minimiser les coûts de la matière première servant à la dépollution elle-même et de son transport.

I-3- Expériences de sorption

Les expériences ont été effectuées pour le rejet total de la teinturerie. Des volumes de 1000 ml d'eau usée ont été traités par 100 g d'argile au pH de l'effluent (pH= 11). Le mélange est agité pendant 24 heures à l'aide d'un agitateur mécanique Heidalph REAX 20 (Figure 31) à température ambiante. Les échantillons sont collectés à intervalles de temps prédéterminés, puis centrifugés avec une centrifugeuse C4i Jouan. La concentration du mélange de colorants dans le filtrat a été mesurée par le spectrophotomètre UV-V Jasco V530.



Figure. 31: Agitateur mécanique Heidalph REAX 20

Le rejet a été analysé avant et après traitement. Les résultats des différentes analyses indiquent une grande diminution de la concentration de la plupart des paramètres physico-chimiques dans le rejet du textile. Les rendements épuratoires obtenus suite au traitement sont de l'ordre de 95 % pour la DCO et de 98 % pour la DBO₅ (Figure 32 (a)), permettant ainsi de classer l'effluent dans la limite des rejets dans le milieu hydrique.

Pour les matières en suspension, qui englobent tous les éléments en suspension contenus dans l'eau, une réduction très importante de la teneur est signalée, passant de 150 mg l⁻¹ à 25 mg l⁻¹, soit 80 % d'abaissement des teneurs, permettant ainsi de classer ces eaux dans les limites des rejets de l'effluent dans le milieu hydrique (Figure 32 (b)).

En ce qui concerne le coefficient d'absorption spectral, qui est défini comme étant le degré d'absorption de la lumière à la longueur d'onde de l'absorption maximale d'un échantillon d'eau colorée, il présente une décroissance de 83 % (Figure 32 (c)).

L'analyse par ICP-AES des effluents a par ailleurs montré une faible concentration en aluminium, magnésium, fer, zinc, manganèse et cuivre.

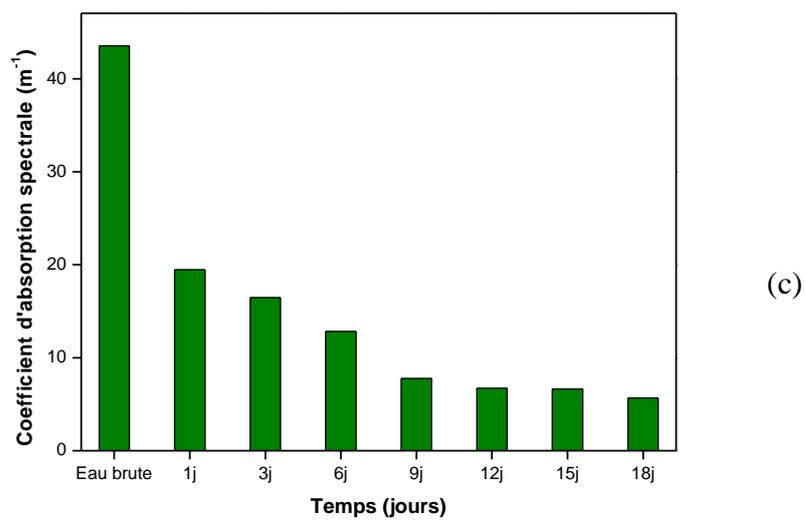
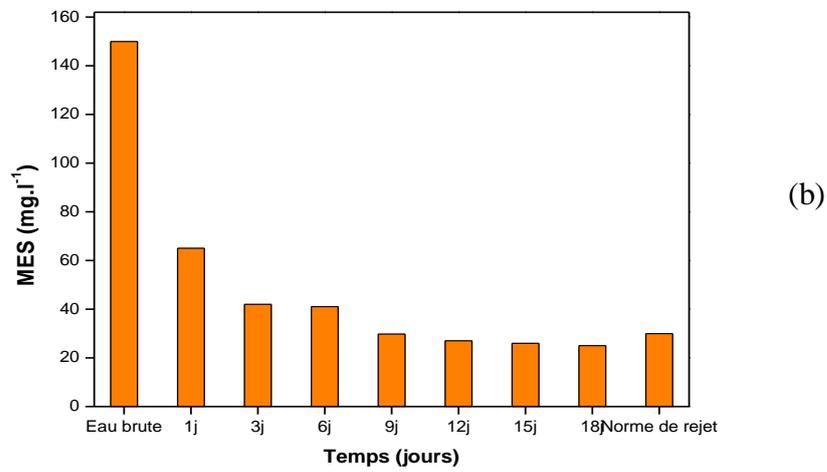
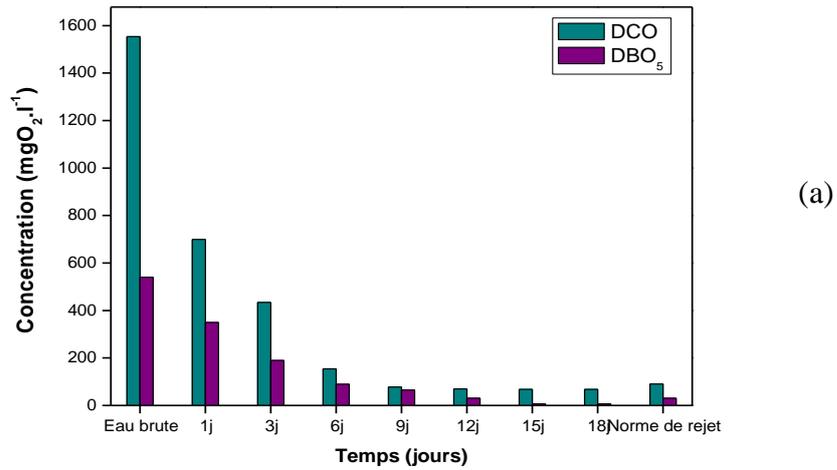


Figure. 32: Evolution temporelle de différents paramètres physico-chimiques de l'effluent teinturier lors du traitement par l'argile de Fouchana

II- CARACTERISATION DE L'ADSORPTION DE L'EFFLUENT PAR L'ARGILE DE FOUCHANA

II-1- Observation microscopique

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour observer la texture de l'argile avant et après traitement (Figure 33 a et b).

Il apparaît clairement une différence d'aspect et de rugosité du matériau avant et après adsorption : en effet les grains de l'argile de Fouchana sont clairement visibles ainsi que les espaces inter agrégats dans l'échantillon avant traitement. En revanche après adsorption de colorant, la rugosité est masquée par un film recouvrant l'échantillon ; il y a une uniformisation de la texture avec absence apparente de porosité.

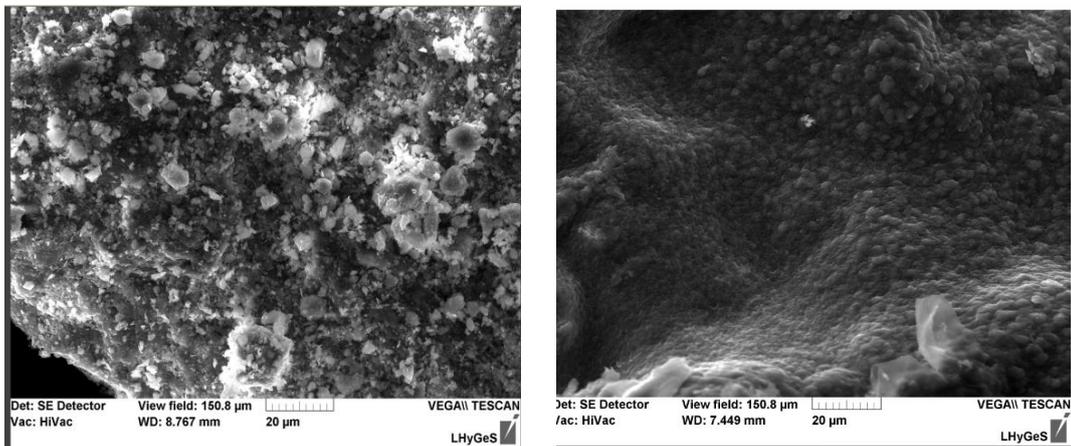
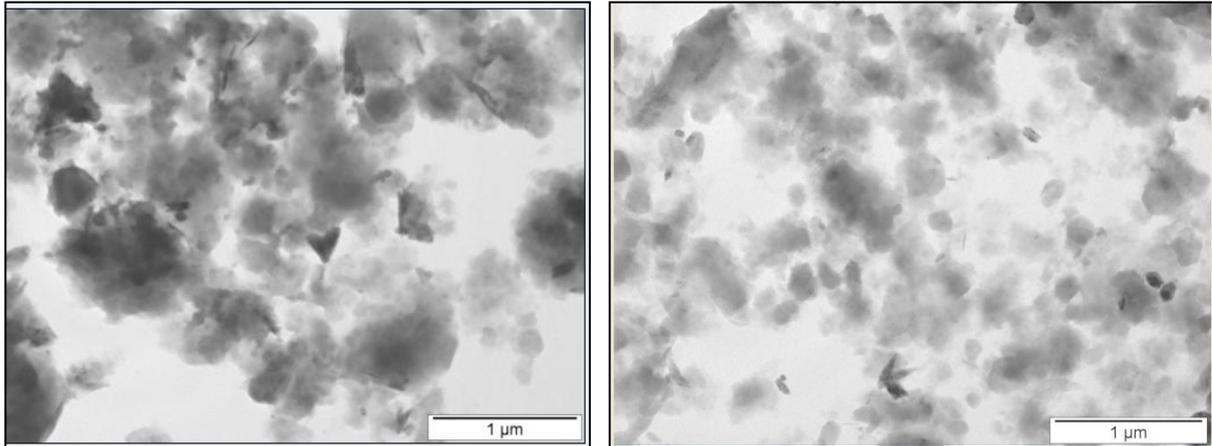


Figure. 33: Image d'agrégat de Fouchana avant (a) et après adsorption des colorants (b) vu au microscope électronique à balayage

Nous avons également utilisé la microscopie électronique à transmission dans le but de préciser la morphologie et la taille des particules argileuses après adsorption de colorant.

Nous constatons que les particules d'argile sont moins agglomérées après adsorption de colorant (Figure 34 (b) par rapport à l'état nature (Figure 34 (a)) où nous distinguons des amas de particules de taille micrométrique. Après adsorption de colorant, les agrégats semblent avoir perdu leur cohésion et les particules sont plus dissociées ; nous pouvons notamment distinguer des particules individuelles de petite taille.



(a)

(b)

Figure. 34: Agrégat d'argile avant et après adsorption de l'effluent vu au microscope électronique à transmission (1 µm)

II-2- Un espace basal non modifié

Les diffractogrammes des rayons X de l'argile après interaction avec les molécules organiques sont représentés sur la figure 35. En absence ou en présence de fixation, les diffractogrammes présentent la même allure, et la distance basale, caractérisée par la réflexion 001 , n'évolue pas. Il semble donc difficile d'établir des conclusions claires à partir de ces diffractogrammes. En effet, il est difficile de conclure sur la présence ou l'absence de molécules dans l'espace interfoliaire. De plus nous savons que des molécules peuvent s'intercaler en faible quantité sans modifier significativement la largeur et la position de la réflexion 001 . Saltzman et Yariv (1975) également n'observent pas d'augmentation majeure de la distance basale des montmorillonites intercalées par la molécule organique (le phénol). Greene-Kelly (1955) a montré qu'en l'absence d'augmentation importante de la distance basale, les groupes aromatiques se placent parallèlement au feuillet. L'absence de modifications importantes de la distance basale n'exclue donc pas l'éventuelle présence de molécules dans l'espace interfoliaire.

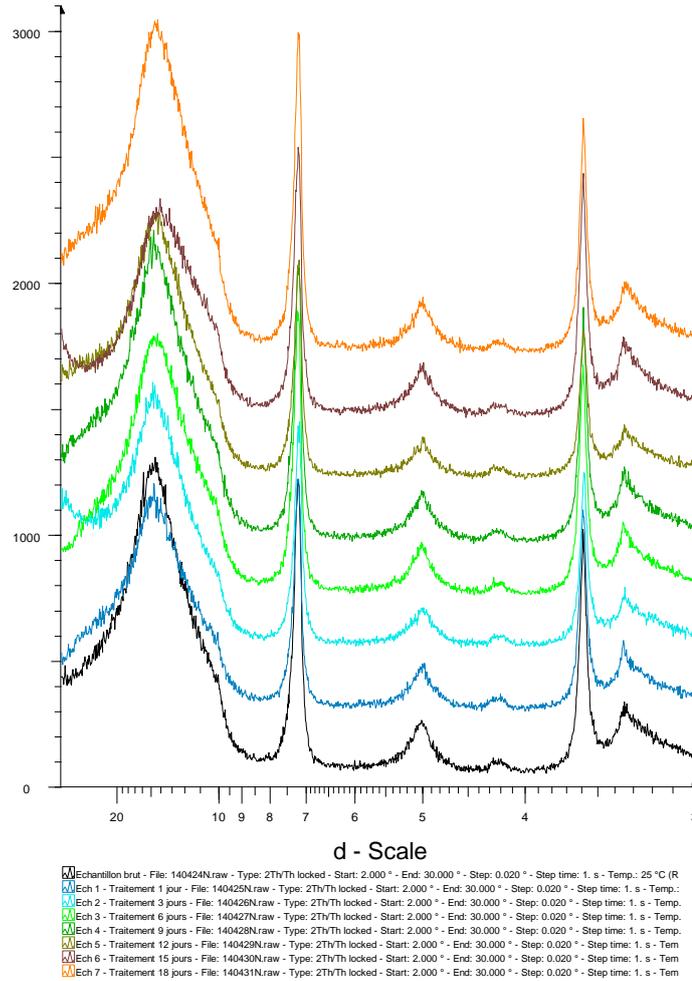


Figure. 35: Diffractogrammes des rayons X de l'argile Fouchana après adsorption des polluants de l'effluent teinturier

III- CRITERES D'UTILISATION DES EAUX USEES TRAITEES POUR L'IRRIGATION

Les paramètres jouant un rôle dans l'évaluation de la qualité des eaux destinées à l'irrigation, sont la conductivité de l'eau et le SAR (qui est un paramètre qui tient compte des effets mutuels du sodium, du calcium et du magnésium). Il est déterminé par la relation suivante :

$$SAR = \frac{Na^+}{\sqrt{(Ca^{++} + Mg^{++})/2}}$$

où les concentrations des ions sont exprimées en méq l⁻¹.

L'utilisation d'un diagramme de classification qui tient compte de la conductivité et du SAR, permet d'évaluer la qualité des eaux d'irrigation. Ce diagramme est divisé en 4 classes de conductivité ($\mu\text{S cm}^{-1}$), portées sur une échelle horizontale, et en 4 classes d'indices d'absorption du sodium (S.A.R) portées sur une échelle verticale.

*- Les classes de conductivité sont les suivantes :

C₁ : eau de salinité faible, peut être utilisée pour l'irrigation de la plupart des cultures sur la plupart des sols ;

C₂ : eau de salinité moyenne, peut être utilisée s'il se produit un lessivage modéré au sel ;

C₃ : eau de salinité élevée, ne peut être utilisée dans l'irrigation des sols à drainage restreint ;

C₄ : eau de salinité très élevée, ne peut être utilisée que dans des conditions spéciales : sols perméables, drainage adéquat,...

*- Les classes du SAR :

SAR₁ : eau de faible teneur en sodium peut être utilisée avec prudence pour l'irrigation de la plupart des sols ;

SAR₂ : eau de moyenne teneur en sodium, peut présenter des problèmes pour les sols à texture fine (argile), mais elle peut être utilisée sur des sols à texture grossière (sable) ;

SAR₃ : eau riche en sodium, peut avoir une incidence négative sur la stabilité du sol. Un bon drainage, un lessivage important et l'addition de la matière organique, est nécessaire ;

SAR₄ : eau très riche en sodium, qui n'est généralement pas recommandé pour l'irrigation, à moins qu'elle soit de faible à moyenne salinité (Figure 36).

Le S.A.R traduit les dangers de dégradation des propriétés physiques du sol par le remplacement des ions calcium et magnésium par l'ion sodium et indique le risque d'alcalinisation du sol. Lorsque les valeurs de SAR sont faibles ($2 < \text{SAR} < 10$), les risques de déstabilisation du sol le sont aussi. Pour $10 < \text{SAR} < 26$, les risques sont élevés et très élevés lorsque le $\text{SAR} > 26$. En toute rigueur, cet outil d'évaluation a des limites puisqu'il y aurait lieu de tenir compte aussi de l'existence d'autres espèces présentes dans la solution et qui participent à la force ionique (Banton et Bangoy, 1997).

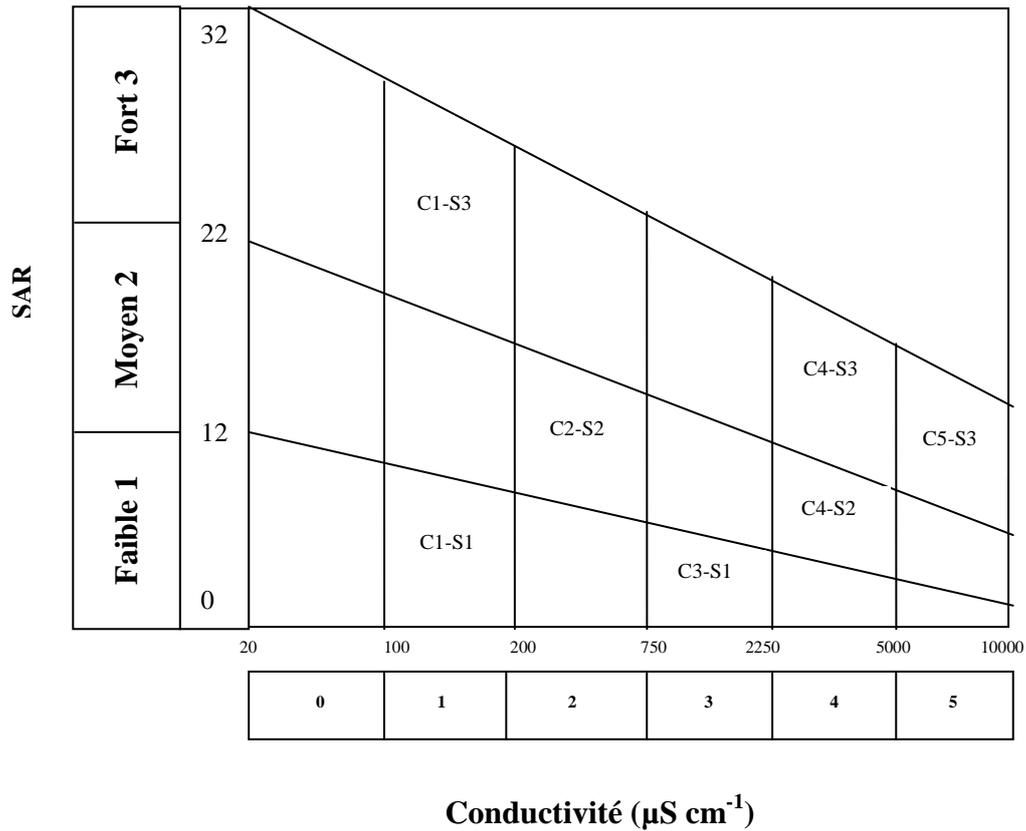


Figure. 36 : Diagramme de classification des eaux d'irrigation (USSL, 1954)

Il apparaît, à travers les résultats du Tableau 7, que l'utilisation de ces eaux après le traitement peut se faire à condition d'avoir une végétation adaptée ou de procéder à un drainage ou un lessivage des sols puisque les eaux traitées appartiennent à la classe de salinité et d'alcalinité C4-S3 (eau riche en sodium). En revanche, le risque de salinisation dû à l'utilisation de ces eaux, est élevé.

Tableau. 7: Conductivité et SAR des eaux teinturières traitées

	SAR		Conductivité ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	
	Avant traitement	Après traitement	Avant traitement	Après traitement
Eau teinturière traitée	40	28	2916	2944

IV- CONCLUSION

Au terme de cette partie relative au traitement de l'effluent totale par l'argile naturelle de Fouchana, il nous paraît important de rappeler et de mettre en relief l'essentiel des résultats obtenus.

Le traitement par l'argile naturelle a abouti à une réduction de la plupart des paramètres physico-chimiques, permettant ainsi de classer ces eaux dans les limites des rejets de l'effluent dans le milieu hydrique (domaine public maritime, domaine public hydraulique et canalisations publiques), mais parmi les paramètres utilisés pour l'évaluation de la qualité des eaux destinées à l'irrigation, les plus importants sont la conductivité et le SAR. Ceci nous a permis de constater que l'utilisation de ces eaux traitées peut se faire à condition d'avoir une végétation adaptée ou de procéder à un drainage ou un lessivage des sols.

L'argile de Fouchana ayant une grande surface spécifique ($80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) et une capacité d'échange cationique élevée (34 cmol kg^{-1}), présente de grandes capacités d'adsorption et de décoloration des eaux usées de teinturerie.

Chapitre VII

EXPERIENCES DE SORPTION DES COLORANTS PAR L'ARGILE DE FOUCHANA

L'étude de l'adsorption des colorants organiques purs, le rouge RR 120, l'orange RO 84 » et le bleu RB 160, par l'argile de Fouchana a été menée en mode statique en isotherme à $T = 20\text{ °C}$ et sous pression atmosphérique. Cet adsorbant montre une grande capacité d'élimination des colorants en comparaison d'autres matériaux. L'étude cinétique a révélé qu'environ 80 min d'agitation sont suffisantes pour atteindre un équilibre complet du système colorant/argile. Et l'influence du pH sur l'adsorption des colorants par le matériau naturel, montre que la quantité adsorbée de colorant est plus élevée quand le pH diminue.

Cette étude a également montré que l'équilibre d'adsorption de ce système est convenablement décrit par les modèles de Langmuir (1997) et Freundlich (Hasley, 1952).

I- DETERMINATION DES CONDITIONS OPTIMALES DE L'ADSORPTION DES COLORANTS PAR L'ARGILE DE FOUCHANA

I-1-Influence du pH sur l'adsorption des colorants

Le pH joue un rôle important sur l'adsorption des colorants réactifs étudiés comme le montre la figure 37. Nous constatons d'après cette courbe que la capacité d'adsorption pour les trois colorants et le mélange est au maximum à $\text{pH} = 3$.

Peu d'études antérieures ont été menées sur l'adsorption de colorant anionique par l'argile. Nous pouvons cependant citer Ozcan et *al.* (2006) qui ont montré que le pH optimal pour l'adsorption des colorants réactifs sur une bentonite modifiée était également à un pH acide. Akar et Uysal (2010) ont utilisé une argile montmorillonitique non traitée et ont également constaté qu'un pH acide augmentait les capacités d'adsorption de colorant anionique.

Ceci s'expliquerait par le fait qu'à l'état acide, la charge positive domine la surface de l'adsorbant. Ainsi, une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et les charges négatives du colorant (Hasnain et *al.*, 2007 et Yue et *al.*, 2007).

A pH basique malgré la présence des ions OH^- , nous constatons que la capacité est supérieure par rapport au pH neutres (6, 7), donc nous pouvons dire qu'il existe toujours une attraction

entre les colorants et l'adsorbant ; il n'y aurait qu'une faible compétition entre les ions OH^- et les anions des colorants à pH basique.

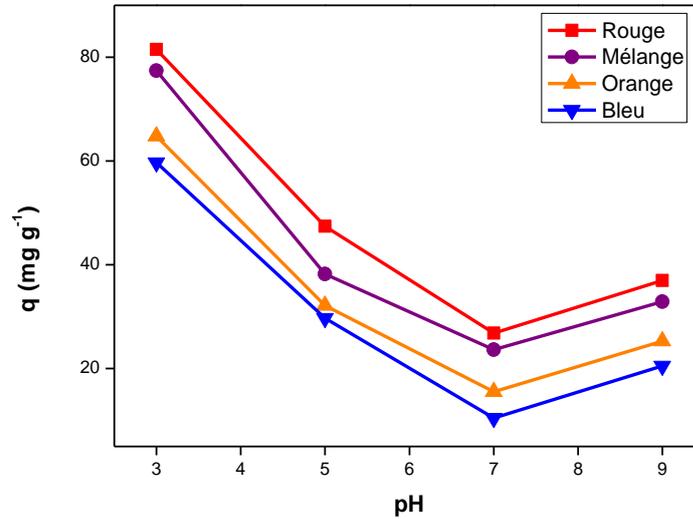


Figure. 37: Influence du pH sur l'adsorption des colorants réactifs ($C_0=20 \text{ mg l}^{-1}$, $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$, 450 rpm).

I-2- Influence de la vitesse d'agitation et le temps d'agitation

Il est évident, au regard de la Figure 38 que l'équilibre est atteint pour les trois colorants et le mélange au bout de 80 min. La vitesse a été variée de 225 à 800 rpm. Les résultats représentés sur la figure 39, montrent que l'augmentation de la vitesse d'agitation jusqu'à 750 rpm fait augmenter la capacité d'adsorption pour les trois colorants. Au delà de 750 rpm la capacité d'adsorption diminue. Nous considérons qu'il y a une vitesse d'agitation optimale, suffisante pour favoriser le contact entre les particules d'argile et les molécules de colorant et suffisamment faible pour ne pas briser les forces d'adsorption.

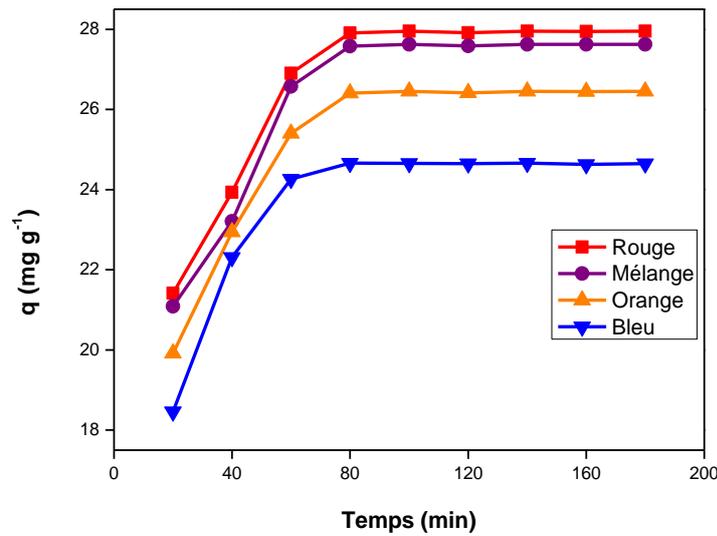


Figure. 38: Cinétique d'adsorption des colorants ($C_0=20 \text{ mg l}^{-1}$, $T= 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

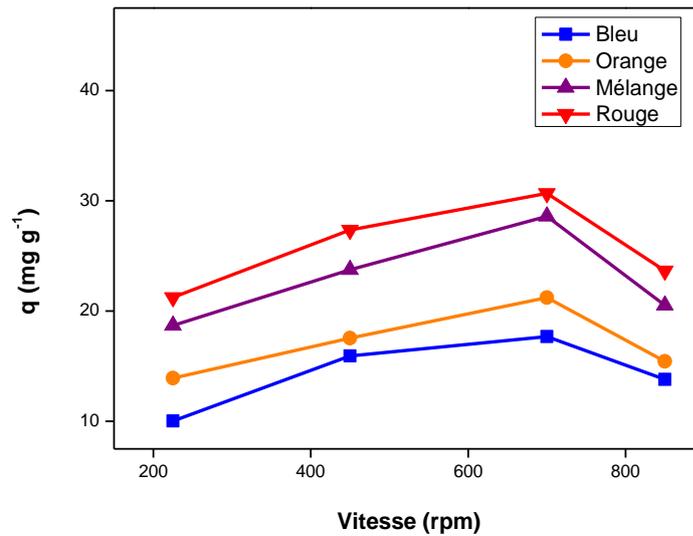


Figure. 39: Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption des deux colorants. ($C_0=20 \text{ mg l}^{-1}$, $T= 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

I-3-Influence de la température

La Figure 40 montre un effet marqué de la température sur le taux d'adsorption. Nous constatons que l'augmentation de la température de 20 à 50 °C induit une diminution de la capacité d'adsorption. L'élévation de température aurait pour incidence de déstabiliser les forces physiques mises en jeu. Nous pouvons conclure, qu'il y a une valeur de température optimale pour favoriser l'adsorption des trois colorants et du mélange.

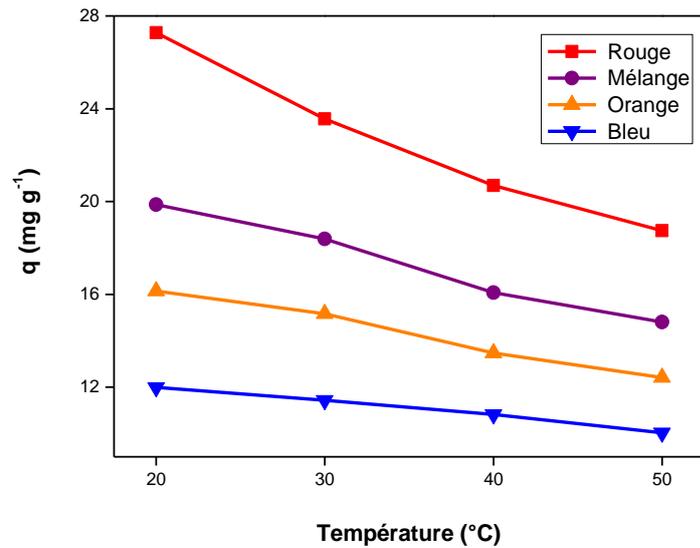


Figure. 40: Effet de la température sur l'adsorption des deux colorants ($C_0=20 \text{ mg l}^{-1}$, 450 rpm).

I-4- Influence de la concentration initiale des colorants

D'après les résultats (Figure 41), la capacité d'adsorption de l'argile croît avec l'augmentation des concentrations initiales du colorant et il n'y a pas de palier dans la gamme des concentrations étudiées. Ceci signifie que le taux de saturation n'est pas atteint et que l'argile pourrait adsorber des quantités de colorant plus importantes. Il aurait fallu augmenter les concentrations en colorant pour définir le seuil de saturation de l'argile.

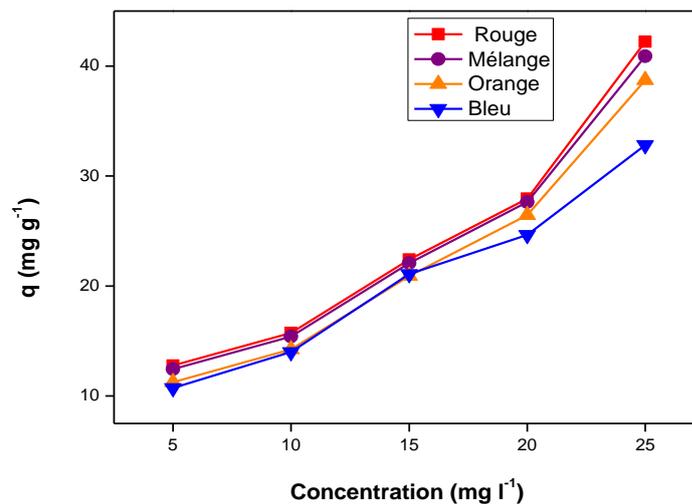


Figure.41: Influence de la concentration initiale des colorants en solution ($T= 20^{\circ}\text{C}$, 450 rpm).

I-5- Influence de la masse initiale de l'argile dans les solutions de colorants

Il apparait à travers les résultats, que pour la concentration de colorant de 20 mg l^{-1} , et pour un temps de contact de 180 min, une augmentation de la masse d'argile de 3 g à 6 g entraîne une diminution de la concentration résiduelle en colorant (de $2,4 \text{ mg l}^{-1}$ pour une masse de 3 g à $1,2 \text{ mg l}^{-1}$ pour une masse de 6 g). La cinétique d'adsorption devient de plus en plus rapide en augmentant la masse d'argile jusqu'à une valeur de 6 g. Au-delà de 60 min, la vitesse de transfert de matière est pratiquement nulle. En outre, la vitesse de transfert de matière est proportionnelle au gradient de concentration ainsi qu'à la surface d'échange.

Dans notre cas la concentration initiale en colorant est constante. Une augmentation de la masse d'argile en solution accroît la surface de transfert et la vitesse d'adsorption.

I-6- Influence de la force ionique sur l'équilibre d'adsorption des colorants sur l'argile

L'ajout de NaCl à 0,1 et 1 M a conduit à l'augmentation de l'adsorption du colorant (Figure 42). Comme le décrivent Cione et *al.* (2000) l'addition de sel favorise le processus de rapprochement-association des particules d'argile, donc la formation d'une porosité nouvelle et de sites de surface nouveaux où les molécules et agrégats de colorant seraient piégés.

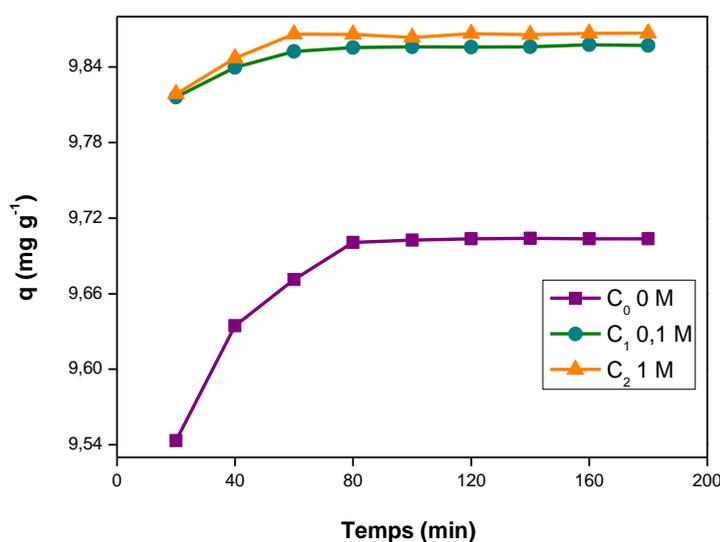


Figure.42: Influence de l'augmentation de la force ionique sur l'adsorption du colorant rouge RR 120

Dans ce qui suit, la modélisation des isothermes va se faire pour le colorant pour lequel la décoloration est la plus efficace c'est-à-dire le colorant rouge RR 120, dans les conditions optimales : pH de la solution du colorant, température ambiante 20 °C et vitesse d'agitation 450 rpm.

I-7- Modélisation des isothermes d'adsorption

I-7-1- Isothermes simples d'adsorption

Nous avons établi l'isotherme simple d'adsorption pour le colorant rouge illustrée sur la Figure 43. Les résultats montrent pour le colorant rouge que l'isotherme est de type L. Comme il a été expliqué dans le chapitre III- (IV-2), les isothermes de type L peuvent être expliquées par les modèles de Langmuir et de Freundlich c'est pourquoi nous allons appliquer ces modèles à nos expériences d'adsorption.

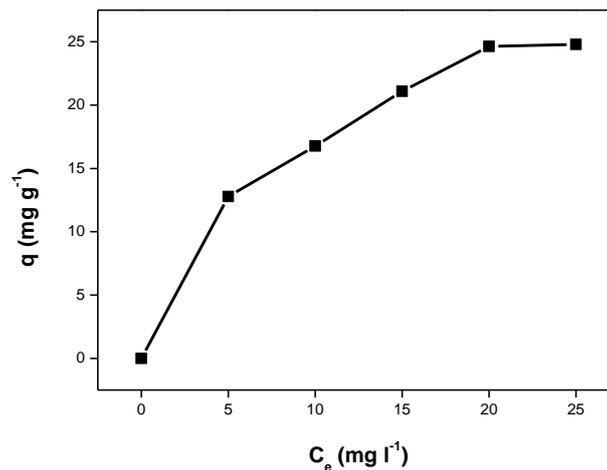


Figure.43: Isotherme d'adsorption du colorant étudié

I-7-1-1- Application du modèle de Freundlich pour le colorant rouge RR 120

Les résultats de l'adsorption sont modélisés ici en s'appuyant sur les hypothèses de Freundlich. Les équations qui servent aux modèles sont données dans ce qui suit.

L'équation de Freundlich est :

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (32)$$

k_F : capacité de l'adsorbant (l g⁻¹)

n : facteur d'hétérogénéité

La linéarisation de l'équation de Freundlich donne l'équation suivante:

$$\log(q_e) = \log k_F + (1/n) \log(C_e) \quad (33)$$

avec,

$$k_F = 2,63 \text{ (l g}^{-1}\text{)}$$

$$1/n = 0,33$$

$$n=2,95$$

$$R^2=0,97$$

Les valeurs du paramètre d'intensité, $1/n$, indiquent la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité :

- Lorsque $n=1$, l'adsorption est linéaire, c'est à dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées.
- Lorsque $1/n < 1$, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent.
- Et lorsque $1/n > 1$, l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue (Hasnain Isa, 2007).

La modélisation des résultats expérimentaux montre une bonne concordance avec le modèle de Freundlich. En effet, les coefficients de corrélation trouvés sont proches de 0,9.

I-7-1-2- Application du modèle de Langmuir pour le colorant rouge RR 120

Les résultats sont aussi analysés en utilisant l'isotherme de Langmuir.

L'équation de Langmuir est

$$q_e = q_m \frac{b C_e}{1 + b C_e} \quad (34)$$

avec

q_e est la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg g^{-1}) ;

C_e est la concentration du soluté à l'équilibre (mg l^{-1}).

Les paramètres q_m (mg g^{-1}) et b (l mg^{-1}) représentent respectivement la capacité maximale d'adsorption et le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption.

L'application de l'équation de Langmuir nous permet d'obtenir les résultats suivants :

$$q_m = 29,94 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$$

$$b = 0,22 \text{ (l mg}^{-1}\text{)}$$

$$R^2 = 0,99$$

D'après le paramètre d'équilibre R_L , défini comme suit (Hasnain Isa, 2007) :

$$R_L = 1 / (1 + bC) \quad (35)$$

Nous trouvons $0 < R_L < 1$, donc il apparaît, à travers ces résultats, que l'isotherme de Langmuir est favorable pour le colorant rouge.

I-7-2- Isothermes modifiées de Freundlich

Pour la modélisation du mélange de colorant, l'équation de Freundlich pour m espèces compétitives a été utilisée :

$$q_i = k_i C_i (\sum_{j=1}^m a_{i,j} C_j) n_i - 1 \quad (36)$$

où :

q_i est la capacité d'adsorption pour chaque espèce i ;

C_i, C_j sont les concentrations des espèces i et j à l'équilibre ;

$a_{i,j}$ est le coefficient de compétition de l'espèce i en présence de l'espèce j .

k_i et n_i sont les coefficients de l'isotherme de Freundlich de l'espèce i , obtenus de l'isotherme simple de Freundlich donc en système singulier.

Pour le système binaire, l'équation modifiée de Freundlich devient :

$$q_i = K_i C_i (\sum a_{i,j} C_j) n_i - 1 \quad (37)$$

On peut écrire :

$$\beta_1 = \left(\frac{K_1 C_1}{q_1} \right)^{1/(1-n_1)} \quad \text{et} \quad \beta_2 = \left(\frac{K_2 C_2}{q_2} \right)^{1/(1-n_2)}$$

La linéarisation et les représentations graphiques de l'isotherme modifiée de Freundlich s'effectuent, en traçant les valeurs C_1 / C_2 en fonction de b_1 / C_2 , ainsi que les valeurs C_2 / C_1 en fonction de b_2 / C_1 . D'où la détermination des coefficients de compétition a_{12} (coefficient de compétition de l'espèce 1 en présence de l'espèce 2) et a_{21} (coefficient de compétition de l'espèce 2 en présence de l'espèce 1) (Qingming, 2006).

Nous avons déterminé a_{12} et a_{21} :

$a_{12} = 2,27$: qui représente le coefficient de compétition du rouge en présence du bleu

$a_{21} = 1,12$: qui représente le coefficient de compétition du bleu en présence du rouge.

Pour le colorant rouge et orange

$a_{12} = 1$: qui représente le coefficient de compétition du rouge en présence de l'orange

$a_{21} = 0,79$: qui représente le coefficient de compétition de l'orange en présence du rouge.

Ces résultats corroborent nos conclusions issues des expériences d'adsorption comparatives des 3 colorants (chapitre VII - I-1 à I-5) et nous pouvons dire que le rouge RR 120 a plus d'affinité avec l'adsorbant que le bleu et l'orange, puisque son coefficient est plus élevé.

II- CINÉTIQUE D'ADSORPTION

Les résultats ont été analysés en utilisant les modèles du pseudo-premier et pseudo-second ordre. Les constantes de vitesse d'adsorption du colorant sur l'argile de Fouchana pour le pseudo premier, et second ordre sont déterminées graphiquement. Nous avons calculé les constantes de vitesses pour les deux modèles à partir des droites obtenues.

D'après les résultats obtenus indiqués dans le Tableau 8, nous remarquons que le modèle de pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption du colorant rouge RR 120 par l'argile puisque le coefficient de corrélation est le plus élevé ($R^2 = 0,99$) (Errais et *al.*, 2011). De même, et d'après les valeurs de q_e citées dans le Tableau 8, nous remarquons que cette valeur calculée par le modèle de pseudo second ordre ($q_e = 44,24 \text{ mg g}^{-1}$) est très proche de celle déterminée expérimentalement ($q_e = 42,22 \text{ mg g}^{-1}$).

Tableau. 8: Cinétique de l'adsorption du colorant rouge par l'argile de Fouchana pH de la solution du colorant, T ambiante, force ionique nulle)

Pseudo-premier-order			Pseudo-second-order			
k_1	q_e	R^2	$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	k_2	R^2
(1 min^{-1})	(mg g^{-1})		expérimentale	calculée par ce modèle	($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	
0,066	6,9	0,96	42,22	44,24	0,0032	0,99

La comparaison de la courbe cinétique expérimentale de l'argile de Fouchana avec la courbe obtenue par modélisation selon le modèle du pseudo second ordre (Figure 44) montre un écart très faible avec un coefficient de variation de 1%, entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales. Ceci justifie encore que la cinétique d'adsorption du colorant par l'argile peut être modélisée par le modèle du pseudo second ordre.

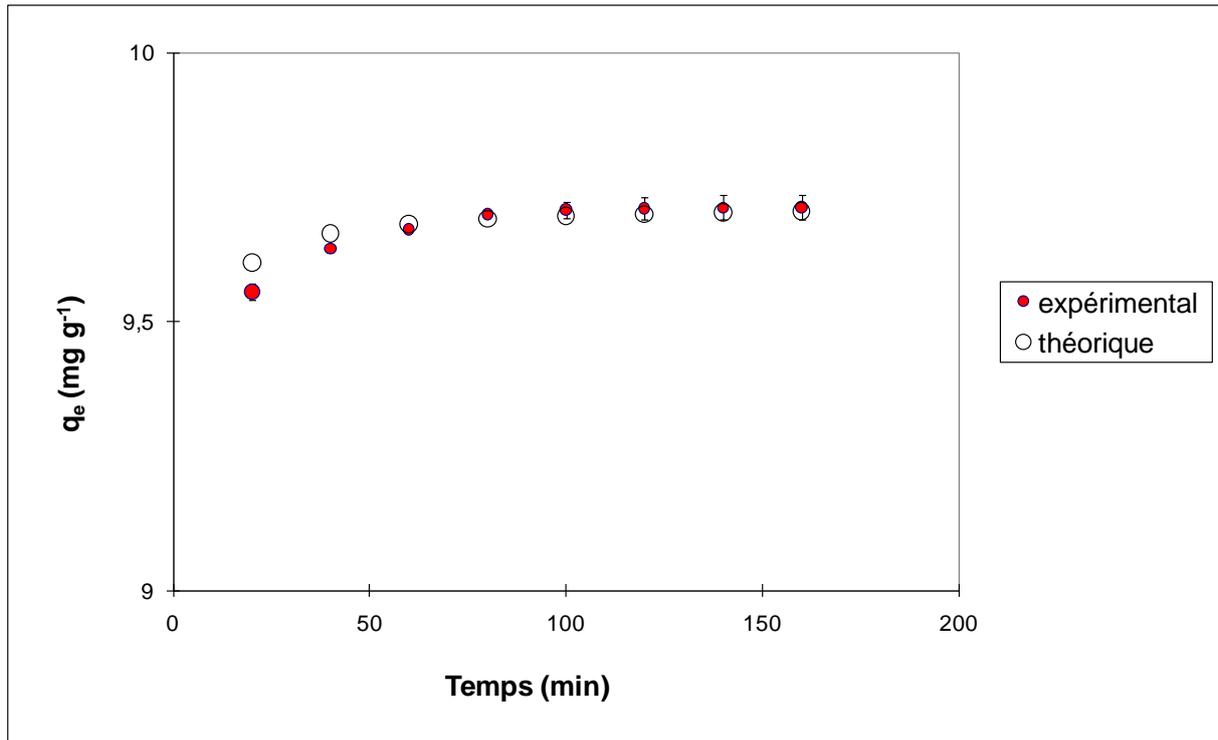


Figure. 44 : Cinétique d'adsorption du colorant rouge RR120 sur l'argile de Fouchana ; données expérimentales et points théoriques obtenus par modélisation selon le modèle du pseudo second ordre.

Ces résultats corroborent plusieurs études (Li et *al.*, 2009, Yue et *al.*, 2009, Yener et *al.*, 2006, Wang et Li, 2005), qui ont trouvé que les cinétiques d'adsorption des colorants sur les supports argileux obéissent au pseudo-seconde ordre.

III- CONCLUSION

Au terme de cette partie nous pouvons dire, que le matériel argileux que nous avons utilisé dans ce travail a été efficace dans la décoloration des eaux sous deux aspects: cinétique et à l'équilibre. Les expériences ont montré que les colorants étudiés s'adsorbent bien sur l'argile de Fouchana. Une augmentation de force ionique et des pH acides favorisent l'adsorption. Les cinétiques d'adsorption des colorants sur l'argile sont de même ordre (pseudo second ordre) et les isothermes d'adsorption des colorants par l'argile sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir et Freundlich.

Chapitre VIII

ADSORPTION DU COLORANT PAR DES ARGILES « STANDARDS » DANS LES CONDITIONS OPTIMALES

Dans le chapitre caractérisation de l'argile de Fouchana nous avons mis en évidence la présence de trois principaux types d'argiles : une argile TOT gonflante (smectite), une argile TO (kaolinite) et une argile TOT non gonflante (illite). Par ailleurs l'analyse chimique a révélé une dominance de l'aluminium dans l'argile de Fouchana. Afin d'estimer l'influence dans l'adsorption du colorant rouge, de chacune des espèces argileuses présentes dans l'argile de Fouchana, nous avons testé des argiles standards de même type : une montmorillonite (SWy-1), une kaolinite (KGa-2), et une illite (IMt-2).

De plus, des argiles naturelles comme MX80 (composée principalement de montmorillonite), la smectite d'Aix, et la beidellite ont fait l'objet d'expériences d'absorption dans les mêmes conditions que celles des argiles précédentes, dans le but de mieux comprendre l'influence de la nature de l'argile, de la nature des charges de surface et de leur répartition, des cations compensateurs de charge, sur les processus d'adsorption des colorants.

I- EXPERIENCE DE SORPTION DES ANALOGUES ESPECES ARGILEUSES PRESENTES DANS L'ARGILE DE FOUCHANA (*une montmorillonite (SWy-1), une kaolinite (KGa-2), et une illite (IMt-2)*)

Les cinétiques de rétention du colorant rouge ont été déterminées pour les trois types d'argiles (SWy-1, KGa-2 et IMt-2) dans les mêmes conditions opératoires, à savoir pour une suspension de 3 g d'argile par litre d'eau distillée et une concentration initiale en colorant rouge RR 120 de 30 mg l⁻¹ et au pH de la solution. L'ensemble des opérations est réalisé à température ambiante (Figure 45).

La comparaison des résultats indique que pour une même quantité de masse d'argile, nous obtenons une rétention plus importante pour la kaolinite KGa-2 que pour la montmorillonite SWy-1 et l'illite IMt-2. En effet, une grande proportion du colorant (plus de 98 % de quantité introduite) est adsorbée par KGa-2 au bout de la première heure. Cette proportion ne dépasse pas les 4 % pour SWy-1 et 3 % pour IMt-2. Cette différence entre les capacités d'adsorption de type d'argile est probablement liée à la charge de surface du support accessible au colorant, à la nature du matériau utilisé et leur capacité d'échange.

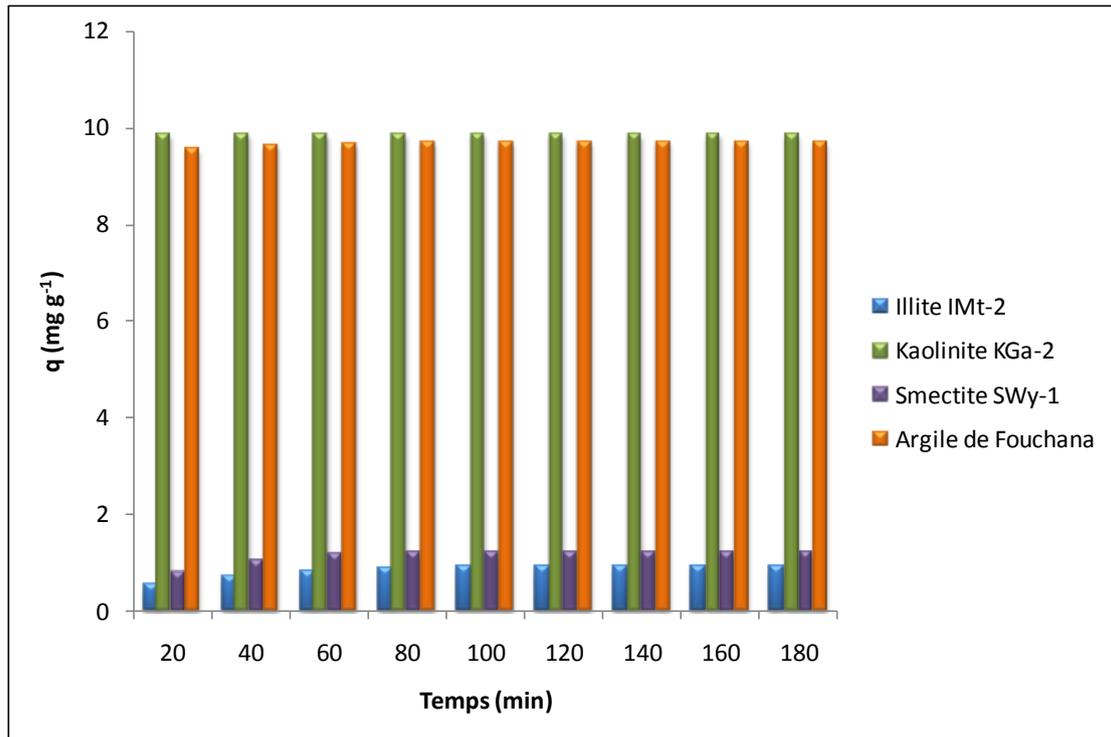


Figure. 45 : Evolution du taux d'adsorption du colorant par SWy-1, KGa-2, IMt-2 et Fouchana (pH de la solution du colorant, T ambiante, force ionique nulle)

Dans nos conditions expérimentales, c'est la kaolinite, argile TO non gonflante dont l'espace interfeuillet ne participe théoriquement pas à l'adsorption, qui présente la meilleure capacité de rétention de colorant. En ce qui concerne la smectite SWy-1, la capacité d'adsorption du colorant est faible, comparée à celle de la kaolinite KGa-2 alors que sa capacité d'échange au niveau des surfaces interfeuillets est forte. Les phénomènes d'échange entre les feuillets semblent donc peu responsables de la rétention des molécules de colorant. Ceci suggère que ces dernières se fixent plutôt par adsorption électrostatique sur d'autres sites comme les groupements situés sur les bords des feuillets. Nos résultats vont dans le même sens que ceux de travaux effectués par Toraiishi et *al.* 2002 et You et *al.* 2001, lesquels ont signalé l'échange non fructueux des anions carbonate de l'espace interfeuillet par des anions phosphate, silicate et iodate.

I-1- Influence du ratio « kaolinite / montmorillonite » sur l'adsorption du colorant

Les cinétiques d'adsorption du colorant rouge par le mélange en proportions différentes de kaolinite et montmorillonite, ont été déterminées dans les mêmes conditions opératoires que les essais précédents. Nous remarquons que plus le taux de kaolinite augmente plus le taux d'adsorption du colorant par le mélange (SWy-1/KGa-2) augmente (Figure 46). Nous constatons également qu'il suffit de 40 % de kaolinite dans le mélange pour

atteindre des quantités adsorbées de colorant similaires à celles de l'expérience avec la kaolinite seule. En comparant ces expériences avec celles de l'argile de Fouchana (composée de 30 % de kaolinite) nous constatons une capacité d'adsorption similaire. Ceci indique encore une fois le rôle prépondérant de la kaolinite et plus secondaire (mais néanmoins significatif) de la smectite ou de l'illite, dans la rétention de colorant.

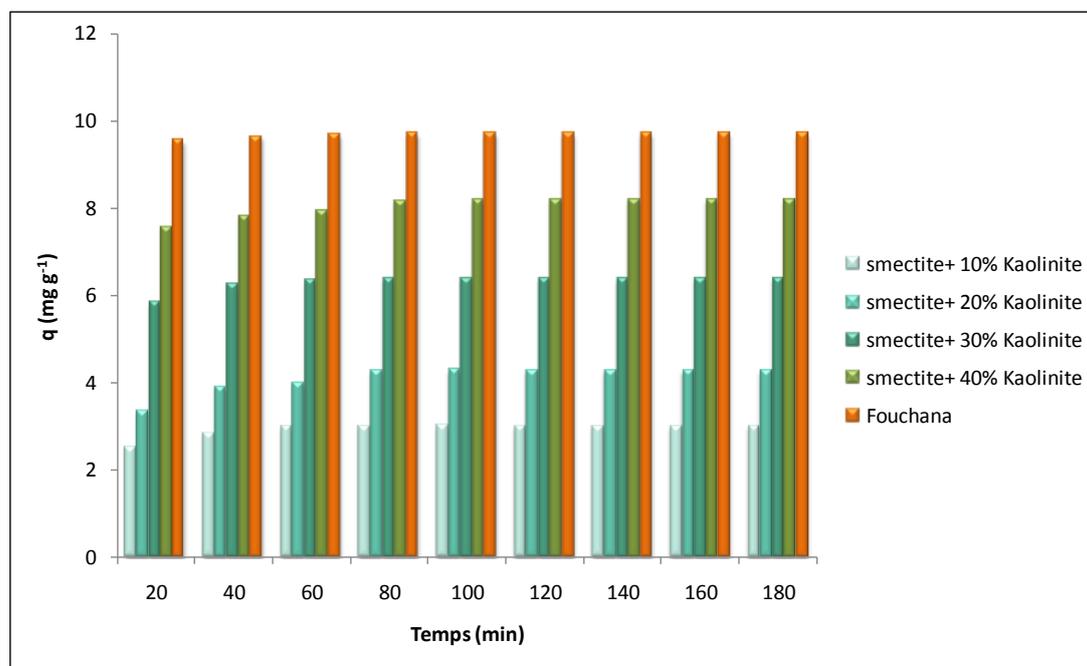


Figure. 46: Influence du pourcentage de la kaolinite dans l'adsorption du colorant (pH de la solution du colorant, T ambiante, force ionique nulle)

I-2- Influence de la force ionique sur l'adsorption

L'accessibilité relative de la surface des particules argileuses est généralement influencée par la force ionique qui ainsi améliore la capacité d'adsorption comme nous l'avons vu pour l'argile de Fouchana (chapitre VII (I-6)). Nous avons en effet remarqué que, plus la concentration en NaCl augmente, plus le taux d'adsorption du colorant augmente. Cependant l'augmentation des quantités adsorbées par Fouchana lorsque nous passons d'une force ionique nulle à 1 M n'est pas aussi importante ($0,2 \text{ mg g}^{-1}$) que dans le cas de la smectite SWy-1. En effet, la quantité adsorbée par SWy-1 est passée de $1,2 \text{ mg g}^{-1}$ à $7,4 \text{ mg g}^{-1}$ pour une force ionique allant de 0 M à 1 M (Figure 47). Ceci indiquerait que la force ionique a plus d'influence sur le comportement en adsorption de la smectite que sur celui de l'argile de Fouchana qui rappelons-le, est riche en kaolinite.

Cette amélioration de l'adsorption avec une force ionique élevée a déjà été observée par de nombreux auteurs. Ceci est à mettre en relation avec une augmentation de la densité d'ions Na^+ en surface de particules engendrant la coagulation « face à face » des particules

Lagaly et Ziesmer, 2003 (Figure 48). Ceci est décrit par la théorie DLVO qui prévoit une augmentation du nombre de particules qui coagulent par unité de surface avec la force ionique (Tombàcz et *al.*, 2004).

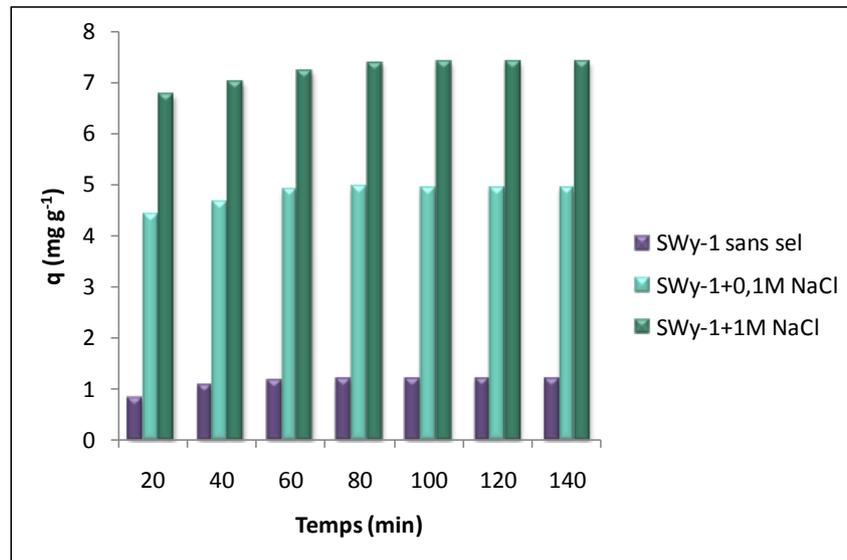


Figure. 47: Influence de la force ionique sur l'adsorption du colorant (pH de la solution du colorant, T ambiante)

En effet, la présence d'électrolyte a pour conséquence une diminution de l'épaisseur de la double couche diffuse, et un rapprochement des particules qui coagulent (Kahn, 1958; Causserand et *al.*, 1997 ; Penner et Lagaly, 2000). Par ailleurs, comme le soulignent Tombàcz et Szekeres (2006) le comportement des suspensions d'argile en présence d'électrolyte, la dispersion ou l'agrégation des particules, peuvent être expliquées par leurs propriétés spécifiques de charge de surface en milieu aqueux. C'est leur structure particulière en comparaison des oxydes, qui leur confère une hétérogénéité de charge de surface. En effet chez les argiles peuvent coexister des domaines de surface de charge opposée qui dépendent du pH de la solution. L'amélioration d'adsorption de SWy-1 serait probablement liée à une attraction en surface des molécules anioniques par les ions Na⁺.

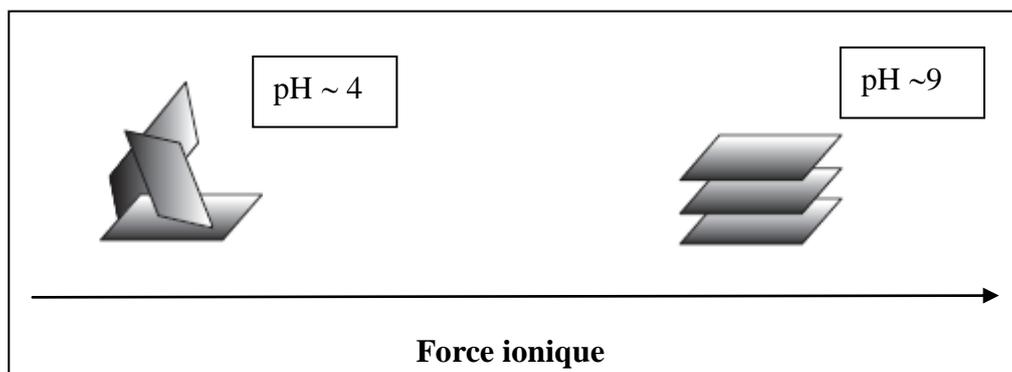


Figure. 48 : Mode d'agrégation de particules d'argile coagulées en fonction du pH et de la force ionique

II- EXPERIENCE DE SORPTION DE MX80, DE LA SMECTITE D'AIX ET DE LA BEIDELLITE SBld-1

II-1- Influence de la répartition des charges dans les smectites

Comme l'indique la classification des argiles présentée plus haut, les argiles en général et les smectites en particulier, peuvent être de compositions très variées avec des substitutions de cations dans les tétraèdres et/ou octaèdres plus ou moins importantes d'une argile à l'autre ; ce sont ces substitutions qui induisent des déficits de charge dans le feuillet et donc une charge structurale permanente. Les argiles sont classées dans deux catégories principales en fonction de leur répartition des charges : les argiles à déficit de charge tétraédrique, et les argiles à déficit de charge octaédrique.

Des études de Neumann *et al.* (2002) et Eren et Afsin (2007) entre autres, ont montré l'influence de la charge globale du feuillet sur les interactions entre colorant et smectites. Ils ont notamment mis en évidence un comportement d'agrégation en surface plus important des molécules de colorant chez les smectites de haute charge. Avena *et al.* (2003) ont donné une nouvelle interprétation du rôle des charges de surface basale sur l'affinité des sites d'adsorption de bords pour les protons. Selon eux, la réactivité des sites de bords est affectée par le pH mais aussi par la présence de charges structurales à l'intérieur du feuillet argileux. En revanche aucun travail à notre connaissance ne relate l'effet de la localisation (tétraédrique ou octaédrique) de la charge du feuillet sur le comportement en adsorption de molécules organiques en général et à fortiori d'anions organiques.

Dans cette partie nous avons voulu comparer le comportement d'adsorption du colorant rouge RR 120 sur des smectites à charge du feuillet globale équivalente mais de déficits de charge répartis différemment. Ainsi nous avons choisi de comparer les smectites SWy-1 et MX80 à déficit de charge octaédrique dominant et la beidellite SBld-1 et la smectite d'Aix à déficit de charge tétraédrique dominant (Tableau 9).

Tableau. 9 : Répartition des charges dans les feuillets (calculée pour une maille) de SWy-1, MX80, SBld-1et smectite d'Aix.

	Déficit de charge tétraédrique	Déficit de charge octaédrique	Charge du feuillet
SWy-1	0,02	0,56	0,61
MX80	0,04	0,72	0,76
SBld-1	0,73	-0,06	0,67
Smectite d'Aix	0,50	0,16	0,60

Nous remarquons que la smectite d'Aix échangée avec Li présente un taux d'adsorption quasiment égal à celui de MX80 et de la beidellite SBld-1 mais adsorbe plus rapidement puisque le maximum est atteint dès les 20 premières minutes contre 120 pour les autres argiles (Figure 49). En revanche, le rendement de SWy-1 est beaucoup plus faible. Il n'y a donc pas de différence notable entre les smectites à charge tétraédrique et les smectites à charge octaédrique et donc pas d'adsorption différente suivant la répartition des charges. Il semblerait cependant que le cation compensateur de charges, en l'occurrence Li chez la smectite d'Aix influence la vitesse d'adsorption.

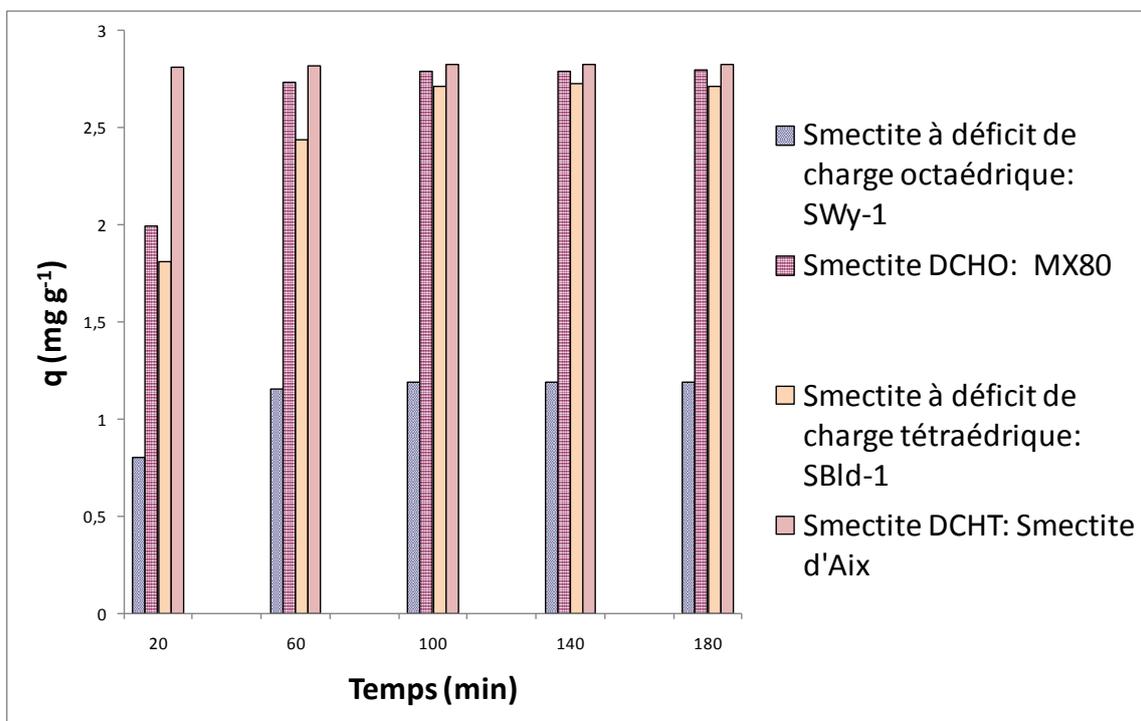


Figure. 49: Cinétique d'adsorption du colorant rouge RR 120 par la bentonite MX80, la smectite d'Aix-Li, la beidellite SBld-1 et la SWy-1 (pH de la solution du colorant, T ambiante, force ionique nulle)

II-2- Influence du cation interfoliaire compensateur de charge

Afin d'analyser l'influence de la nature des cations sur le taux d'adsorption du colorant par les smectites, nous avons rendu la montmorillonite SWy-1 et la smectite d'Aix homoioniques par échange des cations suivants: K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} et Li^+ . La Figure 50 présente respectivement la quantité de colorant adsorbé pour chaque argile.

Bien que les valeurs du taux d'adsorption q restent faibles pour toutes les smectites homoioniques par rapport à celles obtenues avec la kaolinite ou Fouchana, nous notons des différences en particulier pour la smectite d'Aix. Nous constatons que ce sont SWy-1-Na et la smectite d'Aix -Li qui présentent le taux d'adsorption le plus important par rapport aux autres argiles échangées. Ceci rejoint le comportement d'hydratation des smectites-Li et -Na qui adsorbent plus d'eau que les smectites-K, -Ca ou -Mg.

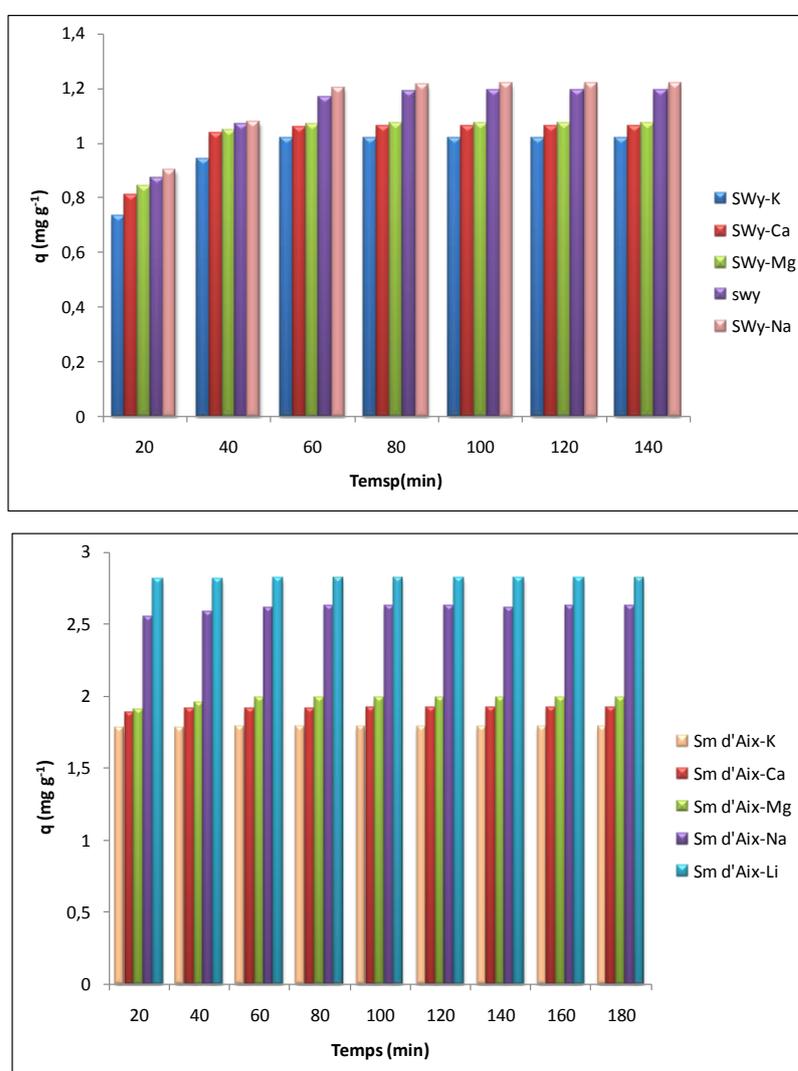
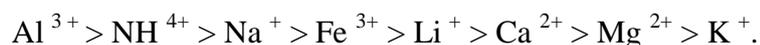


Figure. 50 : Evolution du taux d'adsorption du colorant rouge RR 120 par SWy-1 homoionique par smectite d'Aix homoionique (pH de la solution du colorant, T ambiante, force ionique nulle)

Czimerova et *al.* (2004) ont étudié la rétention d'une molécule organique par de l'argile saturée par différents cations et ont constaté une différence de comportement en fonction du cation compensateur. Par ailleurs, Ayari et *al.* (2007) ont étudié la rétention de la quinalizarine par une bentonite saturée par différents cations et ont mis en évidence le rôle du cation compensateur dans l'efficacité d'adsorption. Dans leur étude, l'adsorption croît dans l'ordre du cation échangé suivant :



Le processus d'adsorption impliqué dans leurs expériences est un processus d'échange cationique et l'adsorption se fait sur les sites négatifs de la bentonite.

Bien que la molécule organique étudiée par Ayari et *al.* (2007) soit de nature différente que le colorant rouge RR 120 (entre autre par son insolubilité dans l'eau et son caractère cationique), et que le processus soit très probablement différent, nous pouvons observer une analogie dans l'influence du cation compensateur. Cependant, dans notre cas l'influence positive de Li^+ et Na^+ sur l'adsorption de colorant est plutôt à mettre en relation avec le pouvoir déstructurant de ces cations sur les particules d'argile dans l'eau. En effet, comme l'a décrit Touret (1988), les argiles-Na à l'état totalement hydraté présentent en microscopie électronique à transmission une structure très lâche. Elles sont composées par un petit nombre de feuillets et la porosité entre particules est peu individualisée. En microscopie à balayage, les agrégats de la montmorillonite du Wyoming sont plus fins, de plus petite taille et plus enchevêtrés que ceux de la smectite échangée avec Mg. La porosité est caractérisée par des pores très nombreux et de très petite taille ce qui augmente la surface spécifique (Bérend, 1991).

Les différences de comportement à l'hydratation observées entre les argiles saturées par Na^+ et Ca^{2+} par exemple, peuvent s'expliquer par le mode d'interaction de ces cations avec la surface des plaquettes argileuses (Güngör, 1996 et Horikawa et *al.*, 1988). Les interactions sont susceptibles d'être influencées à la fois par la force ionique de la solution et par la sphère d'hydratation des cations présents dans la suspension argileuse. En effet, ces paramètres ont la possibilité de faire varier l'épaisseur de la couche diffuse qui fait écran aux cations. Les cations doublement chargés tel que Ca^{2+} possèdent de fortes énergies d'hydratation et développent de ce fait avec l'eau des interactions électrostatiques importantes (Tableau 10).

Tableau. 10: Quelques exemples d'énergie d'hydratation de quelques cations (Bernard et Busnot, 1996)

Cations	Energie d'hydratation (kJ.mol ⁻¹)
Li ⁺	-510
Na ⁺	-409
Ca ²⁺	-1577
Mg ²⁺	-1921

A une même distance (d) de la particule argileuse, les forces répulsives (R) l'emportent sur les forces attractives (A) dans le cas où la solution contiendrait les ions sodium. En effet, l'ion sodium, moins chargé et d'énergie d'hydratation plus faible, possède une sphère d'hydratation plus large. Ce cation moins chargé a donc moins tendance à écranter la charge globale négative de la surface. La présence d'ions sodium fait que, les forces répulsives deviennent importantes et les particules se repoussent. Ceci a pour conséquence d'augmenter la charge négative dans la suspension.

Au contraire, l'ion calcium, fortement chargé et d'énergie d'hydratation plus importante, a une sphère d'hydratation plus petite. Il se trouve donc très proche de la surface des plaquettes argileuses et son pouvoir d'écrantage est très grand.

III- CINETIQUE D'ADSORPTION

Les résultats ont été analysés en utilisant les modèles du pseudo-premier et pseudo-second ordre. Et comme dans le cas de l'argile de Fouchana, le modèle de pseudo second ordre, dont le coefficient de corrélation est de ($R^2 = 0,99$), est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption du colorant rouge RR 120 par les argiles SWy-1, KGa-2 et IMt-2, Smectite d'Aix, MX80 et beidellite SBld-1. Les coefficients de variation entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques sont faibles, respectivement de 2%, 0,2%, 2%, 1%, 2%, 0,07%.

L'examen des résultats présentés dans le Tableau 11, montre que la kaolinite a une quantité d'adsorption proche de celle de l'argile de Fouchana. De même et d'après les valeurs de q_e , nous remarquons que cette valeur calculée par le modèle de pseudo second ordre est très proche de celle déterminée expérimentalement ce qui justifie encore que le modèle cinétique d'adsorption du colorant utilisé par l'argile soit de pseudo second ordre. Plusieurs

auteurs montrent aussi que la cinétique d'adsorption de colorants sur des supports argileux est de pseudo second ordre (Dogan et al., 2009). Ce modèle décrit une adsorption rapide sur les sites réactifs et une adsorption lente sur les sites de faible énergie (Mckay et Ho, 1998).

Tableau. 11: Paramètres cinétiques des différentes argiles utilisées dans l'adsorption du colorant

	q_e (mg g ⁻¹) expérimentale	q_e (mg g ⁻¹) théorique	k (mg g ⁻¹ min ⁻¹) constante du pseudo second ordre	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹) taux d'adsorption initial
SWy-1	1,2	1,2	0,2	0,3
Kaolinite KGa-2	9,8	9,9	0,1	11,8
Illite IMt-2	0,9	0,9	0,1	0,1
Smectite d'Aix-Li	2,8	2,8	0,5	3,7
Beidellite SBld-1	2,7	2,8	0,05	0,4
MX80	2,8	2,9	0,08	0,7

Le taux initial d'adsorption (h) est élevé dans le cas de la kaolinite KGa-2 indiquant que le processus d'adsorption est rapide dès le départ. Par ailleurs parmi les smectites, c'est la smectite d'Aix qui présente le taux initial le plus élevé comme il a déjà été constaté dans le paragraphe II-1.

IV – CONCLUSION

Au terme de cette partie relative aux expériences de sorption de différentes argiles et à leur cinétique d'adsorption, il nous paraît important de rappeler et de mettre en relief l'essentiel des résultats obtenus.

Il a été montré, à travers les différents résultats des expériences réalisées, que la kaolinite, argile TO non gonflante dont l'espace interfeuillet ne participe théoriquement pas à l'adsorption, présente la meilleure capacité de rétention de colorant anionique. En ce qui concerne la smectite SWy, la capacité d'adsorption du colorant est faible comparée à celle de la kaolinite. Il est à noter aussi que les quantités d'adsorption de la kaolinite et de l'argile Fouchana (qui contient 30 % de kaolinite) sont proches. Les phénomènes d'échange entre les feuillets semblent donc peu responsables de la rétention des molécules de colorant. Ceci

suggère que ces dernières se fixent plutôt par adsorption électrostatique sur d'autres sites comme les groupements situés sur les bords des feuillets.

Nous avons aussi remarqué que l'adsorption a été améliorée en augmentant la concentration en NaCl, condition dans laquelle les particules s'associent dans un mode « bord-face ».

Nous avons constaté un comportement d'agrégation en surface plus important des molécules de colorant chez les smectites de haute charge et une différence de comportement en fonction du cation compensateur. En fait, c'est SWy-1-Na et la smectite d'Aix -Li qui présentent le taux d'adsorption le plus important par rapport aux autres argiles échangées. L'influence positive de Li^+ et Na^+ sur l'adsorption de colorant est plutôt à mettre en relation avec le pouvoir déstructurant de ces cations sur les particules d'argile dans l'eau.

Chapitre IX

CARACTERISATION DU PROCESSUS D'ADSORPTION

Le tracé des isothermes d'adsorption et les études cinétiques ont montré que ces supports argileux sont de bons adsorbants de colorants. L'étude de la caractérisation du processus d'adsorption des argiles utilisées dans la rétention des colorants organiques, prend en compte plusieurs paramètres à savoir : la capacité d'échange cationique, le potentiel zêta, le rôle des charges de surfaces des bords et l'évolution structurale de l'argile au cours de la fixation d'un polluant.

I- CARACTERISATION THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION

De façon générale une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre de Gibbs (G). Cette variation dépend de l'état initial et de l'état final :

$$\Delta G = \text{enthalpie libre de l'état final} - \text{enthalpie libre de l'état initial}$$

Dans le cas d'une réaction d'adsorption de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique (H) qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique (S) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat -adsorbant envisagé. La faisabilité d'une réaction est définie par ΔG (kJ mol^{-1}), qui correspond à la variation d'enthalpie libre ou autrement dit, la variation d'énergie à pression constante. Un système thermodynamique évolue toujours spontanément vers un niveau énergétique plus bas. Pour qu'une réaction soit réalisable isolément, la condition est donc que ΔG soit négatif.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (38)$$

ΔH (kJ.mol^{-1}) : variation d'enthalpie

ΔS ($\text{J.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) : variation d'entropie

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique (Ramesh et *al.*, 2005) qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou

endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir de l'équation 39.

La relation thermodynamique $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ associée à la relation de Vant'Hoff

$\Delta G = -RT \ln K$ (Khan et *al.* 1995), nous permet d'aboutir à l'équation d'Eyring (Laidler et Meiser, 1999):

$$\ln K = (\Delta S/R) - (\Delta H/RT) \quad (39)$$

K: constante de distribution de sorption

R : constante des gaz parfaits 8, 31447 J mol⁻¹ K⁻¹

T: température °K

Le coefficient de distribution de sorption K est défini comme étant le rapport de la quantité de colorant fixée q_e (mg g⁻¹) sur la quantité du colorant restante en solution (mg cm⁻³) (Khan et *al.*, 1995).

Le tracé des droites $\ln K = f(1/T)$ permet d'obtenir les valeurs de ΔH (pente de la droite) et de ΔS (ordonnée à l'origine).

Les valeurs des paramètres thermodynamiques des différentes argiles utilisées dans le traitement sont présentées dans le Tableau 12. Nous constatons que la variation de l'enthalpie ΔH du système est négative, ce qui indique que le processus de sorption est exothermique. Les valeurs de ΔG augmentent avec la température, indiquant une spontanéité dans le processus de sorption du colorant réactif sur l'argile. Le processus d'adsorption est thermodynamiquement possible à température ambiante.

La variation d'entropie (ΔS) est une mesure du désordre. Les transformations spontanées vont dans le sens d'une augmentation du désordre. Dans notre cas la valeur de l'entropie d'activation est négative, ce qui signifie que les molécules de colorant à l'interface solide-liquide sont plus organisées que celles de la phase liquide. Les sorptions de nature physique et chimie peuvent être classées, dans une certaine mesure, suivant l'ampleur de la variation d'enthalpie. Il est admis que les forces de liaison $< 84 \text{ kJmol}^{-1}$ sont généralement celles de l'adsorption de type physique, alors que les forces de liaison pour la chimisorption peuvent varier de 84 à 420 kJ mol⁻¹ (Faust et Aly, 1987). Sur cette base, l'adsorption du colorant rouge RR 120 sur les argiles de Fouchana, SWy-1, KGa-2 et IMt-2 est qualifiée de processus physique.

Tableau. 12: Paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption de colorant RR 120 par les argiles

	ΔG (kJ mol ⁻¹)		ΔS (J mol ⁻¹)S	ΔH (kJ mol ⁻¹)	R^2
	323,15°K	293,15 °K			
Argile de Fouchana	-0,32	-1,56	-41,15	-13,62	0,98
SWy-1	3,31	0,53	-92	-26,6	0,99
KGa-2	-2,45	-3,35	-30	-12,16	0,97
IMt-2	4	1,39	-86,69	-24,02	0,98

Dans nos expériences faites avec le même colorant mais avec des supports différents, nous constatons néanmoins un comportement d'adsorption global similaire où l'enthalpie (ΔH) est le paramètre dominant. Nous notons que les meilleurs adsorbants (Fouchana et kaolinite KGa-2) présentent variations d'enthalpie et entropie d'adsorption moins négatives (que celles de SWy-1 et IMt-2), et des ΔG négatifs montrant que le processus est spontané. En revanche pour SWy-1 et IMt-2 les ΔG sont positifs.

A titre de comparaison nous avons également déterminé les paramètres thermodynamiques de l'adsorption des colorants : bleu, orange et du mélange des trois colorants, sur l'argile de Fouchana. La Figure 51 illustre les variations de l'énergie d'adsorption en fonction de l'argile. Bien que les trois colorants réactifs soient de même nature nous constatons des différences notables des paramètres ; en particulier l'énergie d'adsorption qui est positive pour les colorants bleu et orange, signe que l'adsorption est moins spontanée que pour le colorant rouge et que la barrière énergétique à dépasser est plus grande. La différence de taille de la molécule ne semble pas expliquer cette différence puisque la molécule de colorant bleu est moins grande que celle du colorant orange qui pourtant est plus facilement adsorbée. La différence pourrait être liée à la présence de groupements différents, en particulier OH présents dans RR 120 et RO 84 et absents dans RB 160.

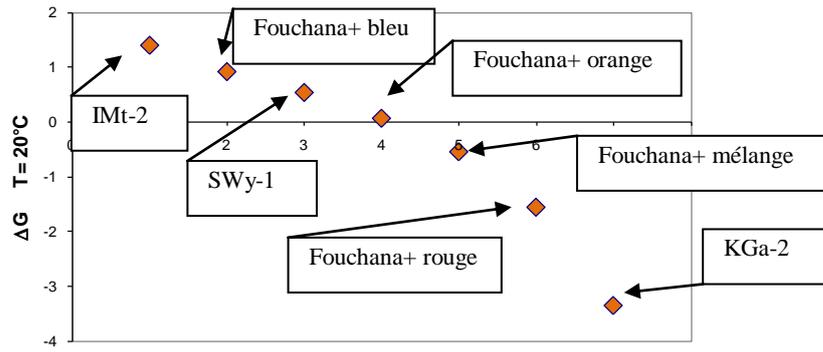


Figure. 51 : Energie libre d'adsorption ΔG (kJ mol^{-1}) des colorants sur Fouchana, SWy-1, KGa-2 et IMt-2 à $T=20^\circ\text{C}$

Très peu de données sur les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de colorants anioniques sur des argiles sont disponibles. Le Tableau 13 en regroupe, en précisant la nature de l'adsorbant. Nous constatons, comme l'avait déjà mentionné Ramesh *et al.* (2005) pour des adsorbants low-cost d'autres natures, une grande disparité des valeurs de paramètres pour un même matériau adsorbant. Ceci indique que la nature des colorants, leurs groupements fonctionnels et leur taille jouent un grand rôle dans les interactions avec l'argile, dans le caractère spontané ou non, endothermique ou exothermique, et dans le degré d'arrangement des molécules en surface de l'argile. Comme le mentionnent Ramesh *et al.* (2005) il est par ailleurs difficile de donner une règle générale et de définir si le processus d'adsorption est commandé par l'enthalpie ou l'entropie.

Tableau. 13: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de colorants anioniques par les argiles : données de la littérature.

Références	Colorant	Argile	ΔH (kJ mol^{-1})	ΔS (J mol^{-1})	ΔG (kJ mol^{-1})
1	Jaune Bezanyl	Bentonite	-4,69	16,07	-9,48
1	Rouge Bezanyl	Bentonite	-9,99	10,43	13,1
1	Vert Nylomine	Bentonite	-16,02	64,36	35,2
4	Congo red	Ca-bentonite	5,13	37,2	-6,49
5	Congo red	Na-bentonite	-13,021	7,411	-15,250
1	Jaune Bezanyl	kaolin	-7,17	30,94	16,39
1	Rouge Bezanyl	kaolin	-10,3	52,14	25,84
1	Vert Nylomine	kaolin	-12,35	56,72	29,25
5	Congo red	kaolin	-16,96	-19,72	-11,05
6	RB 221	kaolinite	35,5	-145	40
3	Naphthol red-J	Nontronite (pH 4)	20,5	76	n.d
3	Naphthol red-J	Nontronite (pH 9)	4,25	20	n.d
2	RB 15	sépiolite	1,95	15	-2,52

(1) Benguella et Yacouta-Nour (2009), (2) Tabak *et al.* (2009) (3) Gupta *et al.* (2006) (4) Lian *et al.* (2009) (5) Vimonses *et al.* (2009) (6), n.d. non déterminé.

II- CARACTERISATION DES PROPRIETES DE SURFACE DES ARGILES

L'étude des interactions entre les argiles et les espèces chimiques dans une solution passe avant tout par une bonne connaissance des propriétés physiques et chimiques des argiles mais aussi des caractéristiques des espèces chimiques. De façon générale, les propriétés physiques et notamment les propriétés de rétention en molécules organiques des argiles sont liées à leurs caractéristiques comme la minéralogie, la taille des particules élémentaires, la charge des surfaces de feuillets et la nature des cations échangeables (Tessier et Pédro, 1987; Quirk, 1994).

Dans cette partie nous présenterons les caractéristiques principales des argiles étudiées (texture, capacité d'échange cationique (CEC), surface spécifique, densité de charge des surfaces de feuillets, le potentiel zêta...) avant adsorption dans leur état naturel, et leur évolution après adsorption du colorant anionique. Avant exploitation de ces données, les paramètres mesurés ont été testés (tests non paramétriques pour le traitement statistique de petits échantillons ($n < 30$) afin de déterminer s'ils sont significativement différents d'un échantillon à l'autre et après adsorption. Les types de traitements et les résultats sont donnés en annexe III. Les résultats montrent que les différences, entre argiles de différentes natures, et entre les argiles avant et après adsorption, sont significatives pour la plupart des paramètres.

II- 1- Texture et structure des argiles étudiées

II-1-1- MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour observer l'organisation et la morphologie des agrégats de particules argileuses. Les images obtenues pour les différentes argiles étudiées avant et après adsorption, sont présentées sur la figure 51. Une des premières constatations est la différence d'aspect des échantillons avant et après adsorption de colorant dans le cas des échantillons Fouchana et Swy-1 par rapport à la kaolinite et SBld-1 (Figure 52). En effet les agrégats de particules, visibles dans les échantillons nature, sont masqués dans les échantillons ayant adsorbé le colorant comme s'ils étaient recouverts d'une gangue ayant une structure en nid d'abeille pour SWy-1 (Figure 52 b₁) ou en lamelles grossières et compactes pour Fouchana (Figure 52 a₁). En revanche, dans le cas de la kaolinite et SBld-1, les fines particules individuelles ou organisées en agrégats plus petits, restent visibles après adsorption de colorant mais semblent liées entre elles chez KGa-2 (Figure 52 c, c₁). Par contre, dans le cas de SBld-1, la porosité semble être conservée (Figure 51.d, d₁).

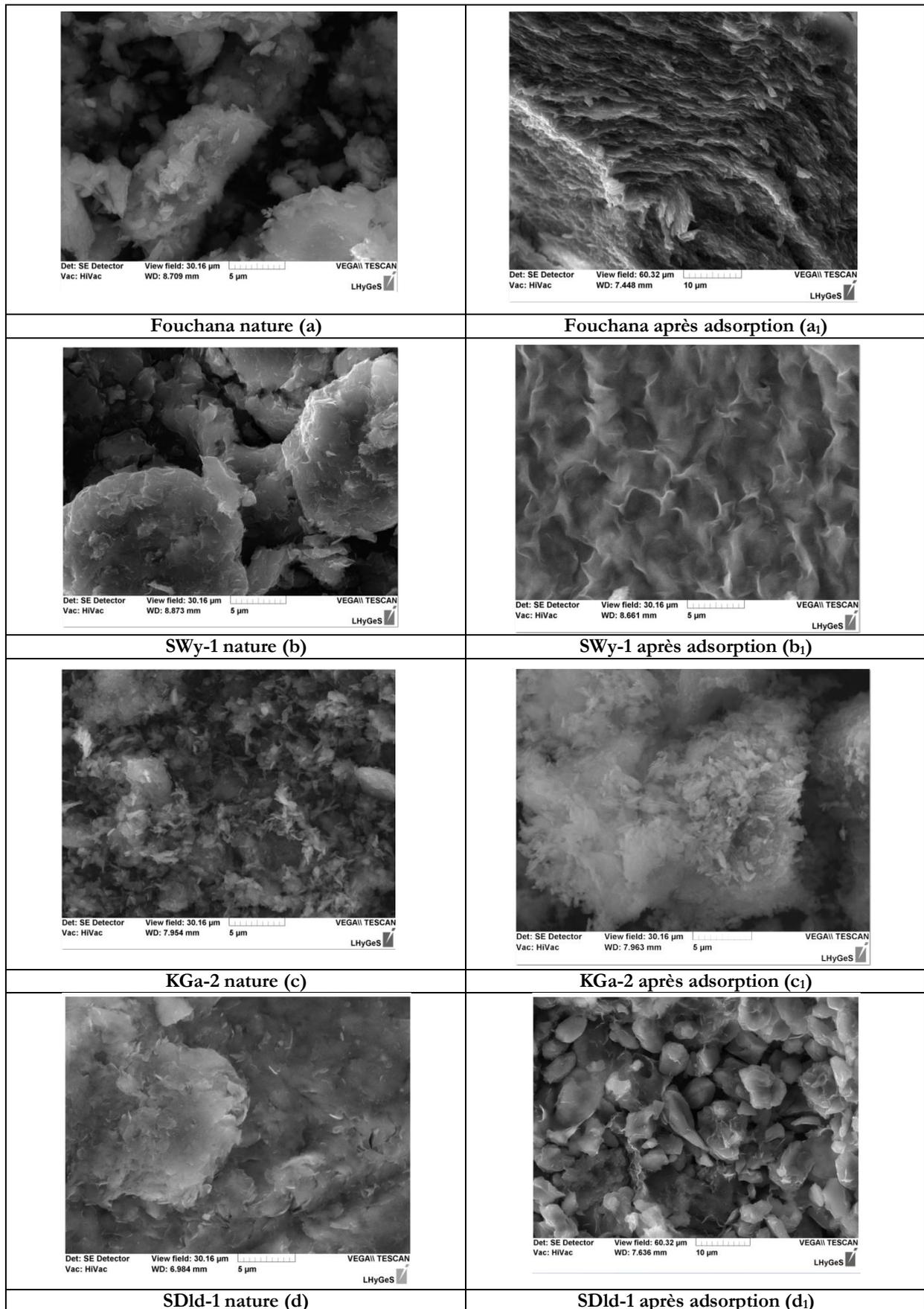


Figure. 52: Texture et structure des argiles avant et après adsorption au MEB : Fouchana (a, a₁) SWy-1 (b, b₁) et KGa-2(c, c₁), SBId-1 (d, d₁)

II-1-2-ESEM

A l'heure actuelle, il existe des nombreuses méthodes analytiques pour étudier la sorption des molécules organiques et le gonflement des argiles. L'ESEM est un microscope de nouvelle génération qui permet de travailler avec des échantillons hydratés dans des conditions d'humidités relatives allant de 0% à 100% et de ce fait d'observer *in situ* les interactions argile-molécule organique.

Les échantillons soumis à une humidité relative de 70% ou 90% (Figure 53) conservent l'aspect global observé au MEB mais la pellicule semble plus compacte chez Fouchana et les figures en nids d'abeille chez SWy-1 sont plus estompées (Figure 53 b, b₁ et b₂).

Il y a cependant une différence notable dans l'expérience d'adsorption à pH acide chez Fouchana (Figure C 53 a₂) ; en effet, il n'y a pas de pellicule compacte masquant la porosité et l'aspect global ne diffère apparemment pas de celui de l'argile nature.

Dans le cas de la kaolinite les grains toujours visibles donnent l'impression d'être gonflés et émoussés (Figure 53 c, c₁ et c₂). Le gonflement pourrait signifier que la pellicule de colorant est hydrophile. Pour l'illite il n'y a pas de différence notable dans la morphologie des agrégats avant et après adsorption (Figure 53 d, d₁ et d₂).

Tout ceci suggère qu'il y a eu adsorption d'eau au moins entre les particules et signifierait que les molécules organiques adsorbées sur les argiles ne sont pas hydrophobes.

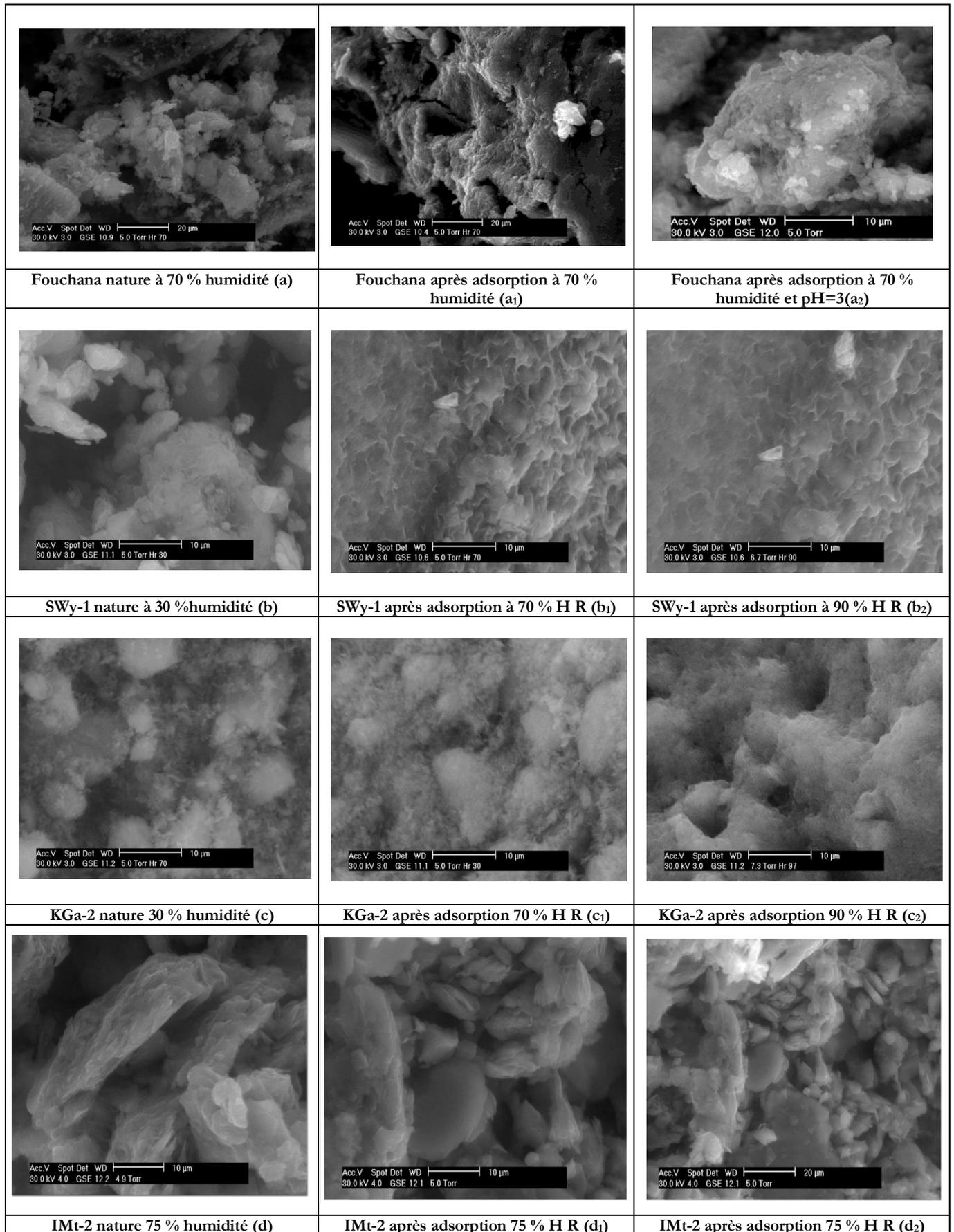


Figure. 53 : Texture et structure des argiles avant et après adsorption à l'ESEM : Fouchana (a, a₁, a₂) SWy-1 (b, b₁, b₂) et KGa-2(c, c₁, c₂), et IMt-2 (d, d₁, d₂)

II-2-Surface spécifique, capacité d'échange cationique (CECE) et cations échangeables

Les smectites sont caractérisées par une capacité d'échange cationique qui est définie comme étant le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs présents en surface externe ou dans l'espace interfoliaire pour équilibrer la charge électrique de 100 g d'argile calcinée.

La capacité d'échange cationique des argiles étudiées est donnée dans le tableau 14 pour les échantillons avant et après adsorption. Les valeurs de la CEC de la kaolinite KGa-2, de l'illite IMt-2, et de la smectite SWy-1 avant adsorption, correspondent à celles données dans la littérature pour des argiles de même type (Eslinger et Peaver, 1988). L'argile de Fouchana quant à elle, a une CEC de valeur intermédiaire entre celle de smectites et celles de kaolinites, et qui reflète bien le mélange des argiles de différents types.

Nous remarquons que la CEC a augmenté de façon significative après adsorption du colorant, quelle que soit l'argile. Rappelons que la CEC concerne les cations adsorbés sur des sites chargés négativement. Le colorant anionique ne s'est donc pas majoritairement adsorbé sur ces sites négatifs et nous pourrions supposer que la capacité d'échange cationique reste inchangée après adsorption du colorant. Dans notre cas l'augmentation de la CEC signifierait qu'il y a eu création de sites supplémentaires chargés négativement, susceptibles d'adsorber des cations. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les molécules de colorant possèdent plusieurs groupements sulfonates (6 dans le cas de Reactive Red 120, 8 dans le cas de Reactive Orange 84, et 5 dans le cas de Reactive Blue 160). Les molécules de colorant adsorbées n'ont très probablement pas mobilisé tous les sites sulfonates pour interagir avec l'argile, et de ce fait offrent des sites chargés négativement pour l'adsorption de cations.

Tableau. 14: Caractéristiques physiques des différentes argiles étudiées

	Argile de Fouchana	Smectite Swy-1	Kaolinite KGa-2	Illite IMt-2
Avant adsorption				
CEC (cmol kg⁻¹)	34	76,4 ^a	3,3 ^a	12,2 ^e
S_s (m²/g)	80	27,64 ^c	21,7 ^b	17,73 ^d
Après adsorption				
CEC (cmol kg⁻¹)	71,80	87,4	36,2	45,9
S_s (m²/g)	63,7	18,7	14,53	n.d

a Clay repository, b Dogan et al. 2006, c Berger, 2007, d Dogan et al., 2006, e Gailhanou, 2005, n.d : non déterminé

La surface spécifique des argiles quant à elle, a diminué de façon significative après adsorption, quelle que soit l'argile. Ceci signifie que la surface accessible à l'adsorption a diminué. Liu et Zhang (2007), dans leur étude comparative de l'adsorption de colorants sur des argiles, mentionnent que le processus d'adsorption peut induire une augmentation ou une diminution de la surface spécifique mais aussi de la taille des pores, et du volume poral de l'argile. Wang et *al.* (2004) donnent l'exemple de molécules de surfactant adsorbées par de la montmorillonite et montrent l'influence de la taille des molécules sur les caractéristiques de surface. Dans leur cas, des molécules de grande taille induisent une diminution de la surface spécifique par un effet d'empilement dense sur les surfaces adsorbantes. Qiao et *al.* (2009) mettent eux aussi en évidence une diminution très importante de la surface spécifique de la bentonite après adsorption, qu'ils attribuent à l'adsorption à l'intérieur des pores et donc à leur remplissage et blocage dû au fait de la taille très importante de la molécule de colorant.

Nous pourrions également invoquer ce phénomène dans notre cas. En effet, les observations en microscopie électronique ont montré les agrégats de particules recouverts par un film compact, et une porosité qui n'est plus visible, en particulier dans le cas de Fouchana et SWy-1. Il semblerait que les molécules de colorant aient totalement comblé les espaces inter-agrégats ce qui aurait réduit les surfaces d'adsorption donc la surface spécifique. Dans le cas de la kaolinite, il n'y aurait pas comblement total de la porosité mais enrobage des particules ce qui aurait induit une augmentation de taille des particules, donc une diminution du rapport surface/volume et de la surface spécifique (Velde, 1995).

En complément, nous avons dosé par ICP les cations libérés en solution (Na, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Al). Les concentrations obtenues permettent de connaître les capacités d'échange cationique par type de cation.

La figure 54 illustre l'évolution de la CEC après adsorption, pour chaque cation et pour différentes argiles étudiées. En comparant les valeurs de CEC nous pouvons distinguer les argiles pour lesquelles il n'y a pas de changement très notable avec l'adsorption, ce sont Fouchana, KGa-2, SBld-1, et la smectite d'Aix. En ce qui concerne MX80 et IMt-2, les valeurs de CEC avant adsorption ont été tirées de la littérature et correspondent à des échantillons échangés en Na, alors que les échantillons utilisés dans nos expériences d'adsorption n'ont pas été échangés préalablement. C'est ce qui explique les grandes différences en CEC-Na⁺, -Ca²⁺, et -Mg²⁺ et dans une moindre mesure -K⁺ (Tableau 15).

Ce qui est en revanche remarquable, c'est la valeur de CEC- Al^{3+} qui est importante chez KGa-2 et SBld-1 et qui augmente chez Fouchana dans l'expérience d'adsorption à $\text{pH} = 3$. Ceci indique que de l'aluminium est échangeable dans ces échantillons. Dans le cas de Fouchana nous pouvons penser que l'acidité du milieu a affecté la structure des argiles avec une fragilisation des octaèdres et libération possible de l'aluminium, puis complexation en surface de feuillet. Lin et *al.* (2006) ont traité une montmorillonite par HCl et ont constaté un lessivage de Al^{3+} et Fe^{2+} , remplacé par H^+ . Ce type de traitement par acide est d'ailleurs connu pour améliorer l'adsorption d'espèces anioniques. Dans le cas de la beidellite et de la kaolinite, l'aluminium échangeable est présent aussi bien avant qu'après adsorption de colorant alors que les conditions de pH sont moins acides que dans l'expérience avec Fouchana (5,4 pour KGa-2 et 4,6 pour SBld-1).

La présence d'aluminium échangeable dans la kaolinite est en fait un facteur favorisant l'adsorption d'anions organiques. En effet, Yariv (2002) a mis en évidence le rôle important des cations métalliques polyvalents adsorbés sur les argiles. Ils contribuent, en étant adsorbés sur les sites de bordure, à la composante positive de la charge nette de surface et pourraient ensuite former des ponts entre les particules d'argile et les anions organiques (Greenland, 1965 a et b). Ceci pourrait expliquer en partie l'efficacité d'adsorption du colorant anionique par la kaolinite et l'amélioration de l'adsorption en condition acide dans le cas de Fouchana.

Dans le cas de la beidellite, ce processus de pont entre Al^{3+} et les anions organiques pourrait en partie expliquer sa meilleure adsorption de colorant par rapport à SWy-1 qui ne présente pas d' Al^{3+} échangeable. Par contre, MX80 ou la smectite d'Aix sont de même efficacité en adsorption de colorant que SBld-1 et pourtant ne présentent pas d' Al^{3+} échangeable. Mais rappelons le, l'efficacité d'adsorption des smectites étudiées ici reste largement inférieure (valeurs de q_e entre 1 et 2,7 mg g^{-1}) à celle de la kaolinite ($q_e \approx 10 \text{ mg g}^{-1}$) et leur participation dans la rétention de colorant par Fouchana est donc mineure dans les conditions de pH et de force ionique des solutions de colorant.

Tableau. 15: Différence entre CEC de l'argile et la somme des CEC mesurées par type de cation (Na, K, Ca et Mg) donnant une estimation de la CEC pour le proton H⁺

	CEC (cmol kg ⁻¹)						
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Al ³⁺
Fouchana nature	36,7	5,17	0,33	1,42	0,04	0,07	0,3
Fouchana après adsorption	36,2	4,77	0,27	1,72	0,012	0,037	0,21
Fouchana adsorption à pH= 3	28	5,32	0,28	1,44	0,014	0,066	3,68
SWy-1 nature	18,7	14,9	38,9	1,14	0,005	0,005	0,002
SWy-1 après adsorption	28,9	11,7	29	1,17	0,005	0,005	0,002
Kaolininite KGa-2 nature	0,69	0,37	0,17	0,03	0,006	0,005	0,99
Kaolinite KGa-2 après adsorption	0,35	0,31	0,1	0,08	0,006	0,005	1,01
Illite IMt-2 échangée Na ^a	0,1	0,2	10	1			
Illite IMt-2 après adsorption	9,19	7,36	1,14	1,36	0,03	0,005	0,25
Smectite d'Aix nature	6,49	2,6	0,66	1,28	0,016	0,038	0,09
Smectite d'Aix après adsorption	6,49	2,7	1,23	1,48	0,009	0,051	0,05
Beidellite SBld-1 nature	24,9	15	0,56	0,85	0,012	0,049	10,4
Beidellite SBld-1 après adsorption	25,5	15,8	0,55	1,13	0,016	0,05	9,99
MX80 échangée Na ^a	0,7	0,7	67,9	0,2			
MX80 après adsorption	30,2	4,98	50	1,44	0,005	0,005	0,02

^a Gailhanou (2005)

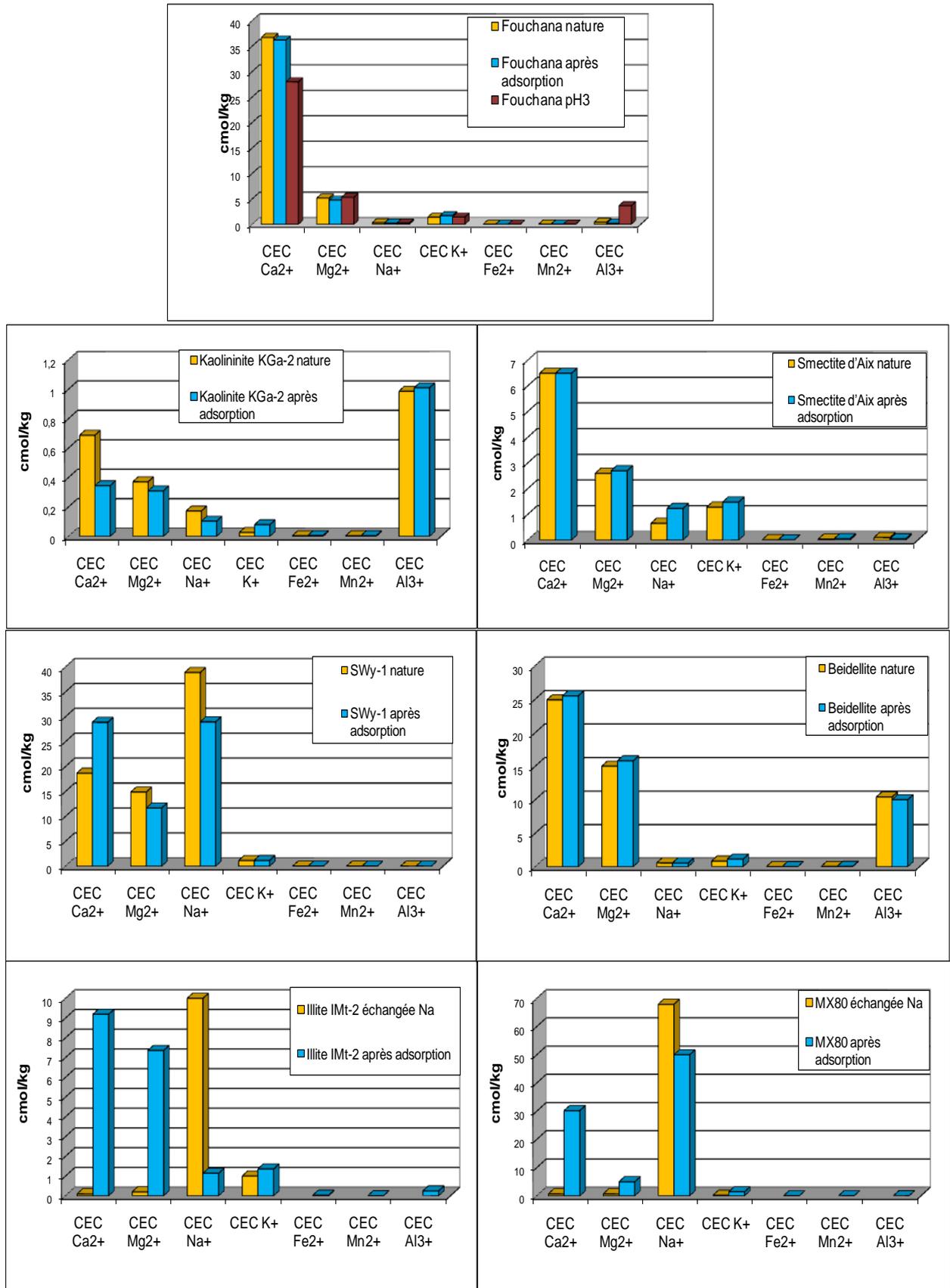


Figure. 54 : CEC par cation, dans les argiles avant et après adsorption de colorant

II-3- Potentiel zêta

II-3-1 Généralités

La charge électrique des particules d'argile dans l'eau influence fortement leur comportement de floculation. Elle est souvent exprimée en terme de potentiel zêta (ζ en mV). Le potentiel zêta est une grandeur importante, car elle permet de mesurer les interactions électrostatiques entre les particules d'un même matériau. Ainsi, en règle générale, si toutes les conditions sont égales, les particules avec un potentiel zêta élevé (en valeur absolue) auront moins tendance à s'agréger ; en revanche, si le potentiel zêta est faible (moins de 25 mV en valeur absolue), la répulsion électrostatique ne sera pas assez forte pour s'opposer à l'attraction de Van der Waals, les particules pourront donc s'attirer et flocculer.

Le potentiel zêta de la plupart des particules chargées dépend du pH de la solution, de la concentration, des espèces ioniques en solution, de la température et du matériau argileux (Shapiro et *al.*, 1993).

En condition acide, les surfaces des feuillets argileux deviennent chargées positivement (domaines 2 et 3 de la figure 55) par adsorption de protons et dans ce cas l'agrégation face-bord est le mode d'agrégation le plus commun à cause des forces d'attraction coulombiennes entre les bords et les faces. Selon Lagaly et Ziesmer (2003) les montmorillonites coagulent spontanément à pH <4.

Des variations de salinité peuvent également induire des changements d'arrangement par modification des charges superficielles. Selon l'hypothèse d'Helmholtz, la concentration en ions positifs est importante au voisinage de la surface des particules et les anions sont repoussés de la surface par les forces électrostatiques. Cette différence de concentration entre anions et cations crée un potentiel électrique qui diminue lorsque la force ionique augmente. En conséquence lorsque la concentration en sel est élevée (domaines 1 et 2 de la Figure 55) la double couche est étroite et la charge de surface des particules est protégée par les contre-ions ; les particules flocculent. Ainsi les montmorillonites peuvent coaguler pour des conditions de pH <6 et de faible concentration en sel (Lagaly et Ziesmer, 2003). Il faut noter que deux particules de kaolinite peuvent avoir le même potentiel zêta moyen mais des propriétés de charge de surface différentes (domaines 1 et 3 de la Figure 55).

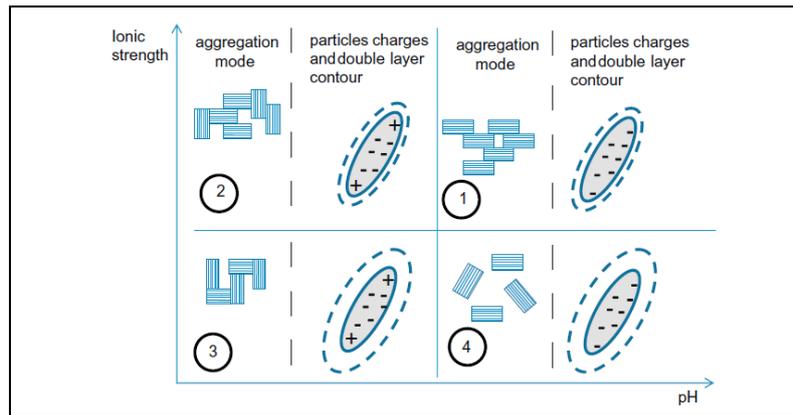


Figure. 55 : Mode d'agrégation de particules en suspension et épaisseur de la double couche diffuse en fonction du pH et de la force ionique, Mietta et *al.* (2009)

Zbik et *al.* (2008) ont étudié dans le cas des kaolinites, l'influence du pH sur le potentiel zêta, et donc sur l'agencement des particules des agrégats lors de la floculation et leur porosité ouverte induite. Il existe différents types de porosité dans les assemblages argileux comme le montre la Figure 56 dont certaines peuvent être ouvertes donc accessibles à l'adsorption, et d'autres fermées. Comme l'illustre la Figure 57, la porosité ouverte est élevée à pH acide; en revanche elle est réduite aux pH plus élevés et basiques. Ceci explique bien que l'accessibilité des surfaces pour l'adsorption est augmentée avec un pH acide dans le cas des kaolinites et que l'adsorption soit favorisée dans ces conditions.

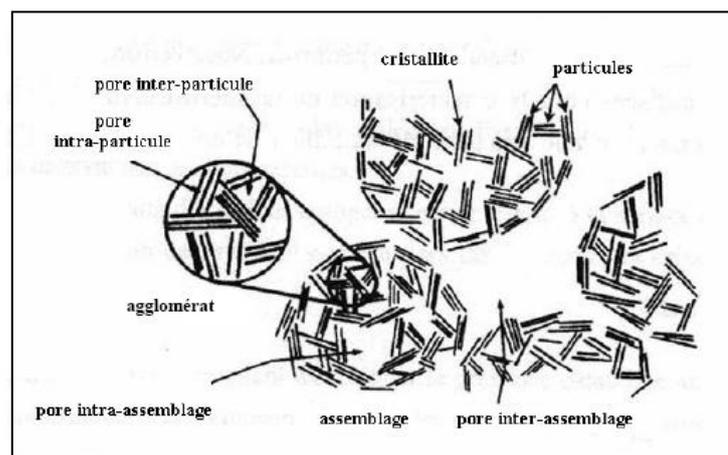


Figure. 56 : Description des différents niveaux de porosité dans les argiles

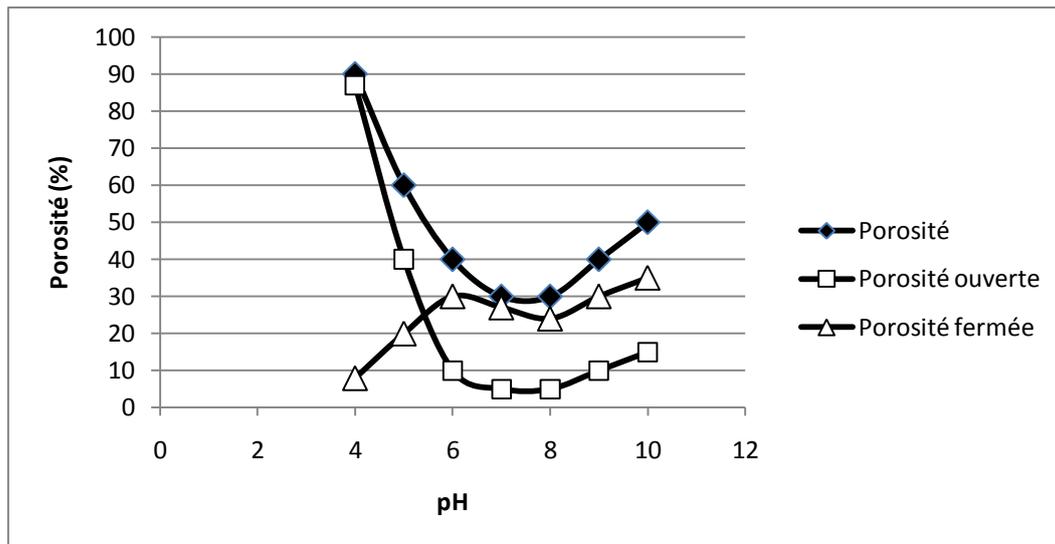


Figure. 57: Porosité de la kaolinite en fonction du pH, Zbik et al. (2008).

II-3-2 Résultats

Les mesures de potentiel zêta (ξ) au pH de la solution avant et après adsorption de colorant sont données dans le Tableau 16. Nous constatons que les valeurs sont toujours négatives et du même ordre de grandeur; elles se situent entre -5,8 et -38 mV pour les argiles nature et -16 à -35.8 pour les argiles après adsorption. Hormis pour IMt-2, les valeurs de potentiel zêta diminuent (en valeur absolue) après adsorption de colorant indiquant une compression de la double couche et donc neutralisation de charges de surface. L'ajout d'électrolyte diminue davantage le potentiel zêta qui baisse de -38 mV à -22 mV pour Fouchana et de -30 à -19 pour la kaolinite (Figure 58). Après adsorption de colorant et remise en solution dans l'eau distillée, il y a encore compression de la double couche et neutralisation des charges des de surface par des contre-ions induisant une diminution du potentiel zêta (en valeur absolue). Ceci serait dû, soit au cations Na^+ adsorbés sur les surfaces basales négatives des smectites chez Fouchana et dans ce cas les molécules de colorant adsorbé auraient probablement empêché les contre-ions de s'éloigner des faces des particules et diffuser vers le liquide indiquant que la pellicule est relativement compacte ; soit, les molécules de colorant anioniques adsorbées jouent le rôle de contre-ions sur les surfaces acides de la kaolinite ; dans ce cas il n'y aurait pas désorption après remise en solution. Hormis les cas de IMt-2, les valeurs de potentiel zêta des argiles naturelles avant adsorption indiquent que la dispersion des particules est bonne et que la suspension est stable. La floculation de la kaolinite et de l'argile de Fouchana favorisée à pH acide et à force ionique plus élevée contribuerait à une augmentation de la porosité ouverte et à l'adsorption. A pH acide le potentiel zêta de Fouchana après adsorption reste élevé, indiquant une bonne dispersion des particules et une

agrégation peu dense. Ceci rejoint les observations en microscopie électronique où les particules et agrégats restent bien individualisés (Chapitre IX (II-1-2)) Notons que l'illite IMt-2 a une tendance « naturelle » à flocculer puisque le potentiel zêta est bas (en valeur absolue) mais le pH basique induirait une porosité moins accessible des agrégats (Zbik *et al.*, 2008). Dans le cas de SWy-1 un potentiel zêta élevé et un pH basique contribueraient à une dispersion des particules et une agrégation moins dense. Pour Swy-1, après adsorption nous notons une diminution du potentiel zêta mais qui reste néanmoins élevé; la faible adsorption de colorant n'a pas réduit la double couche diffuse et c'est le pH qui a une influence sur le mode d'agrégation. Dans le cas de KGa-2 il y a également diminution du potentiel zêta suggérant un état de floculation probablement lié à l'adsorption des molécules.

Tableau. 16 : Valeurs de potentiel zêta des argiles avant et après adsorption et pH de la solution correspondant.

	Fouchana	Fouchana avec NaCl (1 M)	Fouchana à pH=3	KGa-2	KGa-2 avec NaCl (1 M)	Swy-1	IMt-2
(ξ) mV Avant adsorption	-38	n.d	n.d	-29,5	n.d	-34,5	-5,8
pH	5	4,7	3	5,4	4,6	9,3	9,3
(ξ) mV Après adsorption	-31,6	-21,6	-35,8	-26,8	-19	-32	-16
pH	5,7	5,4	2,9	5	4,7	9,2	9

n.d : non déterminé

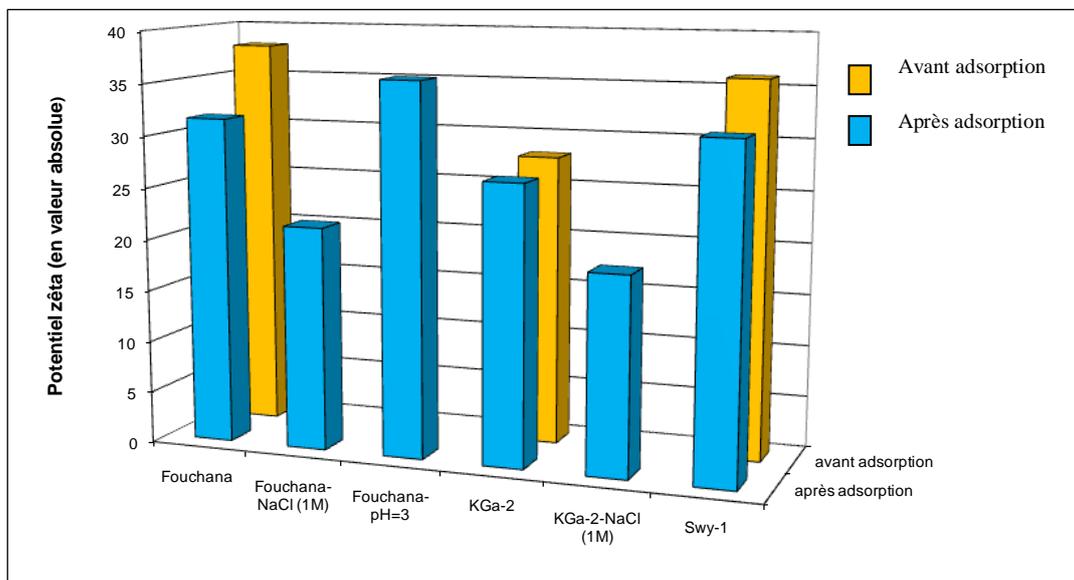


Figure. 58 : Potentiel zêta (en valeur absolue) des argiles avant et après adsorption

II-4-Charge de surfaces des argiles par titrage potentiométrique

Comme il a été mentionné dans le paragraphe précédent, la charge électrique influence le comportement des particules d'argile dans l'eau. La nature de la charge (négative ou positive), sa localisation (surfaces basales, bordures de feuillet), et la densité des charges sur les surfaces des particules quant à elles, conditionnent la nature de l'espèce adsorbée et les processus d'adsorption mis en jeu. Dans cette partie, nous avons étudié les variations en fonction du pH, de la charge de surface de l'argile de Fouchana, en comparaison avec celles des argiles standards, et déterminé leurs points de charge nulle respectifs. Nous avons également calculé la densité de sites de surface en fonction du pH.

Plusieurs techniques permettent de déterminer la densité de sites de surface, autrement dit le nombre de sites par unité de surface. Le calcul des protons fixés ou libérés par la surface à partir de titrages potentiométriques est la technique la plus répandue (Catalette, 2004).

Il existe une littérature abondante fournissant des méthodes de titrage potentiométrique acide-base, et des données de charge de surface des argiles. Cependant aucun consensus n'existe quant aux propriétés acido-basiques des matériaux argileux et encore moins sur les mécanismes intervenant lors des titrages de tels minéraux. Ceci est dû, en partie, aux fortes dispersions des données expérimentales. En dépit de ces difficultés, le titrage potentiométrique reste une technique intéressante pour appréhender les propriétés acido-basiques des argiles. Des titrages potentiométriques ont donc été réalisés sur les argiles suivantes : Fouchana, SWy-1, KGa-2 et IMt-2.

II-4-1-Titrage référence du sel de fond (blanc)

Afin de ne tenir compte que des protons H^+ adsorbés ou désorbés par la surface du solide, un titrage du sel de fond seul (appelé blanc) est effectué dans les mêmes conditions expérimentales que les titrages des suspensions d'argile. Il servira de référence et sera soustrait de la courbe de l'échantillon. Nous nous affranchissons ainsi des phénomènes d'adsorption-désorption parasites de protons sur les parois du récipient ou de dérive potentielle de l'électrode de verre.

II-4-2-Titrages des suspensions

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

La courbe de titrage brute de l'argile de Fouchana dans une solution de 0,1 M NaCl, et du blanc correspondant, est présentée en exemple dans la Figure 59. Le terme C_a-C_b en

ordonnée représente la concentration en titrant ajouté, la concentration en acide ajouté C_a étant comptée positivement et la concentration en base ajoutée C_b , négativement.

Dans cet exemple nous remarquons que la suspension d'argile a un comportement différent de celui de la solution de sel de fond seule, ce qui indique une forte réactivité de la surface argileuse.

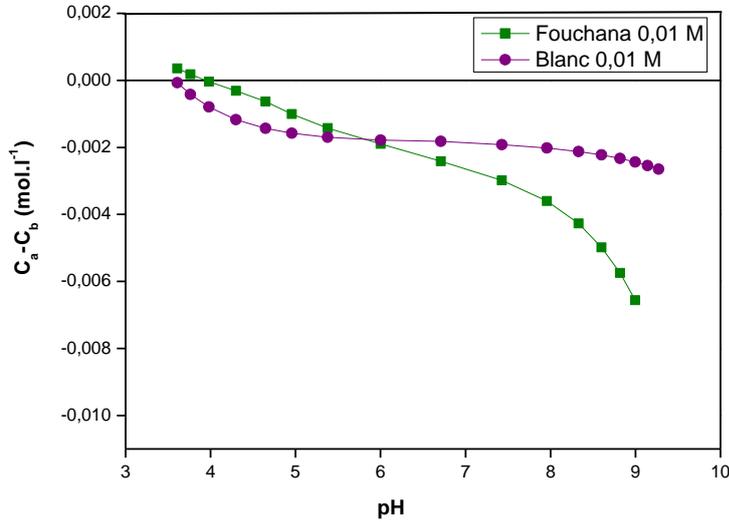


Figure. 59 : Courbe de titrage potentiométrique brute de l'argile de Fouchana (avant adsorption de colorant) dans une solution de NaCl (0,01 M).

Certains essais ont été dupliqués pour vérifier la reproductibilité des expériences. Les Figures 60 (a) et (b) illustrent à titre d'exemple les variations de concentrations en acide et base dans le cas du titrage de KGa-1 (0,01 M) et Fouchana après adsorption (0,01 M). Nous remarquons que les variations sont faibles dans le cas de Fouchana et plus importantes dans les pH les plus acides pour KGa-2.

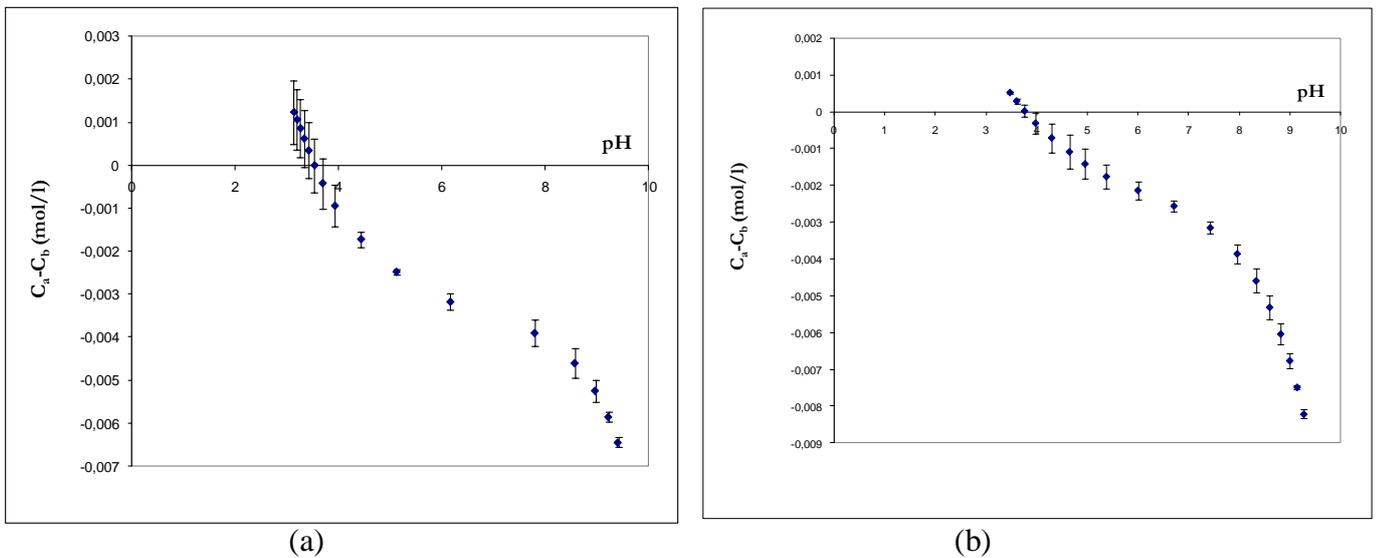


Figure. 60 : Variations de concentration en acide et base de KGa-1 (a) et Fouchana (b)

II-4-3 Effet des ions indifférents (NaCl)

Pour évaluer l'effet de la présence et de la teneur en ions indifférents (NaCl), nous avons préparé des suspensions d'argile dans des solutions de NaCl à différentes concentrations (0,01 M et 0,1 M). La Figure 61 donne l'exemple des courbes de titrage brutes de la kaolinite KGa-1 nature pour deux forces ioniques (0,1 M et 0,01 M).

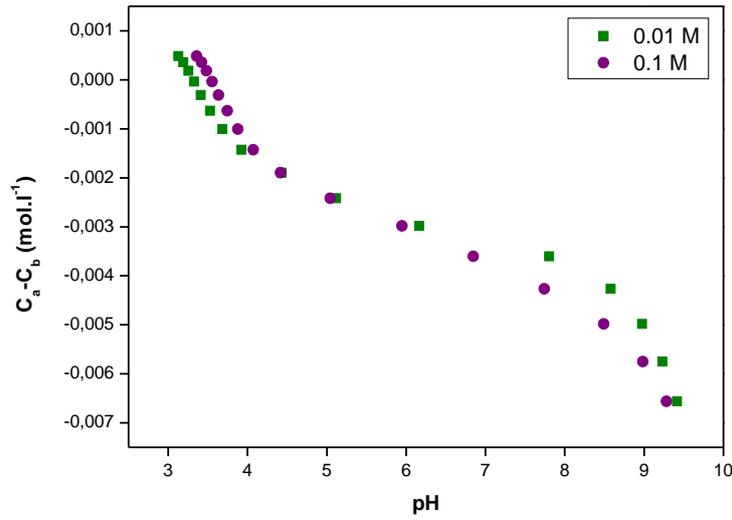


Figure. 61 : Courbe de titrage brute de la kaolinite KGa-2 pour deux forces ioniques (0,1 M et 0,01 M)

Comme le montre la Figure 61, la présence d'une faible concentration en NaCl (0,01 M) modifie sensiblement les courbes de titrage des suspensions argileuses. Nous notons une diminution du pH du côté acide et une augmentation du côté basique: les protons H^+ et les hydroxyles OH^- ajoutés sont quantitativement moins adsorbés. Nous pouvons en déduire que l'introduction des ions Na^+ et Cl^- dans la suspension entraîne une diminution de la charge de surface par adsorption de ces ions sur les sites actifs de type $X-OH$, $X-OH_2^+$ et $X-O^-$.

Nous avons mesuré le pH des suspensions d'argile nature avant titrage pour les deux forces ioniques pour estimer les variations de pH des échantillons. Les valeurs sont données dans le Tableau 17. Il est à noter que le pH diminue en général lorsque la force ionique augmente, la variation étant la plus forte pour la suspension de KGa-2 (15 %), et la plus faible pour la suspension de IMt-2 (3 %).

Tableau. 17 : Variations du pH dans les suspensions d'argile avant adsorption de colorant en fonction de la force ionique

	pH 0,01 M	pH 0,1 M	% de variation
Argile nature de Fouchana	4,8	4,6	-4,4
SWy-1 nature	9,3	8,6	-7,3
KGa-2 nature	5,4	4,6	-14,6
IMt-2 nature	9,3	9,0	-2,7

II-4-4 Point de charge nulle

Le titrage acide-base fournit une information macroscopique sur la charge de surface ; il révèle la manière par laquelle la charge protonique de surface varie avec le pH, et le pH pour lequel la charge protonique est égale à 0.

Deux types de charge existent dans les argiles : une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions isomorphes avec une densité de charge σ_0 , et une charge de surface variable selon le pH, avec une densité de charge σ_H . Le signe de σ_0 est toujours négatif pour les argiles naturelles; le signe de σ_H varie avec le pH de la solution, prenant une valeur de 0 au point de charge nulle (PZC) ($\sigma_H = 0$ ne signifie pas qu'il y a absence de toute charge, mais plutôt la présence de quantités égales de charges positives et négatives (Kosmulski, 2009)), devenant négatif à des valeurs de pH > PZC, et positif à des valeurs de pH < PZC.

Le point de charge nulle indique l'intervalle dans lequel il y a un excès ou un déficit de protons à la surface.

Dans le cas des argiles il est difficile de déterminer un point de charge nulle absolu (PZC) (Kosmulski, 2009). En revanche, nous pouvons déterminer des points de charge nulle apparents que nous appellerons PZNPC (point of zero net proton charge) qui correspondent au pH de charge globale de surface égale à 0 (Schroth et Sposito, 1997). Ces PZNPC varient en fonction de la force ionique, en conséquence nous pouvons définir un PZNPC pour chacune des forces ioniques 0,1 M et 0,01 M. Un autre point de charge particulier est déterminé par le point d'intersection des courbes à différentes forces ioniques : à ce point la concentration en sel n'a pas d'effet sur la charge de surface ; ce point est appelé PZSE (point of zero salt effect) (Sposito, 1984).

Dans nos expériences nous n'avons pas déterminé de point de charge nulle absolu. Le but de ce travail n'était pas d'en déterminer pour les argiles étudiées mais de comparer les variations de charge en fonction du pH de l'argile Fouchana et des standards analogues à ses composants (annexe IV).

De ce fait nous nous sommes bornés à déterminer deux PZNPC apparents qui correspondent aux valeurs de pH pour lesquelles $\sigma_H = 0$ à chaque force ionique (PZNPC $0,01M$ et PZNPC $0,1M$) (Figure 62).

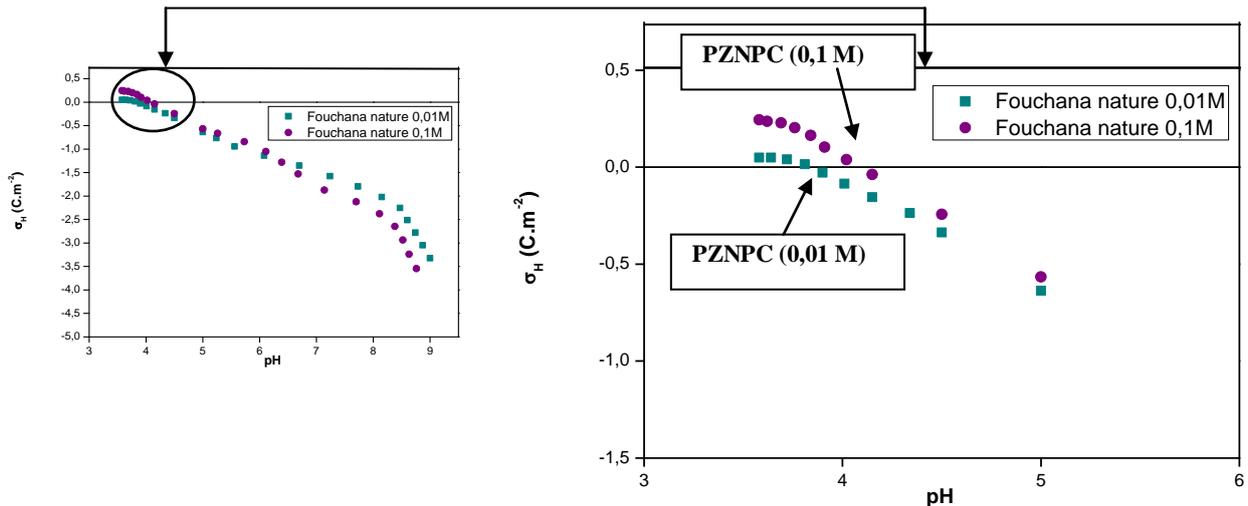


Figure. 62 : Courbe de densité des charges en fonction du pH pour l'argile de Fouchana avant adsorption de colorant.

PZNPC : point de charge nulle apparent pour une force ionique.

II-4-4-1 Répartition des charges de surface des argiles avant adsorption en fonction du pH

La densité de charge nette de surface (σ_H) a été calculée en fonction du pH pour l'argile de Fouchana, SWy-1, KGa-2 et IMt-2. Les calculs ont été effectués en se rapportant aux équations définies précédemment (chapitre IV, II-9) et les points de charge nulle apparents ont été déterminés à partir des courbes.

Les valeurs des PZNPC apparents de Fouchana, KGa-1, SWy-1 et IMt-2 avant adsorption sont données dans le Tableau 18.

Comme nous pouvons le constater à partir du tableau 18, les valeurs de PZC données dans la littérature pour les argiles standards sont variables et souvent comprises dans un intervalle large. Les valeurs de PZNPC de ce travail, bien qu'apparents sont proches des PZC de la littérature pour la kaolinite. Peu de données existent dans la littérature pour les illites en général et aucune n'est répertoriée pour IMt-2 ; cependant nos valeurs sont du même ordre de grandeur que celle d'une illite de Chine et d'une muscovite qui est de structure et de

composition très proche d'une illite. Nos valeurs sont en revanche différentes pour SWy-1 ; nous pouvons signaler que certains auteurs n'ont pas déterminé de valeur de PZC dans le cas de SWy-1.

Tableau. 18 : Points de charge nulle apparents pour l'argile de Fouchana, KGa-2, SWy-1, IMt-2, et PZC tirés de la littérature. PZNPC : pH au point de densité de charge nulle pour chaque force ionique

	PZNPC pour 0,01 M	PZNPC pour 0,1M	PZC de la littérature
Argile nature de Fouchana	3,8	4,1	-
SWy-1 nature	4,2	4,1	7,5-8,3 ^c SWy-2: 6,4-7,2 ^c
KGa-2 nature	3,1	3,4	2 - 3 ^a 4,1 ^b
IMt-2 nature	3,8	3,7	<3 ^{d*} 4,5 ^{e**}

a Vane et Zang, 1997, b Schindler et al. (1987) c Tombacz et al., (2004), d *Illite (Liaoning, China), Alvarez-Silva et al., (2010), e** muscovite, Nosrati et al., (2009)

Nous constatons que les valeurs de PZNPC pour les deux forces ioniques (tableau 18) sont proches dans la plupart des échantillons ; l'écart le plus grand étant observé chez Fouchana et KGa-2. Ceci signifie que le point de charge nulle apparent ne varie que peu avec la force ionique.

Les argiles standard à l'état naturel, montrent des différences significatives de PZNPC (tableau 18). En effet, les changements de charge globale de surface, de négatif à positif, se font pour des pH différents. Ceci veut dire qu'à l'état naturel, dans un mélange d'argiles de type smectite, kaolinite, et illite, comme c'est le cas de l'argile de Fouchana, il existerait un intervalle de pH pour lequel on aurait des charges de surface plutôt positives dans certaines espèces, et plutôt négatives dans d'autres. Autrement dit, il y aurait une possibilité d'adsorber des anions en même temps que des cations mais sur des supports différents du mélange dans cet intervalle étroit de pH qui se situerait entre 3 et 4,5. Nous remarquons que les PZNPC apparents de Fouchana se situent dans cet intervalle et suggèrent un comportement « moyen » entre celui des trois espèces standard (Figure 63).

Le pH mesuré de la suspension de l'argile de Fouchana avant adsorption de colorant est de l'ordre de 4,1. A ce pH, les charges de surface dominantes chez KGa-1 et IMt-2 sont plutôt négatives (Figure 63) mais pour SWy-1 nous sommes proches du pH de changement de

charge globale. Cependant, comme il a été dit plus haut et comme l'illustre la figure 63, $\sigma_H = 0$ ne signifie pas qu'il y a absence de toute charge au niveau du PZNPC, mais plutôt la présence de quantités égales de charges positives et négatives (Kosmulski, 2009). De la même façon il existe encore des charges positives au dessus du PZNPC (Figure 63) (bien que la charge globale soit négative) mais leur fréquence diminue à mesure qu'on s'éloigne en pH du PZNPC. Et inversement, il existe des charges négatives au-dessous du PZNPC (bien que la charge globale soit positive). Ceci implique la présence de sites chargés positivement, susceptibles d'adsorber du colorant anionique au pH de la suspension d'argile de Fouchana. Notons dans la Figure 63 qu'au pH acide de 3 toutes les surfaces de particules sont à dominante de charge positive ce qui explique bien l'adsorption efficace du colorant anionique lors de l'expérience (chapitre VII, I-1).

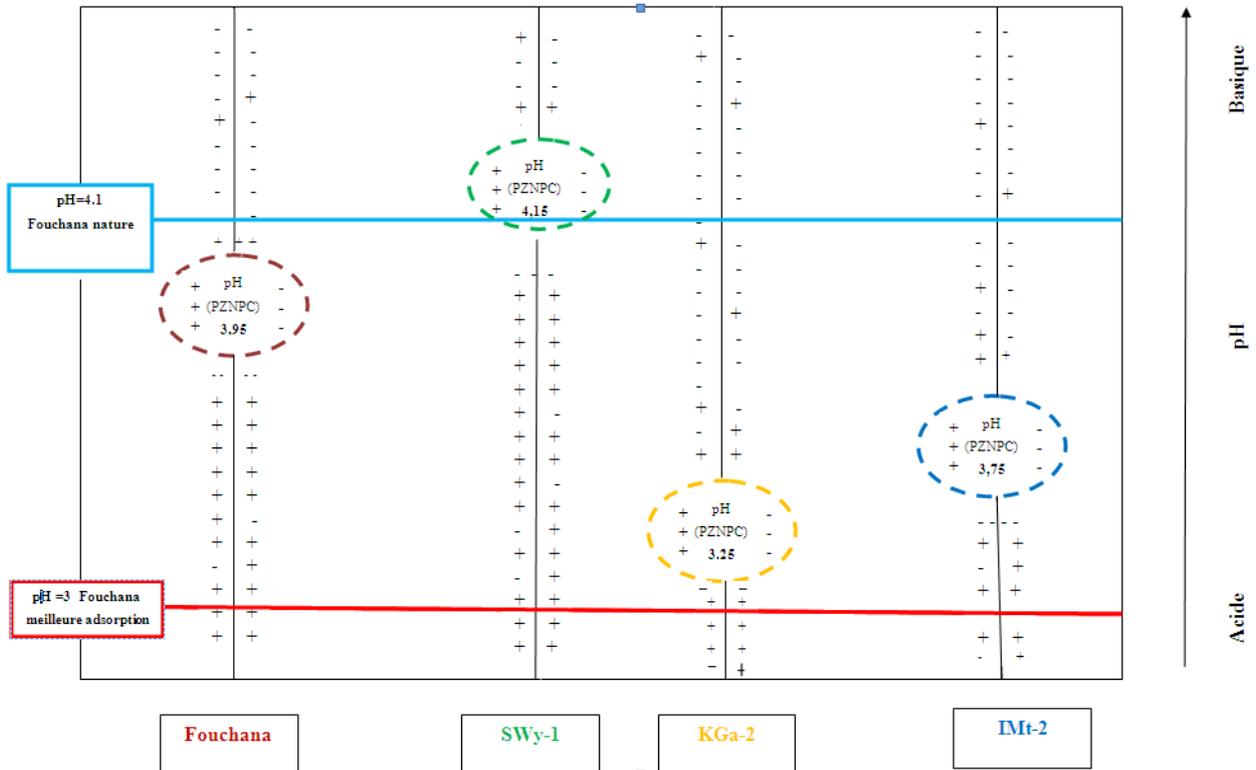


Figure. 63 : Charges de Fouchana, SWy-1, KGa-2 et IMt-2 en fonction du PZNPC

+ charge positive
 - charge négative

II-4-4-2 Répartition des charges de surface des argiles après adsorption en fonction du pH

Après adsorption de colorant, les charges mesurées par titrage sont celles de particules du système argile-colorant et non plus de l'argile seule. Plusieurs auteurs ont titré des composites organo-minéraux afin de caractériser leurs charges de surface et leurs propriétés d'adsorption d'ions organiques ou minéraux. Chorover et Sposito (1995) et Appel et *al.* (2003) en particulier ont titré des sols qui comportent des complexes organo-minéraux (encore appelés complexes argilo-humiques) formés d'argiles complexées avec des acides organiques chargés négativement. D'autres encore ont titré des sédiments formés d'un mélange minéral et organique (Borgnino et *al.*, 2010) ou des composites bactéries-minéral (Fang et *al.*, 2010).

Nous avons donc comparé la répartition des charges avant et après interaction du colorant avec l'argile en admettant que l'argile et le colorant forment une nouvelle entité de charge protonique de surface titrable en fonction du pH. Les systèmes argile-colorant seront appelés Fouchana-C, KGa-2-C, IMt-2-C et SWy-1-C. Nous constatons là encore, des divergences de comportement suivant l'échantillon: la tendance est à une augmentation des PZNPC apparents chez Fouchana-C par rapport à Fouchana nature, et dans une moindre mesure chez KGa-2-C et IMt-2-C, et à une diminution chez SWy-1-C (Figure 64). En termes de charge ceci veut dire que les charges deviennent positives pour des pH plus élevés dans le cas de Fouchana-C par rapport à Fouchana nature. A l'inverse, chez SWy-1-C, les charges de surface restent négatives pour des pH plus acides par rapport à l'échantillon nature. Si l'expérience d'adsorption devait se poursuivre on pourrait supposer que les conditions favorables à l'adsorption de molécules anioniques supplémentaires seraient à des pH moins acides que dans le cas des échantillons nature.

Tableau.A. 19 : PZNPC pour l'argile de Fouchana, KGa-2, SWy-1, et IMt-2 après adsorption

	PZNPC pour 0,01 M	PZNPC pour 0,1 M
Fouchana après adsorption	5,8	5
SWy-1 après adsorption	3,8	3,7
KGa-2 après adsorption	3	3,8
IMt-2 après adsorption	3,95	3,75

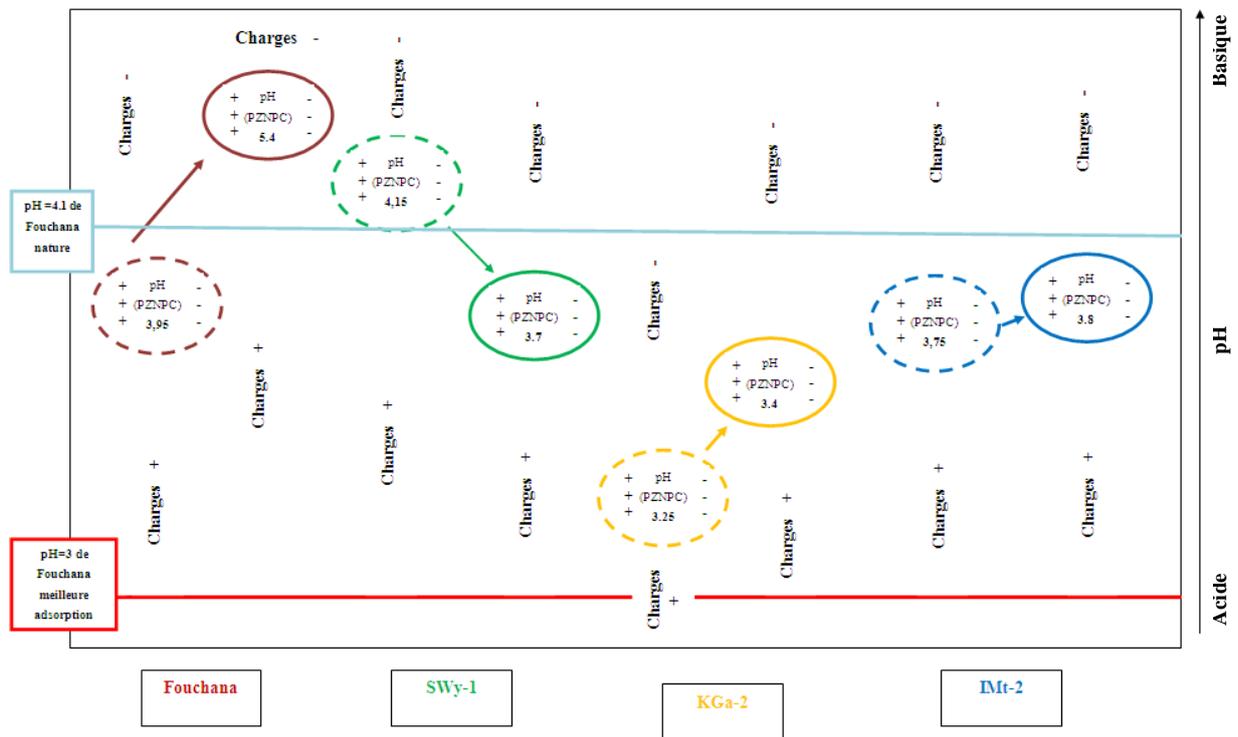


Figure. 64 : PZNPC apparents des argiles avant adsorption de colorant, et du système argile-colorant après adsorption

- Avant adsorption du colorant
- Après adsorption du colorant

III- TRAITEMENT STATISTIQUE : ANALYSE EN COMPOSANTE PRINCIPALE (ACP)

L'analyse en composantes principales (ACP) a été menée afin de :

- déterminer les corrélations entre les paramètres étudiés ;
- identifier les paramètres qui prédominent dans la caractérisation des argiles et des systèmes argile-colorant ;
- cerner les paramètres principaux qui influencent les processus d'adsorption du colorant anionique rouge RR 120 sur l'argile de Fouchana et les argiles standards.

Les corrélations sont synthétisées dans un cercle imaginaire à deux axes. Chaque axe représente une composante principale. Nous regardons la position des variables par rapport à cet axe.

Pour comparer des points entre eux, nous ne le ferons que s'ils sont proches de la circonférence du cercle ; par contre, nous ne pouvons rien dire quand les variables sont agglomérées au centre du cercle.

- Lorsque deux variables loin du centre du graphique, sont proches les unes par rapport aux autres, alors elles sont significativement positivement corrélées (r proche de 1) ;
- Si elles sont orthogonales les unes par rapport aux autres, alors elles sont significativement non-corrélées (r proche de 0),
- Si elles sont symétriquement opposées par rapport au centre, alors elles sont significativement négativement corrélées (r proche de -1).

L'analyse utilisant des matrices de données inclut :

a) les propriétés principales des argiles c'est à dire les charges permanentes (charge tétraédrique CHT, charge octaédrique CHO), la capacité d'échange cationique (CEC), la CEC des cations (CEC- Na^+ , $-\text{Ca}^{2+}$, $-\text{K}^+$, $-\text{Mg}^{2+}$, $-\text{Al}^{3+}$, $-\text{H}^+$), la surface spécifique (Ss), le potentiel zêta, et le pH des suspensions.

b) les paramètres thermodynamiques et cinétiques de l'adsorption du colorant rouge RR 120 par les argiles c'est-à-dire l'enthalpie (ΔH), l'entropie (ΔS), l'énergie libre d'adsorption (ΔG), la quantité de colorant adsorbé à l'équilibre (q_e), et la constante de vitesse d'adsorption (k_2).

c) les propriétés de surface des argiles c'est-à-dire les points de charge de surface nulle apparents ($\sigma_H = 0_{0.01M}$, $\sigma_H = 0_{0.1M}$), le potentiel zêta, et le pH des suspensions.

Deux traitements par ACP ont été effectués

III-1- 1^{er} traitement ACP

La première analyse concerne les caractéristiques des argiles avant et après adsorption. Sur le premier plan (Figure 65. a, b) les deux premières composantes (F1 et F2) comptent pour 62 et 64 % respectivement de la variance des données; le premier facteur F1 explique 35 et 41 % de la variance totale et le second facteur F2, 27 et 23 % du reste expliqué de la variance.

La répartition des variables et des échantillons sur le cercle des corrélations permet d'identifier trois sortes de caractéristiques dominantes dans le traitement « avant adsorption » et quatre dans le traitement « après adsorption »

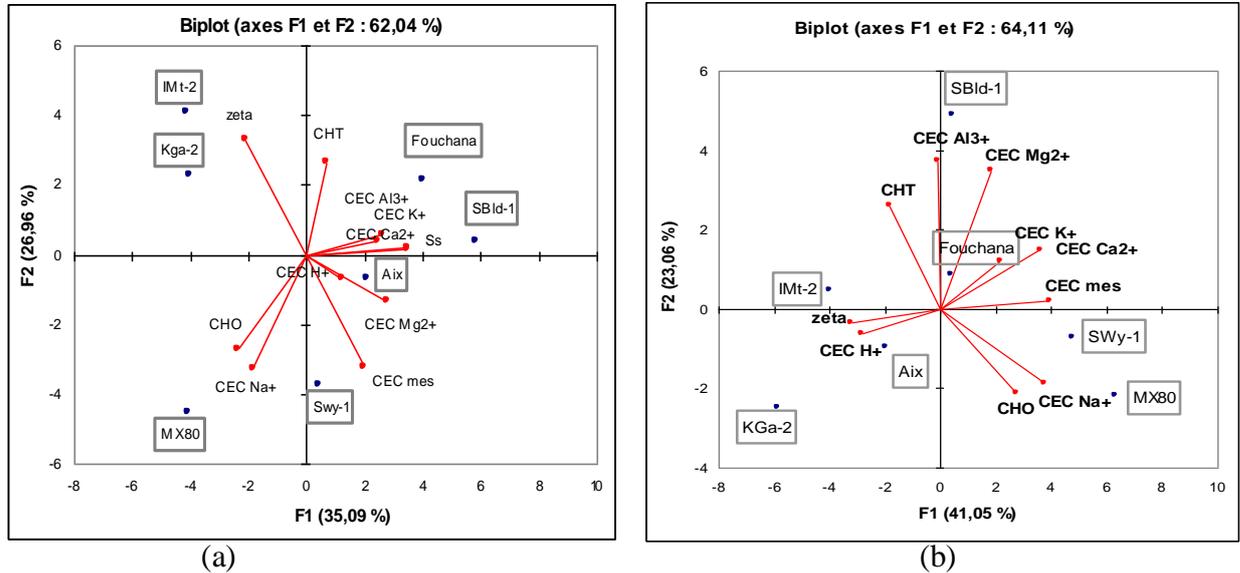


Figure. 65 : Répartition des variables et des échantillons du 1^{er} traitement ACP a) avant adsorption, b) après adsorption

Avant adsorption (Figure 65. a) nous distinguons:

- le premier groupe Fouchana et SBld-1 pour lesquelles les paramètres Ss et CEC-cations (pour la plupart), ont une influence déterminante ;
- le deuxième groupe à l'opposé du premier comporte les paramètres CHO, CEC-Na⁺, et en partie CEC_{mesurée}. Les échantillons MX80 et SWy-1 sont caractérisés par une valeur élevée de ces variables.
- le troisième groupe à l'opposé du deuxième, comporte principalement le potentiel zêta et partiellement CHT qui caractérisent KGa-2 et IMt-2.

L'échantillon smectite d'Aix est mal représenté sur le plan F1-F2 et se retrouve à part dans le plan F1-F3 (Figure non présentée) où il est caractérisé par le paramètre CEC-H⁺.

Cette distribution reflète bien les caractéristiques différentes des argiles nature : 1) les argiles à déficit de charge octaédrique et cation échangeable Na⁺ dominants (MX80 et SWy-1), 2) les argiles à déficit de charge plutôt tétraédrique et cations échangeables Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺ dominants et de surface spécifique plus élevée (Fouchana, smectite d'Aix, SBld-1), 3) les argiles à charge globale nulle et de potentiel zêta plus faible en valeur absolue (KGa-2, IMt-2).

Après adsorption (Figure 65.b), la répartition des échantillons en fonction des variables change partiellement. En effet, les variables dominantes pour les 2^{ème} et 3^{ème} groupes (MX80 et SWy-1 ; KGa-2 et IMt-2) de même que pour la smectite d'Aix, restent inchangées ; en revanche, celles de Fouchana, et SBld-1 se répartissent différemment. Fouchana est mieux représentée par les variables CEC-K⁺ et -Ca²⁺, et SBld-2 par CEC-Al³⁺. Cependant cette répartition est difficile à corrélérer avec l'efficacité d'adsorption du colorant puisque ni les meilleurs adsorbants (Fouchana et KGa-2) ni les moins efficaces (SWy-1 et IMt-2) ne se retrouvent dans le même groupe. Cette répartition n'indique que les changements des caractéristiques après adsorption.

III-2- 2^{ème} traitement ACP

Le 2^{ème} traitement a été mené afin de cerner le comportement d'adsorption à partir des données cinétiques et thermodynamiques, et d'essayer d'identifier les paramètres initiaux (pH, potentiel zêta, points de charge nulle, CEC, surface spécifique) qui seraient d'influence dominante dans l'adsorption. Dans ces traitements seules les argiles Fouchana, SWy-1, KGa-2 et IMt-2 sont considérées.

Sur le premier plan (Figure 66) les deux premières composantes (F1 et F2) comptent pour 88,39 % de la variance des données; le premier facteur F1 explique 49,17 % de la variance totale et le second facteur F2, 39,22 % du reste expliqué de la variance.

Fouchana et KGa-2 sont les argiles ayant adsorbé le plus efficacement le colorant rouge et de ce fait sont caractérisées par une valeur élevée de la variable q_e (quantité adsorbée à l'équilibre). Nous remarquons un comportement différent de l'argile de Fouchana dans le cas du colorant bleu (Figure 66) par rapport aux autres couleurs et du mélange : l'influence de l'entropie et de l'enthalpie est moins forte.

Le paramètre q_e est également corrélé avec ΔH et ΔS et anti-corrélé avec ΔG . Une augmentation de l'entropie et de l'enthalpie favorise l'adsorption.

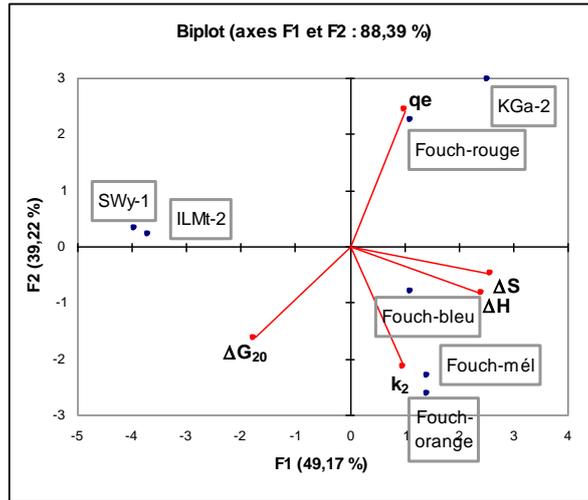


Figure. 66 : Répartition des échantillons et des variables après adsorption du 2^{ème} traitement ACP

La Figure 67 illustre les corrélations entre les paramètres initiaux (Ss, CEC, zêta, pH, PZNPC) et les paramètres cinétiques et thermodynamiques de l'adsorption du colorant rouge. Il y a une différenciation très nette entre SWy-1, IMt-2 qui sont par ailleurs en opposition avec Fouchana et KGa-2. Ces derniers ont pour paramètres de valeur élevée q_e , ΔH et q_e puisque ce sont les argiles ayant adsorbé le mieux le colorant rouge ; un autre paramètre de valeur élevée est la surface spécifique Ss.

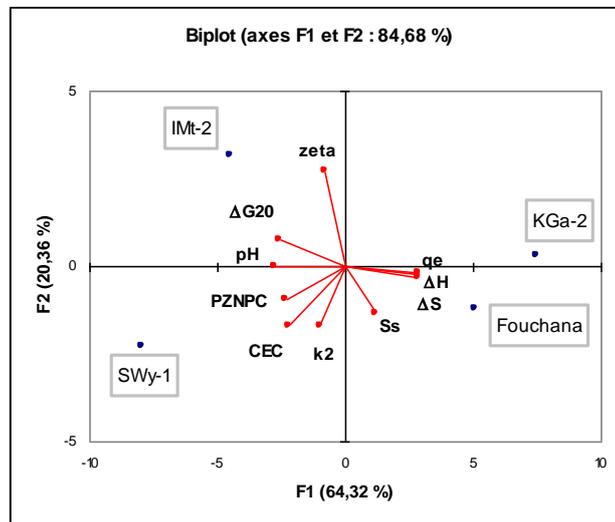


Figure. 67 : Répartition des échantillons et de variables avant et après adsorption du 2^{ème} traitement ACP

Les différents traitements statistiques permettent de dégager l'importance de la taille et de l'organisation des particules dans l'adsorption. Dans le cas de SWy-1 et IMt-2, pour lesquelles l'adsorption était limitée, le pH de la solution aurait joué un rôle important dans

leur comportement d'adsorption. Les autres paramètres importants sont le point de charge nulle, et la CEC pour SWy-1, et le potentiel zêta pour IMt-2.

IV- EXPERIENCES DE DESORPTION

Une expérience de désorption sur l'argile de Fouchana et ses principales composantes (kaolinite et smectite) a été menée afin d'estimer la force des liaisons d'adsorption. Seules les concentrations de désorption du colorant rouge RR120 ont été mesurées ; il n'y a pas eu d'étude cinétique de désorption.

Nous avons mis en suspension les argiles ayant adsorbé le colorant RR 120 dans de l'eau distillée avec agitation pendant trois heures à température ambiante.

Les suspensions ont ensuite été centrifugées et le surnageant a été analysé par spectrométrie d'absorption afin de quantifier la concentration de colorant désorbé.

Les résultats sont illustrés par la Figure 68 qui montre la concentration en colorant adsorbé et désorbé pour les trois argiles Fouchana, KGa-2 et SBld-1.

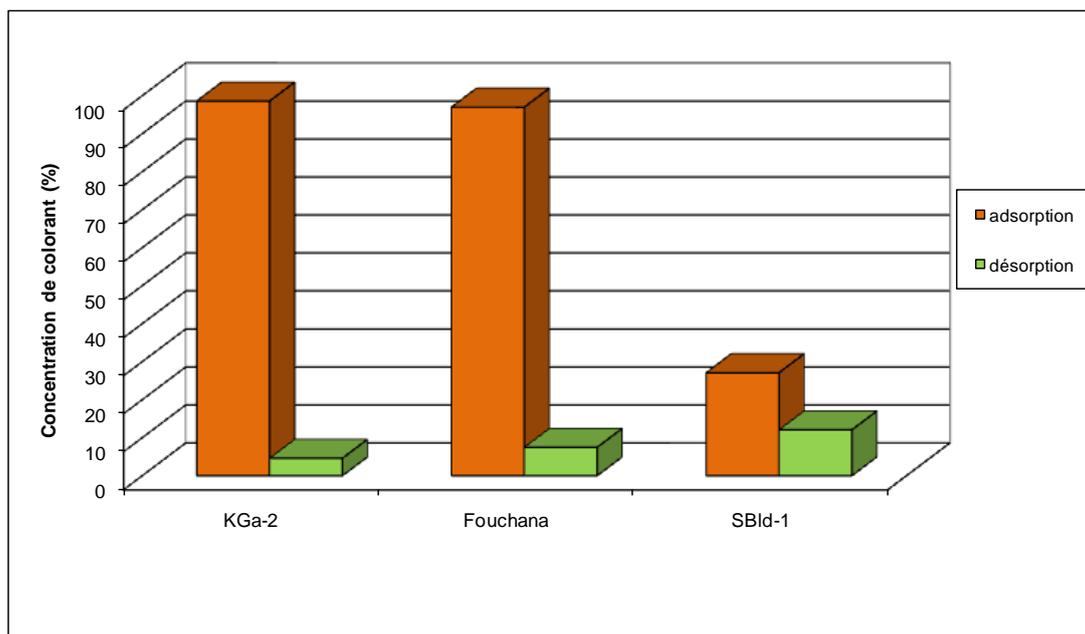


Figure. 68 : Concentration de colorant RR 120 adsorbé et désorbé par Fouchana, KGa-1 et SBld-1

Nous remarquons une très faible désorption dans le cas de la kaolinite (4 %), faible dans le cas de Fouchana (7 %) et plus importante dans le cas de SBld-1 (12 %). Par rapport à la concentration adsorbée, c'est KGa-2 et Fouchana qui retiennent le mieux le colorant. Ceci montre que les forces de liaison d'adsorption sont plus fortes chez la kaolinite que la smectite

qui par ailleurs a peu adsorbé. Dans le cas de Fouchana qui est un mélange de smectite, kaolinite et illite, la désorption pourrait être attribuée à l'argile de type smectite.

Malgré la désorption observée chez Fouchana nous pouvons considérer que ce matériau est un adsorbant efficace.

V- DISCUSSION ET PROCESSUS D'ADSORPTION

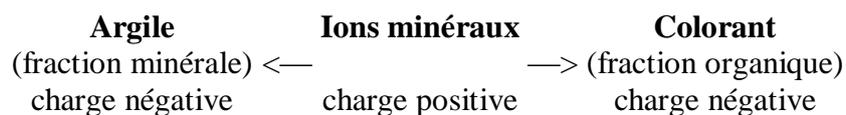
Les différentes analyses et observations permettent de trouver plusieurs points convergents.

L'analyse cinétique indique une adsorption de colorant par fixation rapide sur les sites les plus réactifs et plus lente sur les sites d'énergie faible ; ceci est en accord avec les données thermodynamiques qui montre que l'adsorption du colorant RR 120 est spontanée et exothermique à température ambiante et aux pH des suspensions. En revanche pour les colorants bleu et orange l'adsorption est moins spontanée à température ambiante. Il semblerait que la grande taille de ces molécules ne soit pas le facteur expliquant la différence d'adsorption mais peut-être la nature de la molécule et la présence de certains groupements fonctionnels.

Les observations en microscopie montrent une adsorption sous la forme d'un film peu épais entourant les agrégats mais ne masquant pas la porosité inter-agrégats chez la kaolinite; pour l'argile de Fouchana et SWy-1, l'enrobage est plus épais englobants plusieurs agrégats et masquant la porosité. Cet enrobage induit une augmentation de taille des agrégats qui est confirmé par une diminution de la surface spécifique après adsorption.

Les ions calcium et aluminium en sites échangeables ou en bordure de feuillets constituent des points d'ancrage de molécules organiques. Ce type de complexation est décrit dans les sols où les associations argilo-humiques sont assurées par des «ponts calciques » ou des ponts constitués d'hydroxydes de fer et l'alumine.

Nous pouvons schématiser ce processus de complexation qui serait analogue dans notre système argile-colorant de la façon suivante :



Les types de fixation par pont calcium et pont aluminium des sites de bordure sont très solides et assurent une forte résistance à la dispersion.

La capacité d'échange cationique augmente après association de l'argile et du colorant ; c'est encore un comportement analogue à ce qui est observé dans les complexes argilo-humiques et qui constitue une propriété majeure des sols ; ces complexes sont capables de fixer des cations (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , protons H^+) par leurs sites négatifs qui peuvent alors attirer des anions ou groupements anioniques. C'est ce type d'association par polyaddition de molécules organiques qui pourrait être privilégié dans le cas des smectites Swy-1 et en partie chez Fouchana où nous observons par microscopie électronique une pellicule compacte d'enrobage ; par contre chez SBld- 1 qui par ailleurs a montré de grandes capacités d'échange d' Al^{3+} l'enrobage compact n'est pas visible et le processus de polyaddition semble moins privilégié.

Il y a effets conjugués lorsque le pH de la suspension baisse, induisant une augmentation de la capacité d'adsorption. En particulier autour d'un pH de 4 les différentes mesures montrent que :

- le colorant se protone avec création de charges positives au niveau des groupements amine.
- les argiles étudiées se protonent sur les bords avec également création de charges positives.
- de plus si la force ionique augmente (dans ces conditions le pH reste acide autour de 4) il y a tendance à flocculer avec formation d'une porosité ouverte et une meilleure capture des molécules de colorant. Après adsorption nous constatons effectivement une diminution du potentiel zêta indiquant une coagulation des particules qui est encore accentuée avec ajout de sel.

Ainsi à pH acide, les molécules de colorants pourraient former plusieurs sortes de ponts particulièrement chez la kaolinite, avec un point d'accroche par les groupes SO_3^- sur les surfaces Al-OH plutôt chargées positivement, et un autre point d'accroche par un site positif de protonation d'une amine du colorant et la surface négative Si-O.

C'est ce qui explique l'influence déterminante de la surface spécifique et du pH dans l'efficacité d'adsorption du colorant RR 120 par la kaolinite et par Fouchana, comme le suggère l'analyse en composante principale.

Les différentes liaisons probablement multiples dans la porosité ouverte chez la kaolinite assurent une capture efficace et relativement forte des molécules ce qui expliquerait la faible désorption observée (Figure 69).

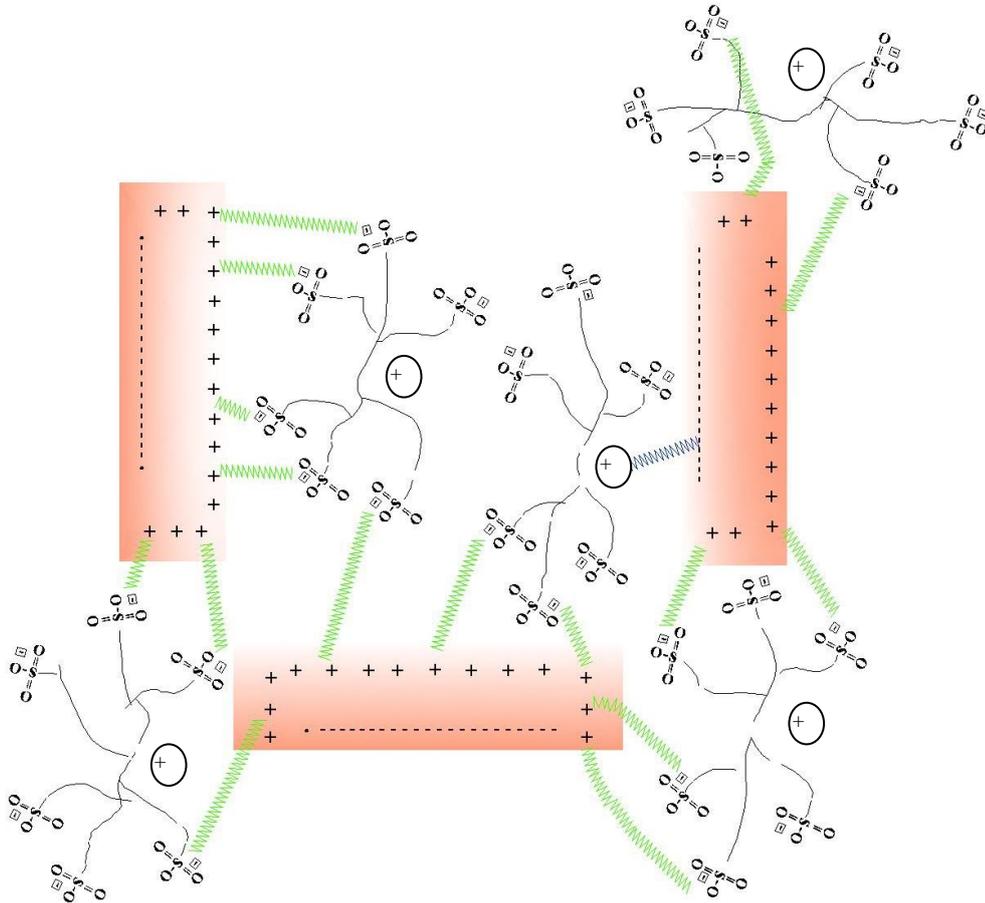


Figure. 69 : Liaisons probables dans la porosité ouverte chez la kaolinite

A partir des différentes expériences et mesures effectuées nous pouvons mettre en avant des processus d'adsorption possibles, mis en jeu dans le cas des différents types d'argile analogues de ceux présents dans Fouchana.

V-1- Smectite

En ce qui concerne la smectite, trois processus principaux pourraient être invoqués dans l'adsorption du colorant anionique.

1^{er} processus :

En bordure de feuillet au niveau des liaisons coupées (Al-OH de la couche octaédrique) il peut y avoir remplacement des groupes OH par les molécules anioniques. Notons que ces surfaces représentent un très faible pourcentage de la surface totale des feuillets.

2ème processus :

Des cations métalliques polyvalents (Al^{3+}) adsorbés de façon spécifique sur les sites de bordure de feuillet contribuent à la composante positive de la charge de surface. Ils forment des ponts entre les particules d'argile et les anions organiques, permettant l'adsorption par l'argile (Greenland, 1965 a et b).

3ème processus

Les cations polyvalents (Ca^{2+}) hydratés en position interfoliaire peuvent intervenir dans l'adsorption d'anions. En effet, ces ions Ca^{2+} ont un pouvoir de polarisation des molécules d'eau qui peuvent alors servir de sites d'adsorption pour les composés organiques. Ceci est moins vrai pour les ions de faible charge comme Na^+ (Boulet et al., 2006) (Figure 70).

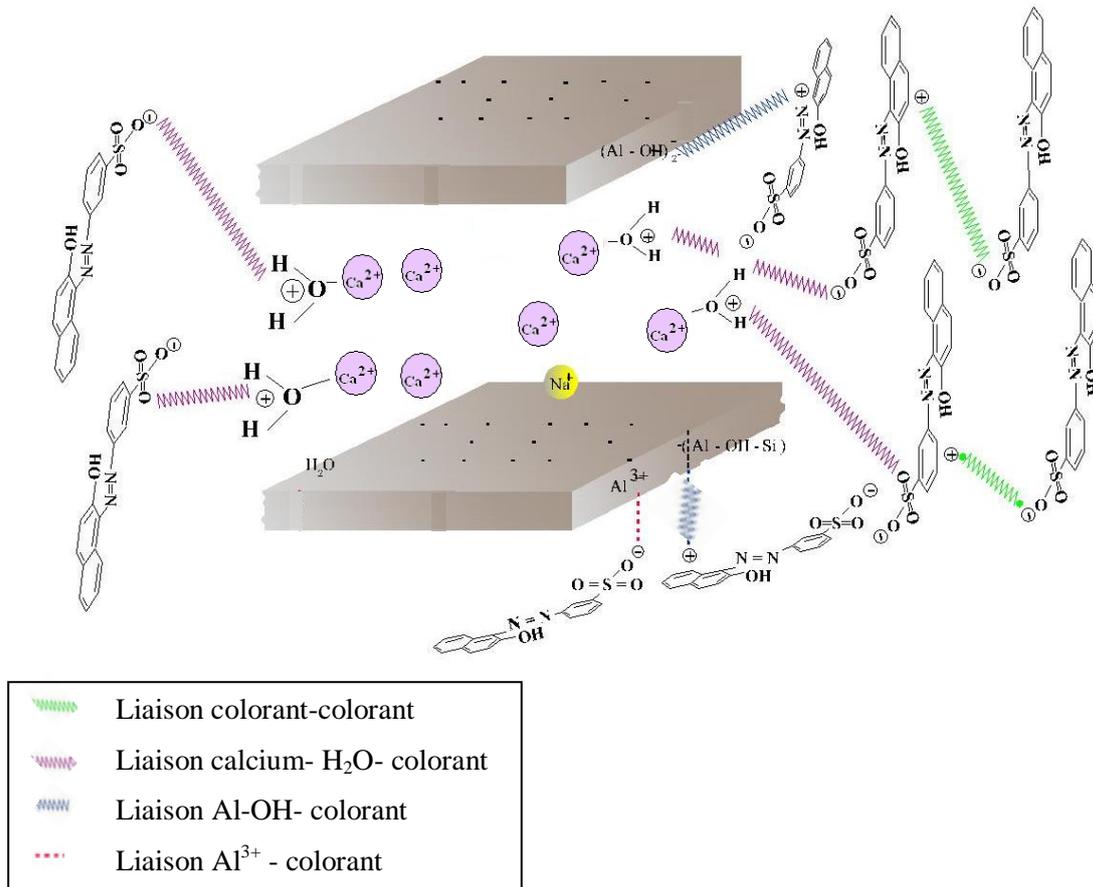


Figure. 70 : Schéma d'adsorption du colorant sur un feuillet de smectite

V-2- Kaolinite

La kaolinite est l'argile la plus efficace dans l'adsorption de colorant anionique ; trois processus principaux pourraient en être responsables.

1^{er} et 2^{ème} processus

De même que pour les smectites, des molécules anioniques pourraient être adsorbées au niveau des liaisons coupées en bordure de feuillet (Al-OH de la couche octaédrique) et des cations polyvalents métalliques adsorbés pourraient servir de pont entre l'argile et la molécule anionique.

3^{ème} processus :

Les kaolinites possèdent des surfaces acides au niveau des plans OH externes qui représentent 40% de la surface totale. A ce niveau il peut y avoir adsorption par la formation de liaisons hydrogène relativement fortes entre l'anion et les groupements acides de surface (Figure 71).

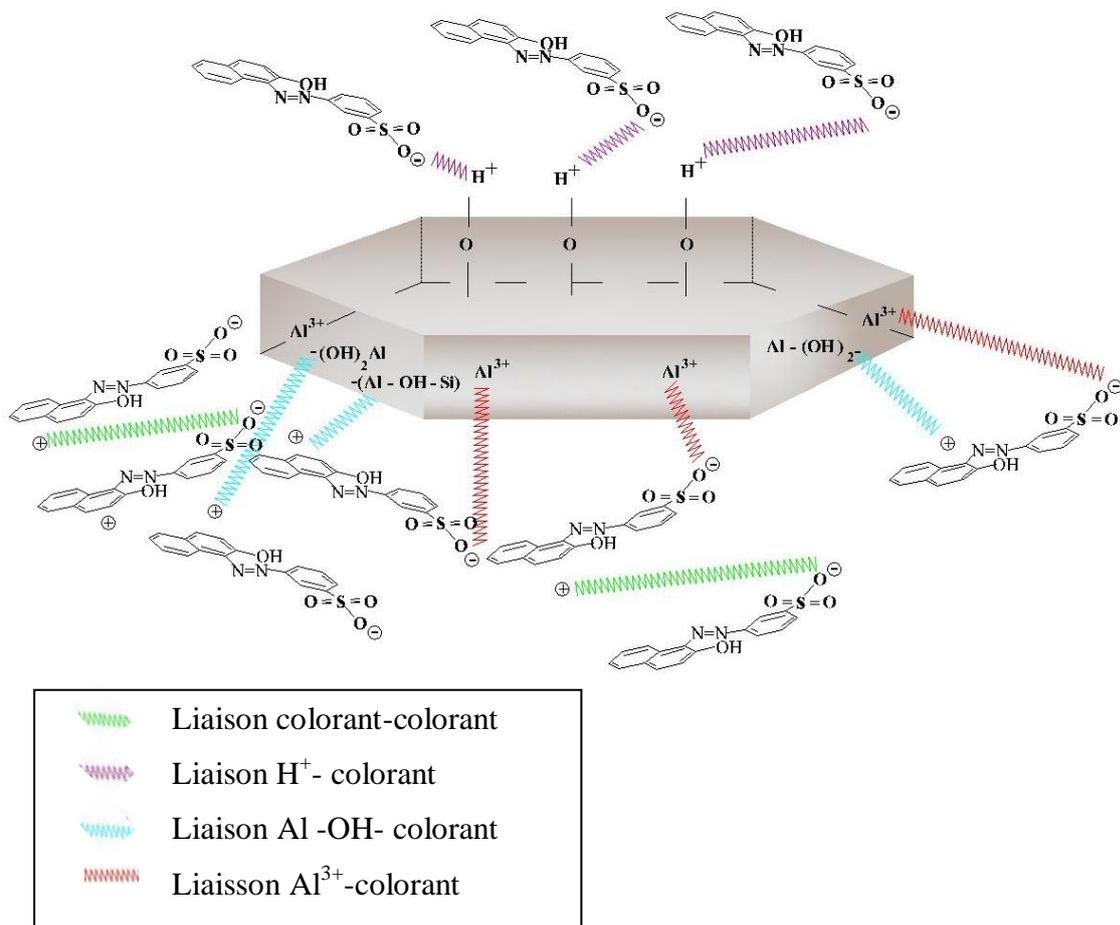


Figure. 71 : Schéma d'adsorption du colorant sur une particule de kaolinite

V-3- Illite

L'illite ne présente pas de surfaces interfoliaires accessibles à l'adsorption comme les smectites et pas de surface acide comme la kaolinite. Les seuls sites d'interaction possibles sont les bordures de feuillets et les liaisons coupées qui représentent un faible pourcentage de la surface totale des feuillets.

En conséquence les processus pouvant intervenir dans l'adsorption de molécules organiques sont les processus 1 et 2 décrits plus haut (Figure 72).

Après adsorption par un des processus décrits, les molécules organiques sont susceptibles de s'agréger par des interactions relativement fortes comme le décrit Yariv (2002).

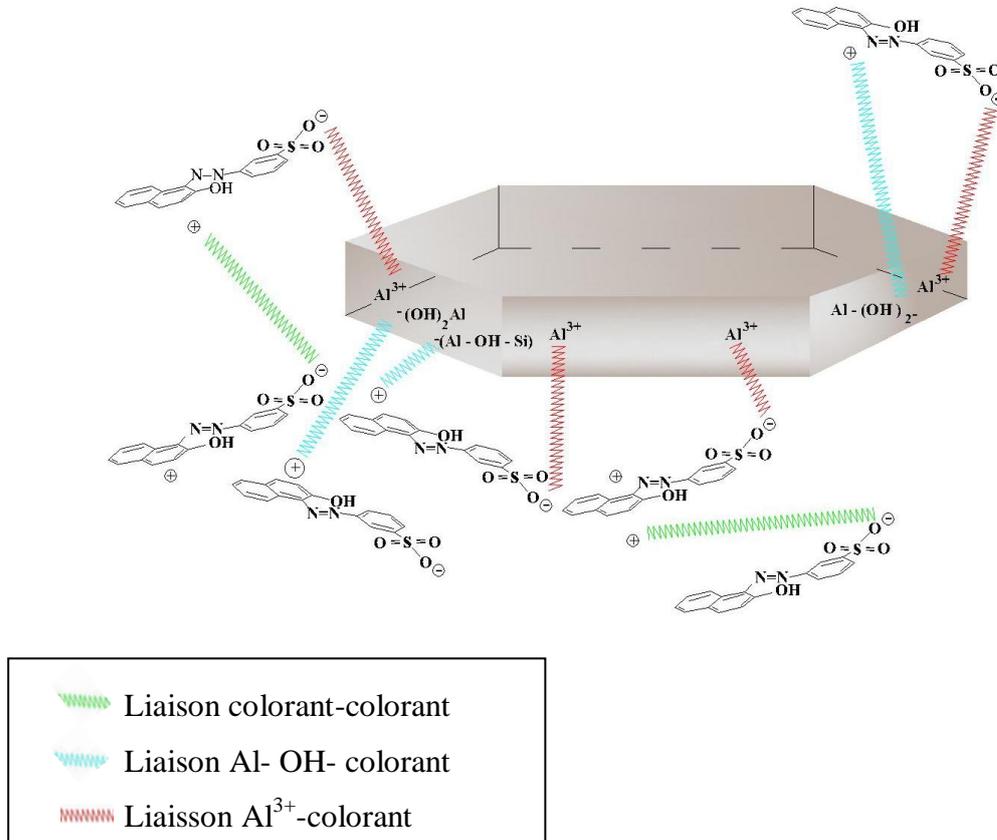


Figure. 72 : Schéma d'adsorption du colorant sur une particule d'Illite

CONCLUSION GENERALE

Cette présente étude avait pour objectif principal l'application des argiles naturelles dans l'adsorption de certains colorants anioniques susceptibles d'être présents dans les eaux teinturières. Elle nous a permis, d'une part, de dégager quelques conclusions quant à l'importance dans l'adsorption de colorant, de la nature des argiles adsorbantes, de l'influence des cations échangeables, du pH, de la force ionique et du rôle que jouent les charges de surface des différents matériaux utilisés; et d'autre part, on a pu mettre en évidence les processus probables d'adsorption des colorants anioniques sur les supports argileux. Nous avons montré en particulier qu'il était possible d'adsorber des colorants anioniques sur des argiles naturelles non traitées préalablement par calcination, acidification, ou fixation de molécules organiques, comme c'est le plus souvent décrit dans la littérature.

Plusieurs points importants sont à dégager, aussi bien du point de vue fondamental, que du point de vue appliqué.

Du point de vue fondamental :

L'étude de l'adsorption de trois colorants et du mélange des trois, nous a permis d'identifier des facteurs externes aux matériaux c'est-à-dire les conditions du milieu favorisant l'adsorption de colorant. Nous avons pu constater que l'élimination des colorants réactifs par l'argile de Fouchana est meilleure aux pH acides et avec une force ionique au moins de 0,1M pour l'électrolyte NaCl. Il existe une vitesse d'agitation optimale (450 rpm), ainsi qu'une valeur de température optimale égale à 20 °C. Dans ces conditions les cinétiques d'adsorption des colorants sur l'argile sont de même ordre (pseudo second ordre) et les modèles d'adsorption de Langmuir simple et de Freundlich décrivent bien l'adsorption des trois colorants et du mélange.

L'étude plus approfondie de l'adsorption du colorant présentant le plus d'affinité au matériau adsorbant (le colorant rouge RR 120), nous a permis d'identifier les facteurs propres aux matériaux (argiles d'une part, et colorant RR 120 d'autre part) qui influencent l'adsorption. Nous avons ainsi étudié différentes caractéristiques physico-chimiques des argiles, comme la surface spécifique, la nature du cation échangeable, la répartition des charges dans le feuillet, la variation et la nature des charges de surface en fonction du pH, et le point de charge nulle.

Afin de distinguer le rôle des différents types d'argile présents dans l'argile de Fouchana, à savoir une kaolinite (argile TO alumineuse), une smectite gonflante alumineuse TOT et une illite (argile TOT non gonflante) nous avons également étudié des argiles standards analogues (SWy-1, KGa-2, IMt-2, SBld-1).

Nous avons par ailleurs analysé par spectrométrie de masse et titré le colorant Reactive Red 120 afin d'une part, de vérifier la pureté du matériau et d'autre part, de déterminer les pKa et la répartition des charges des molécules en fonction du pH.

Les expériences d'adsorption du colorant rouge par différents supports argileux nous ont permis de tirer plusieurs constatations concernant le processus d'adsorption des colorants anioniques. En fait, c'est la kaolinite (argile TO non gonflante) qui présente la meilleure capacité de rétention de colorant par rapport à la smectite SWy-1 (TOT gonflante) et à l'illite IMt-2 (TOT) non gonflante. Les phénomènes d'échange entre les feuillets ne sont que très peu impliqués dans la rétention des molécules de colorant anionique.

Bien que faiblement efficaces dans l'adsorption de colorant, les smectites ont un comportement significativement variable en fonction du cation compensateur. Ce sont les argiles échangées en Na^+ et Li^+ qui présentent le taux d'adsorption le plus important par rapport aux autres argiles homoioniques. Cette amélioration de l'adsorption est à mettre en relation avec la capacité d'hydratation de ces ions et d'écartement des espaces interfeuillets des cristaux au point de permettre leur délamination, et une diminution du volume des particules, donc une augmentation de la surface spécifique et de sites d'adsorption.

L'étude des paramètres thermodynamiques d'adsorption montre que le processus de sorption est exothermique, donc peu favorisé par une augmentation de température. Par ailleurs, le processus est spontané pour le colorant rouge RR 120 adsorbé sur la kaolinite et sur l'argile de Fouchana riche en kaolinite, mais beaucoup moins dans le cas de SWy-1 et IMt-2 ou pour un autre colorant réactif. Les valeurs des paramètres indiquent une adsorption de type physique mais pour laquelle la taille des molécules de colorant et la nature des groupes fonctionnels jouent un rôle non négligeable.

Dans les conditions de pH acide il y a un effet de synergie par les modifications des propriétés acido-basiques des argiles et du colorant, induisant une augmentation de la capacité d'adsorption. En particulier autour d'un pH de 4 des charges positives se créent par protonation d'un groupement amine du colorant et sur les sites de bord des argiles. Ces modifications de charges de surface créent des sites d'adsorption supplémentaires.

Un autre effet de synergie peut s'ajouter lorsque la force ionique augmente avec agrégation des particules, formation d'une porosité ouverte et ainsi une meilleure capture des molécules.

Les processus d'adsorption mis en jeu lors de l'adsorption du colorant anionique CI « Reactive Red 120 » sur l'argile de Fouchana peuvent être multiples mais surtout dépendent de la nature et de la structure de l'argile et de ses propriétés de surface, principalement le point de charge nulle, et la surface spécifique. Ces processus sont pour certains, communs aux trois types d'argile présents dans l'argile de Fouchana et pour d'autres, particuliers au type d'argile et à leur structure. Nous pouvons citer :

- l'adsorption sur les sites de bordure où les liaisons brisées permettent le remplacement d'hydroxyles par des molécules anioniques.
- l'adsorption d'anions via des complexes métalliques d'aluminium ou de fer adsorbés eux mêmes en bordure de feuillet.
- l'adsorption des anions par la formation de liaisons hydrogène avec la surface basale acide chez la kaolinite.
- l'adsorption via le cation interfoliaire Ca^{2+} et les molécules d'eau polarisées qui l'entourent, et qui attirent les anions par leur pôle positif dans le cas des smectites.

Les surfaces actives d'adsorption sont beaucoup plus importantes dans le cas de la kaolinite que pour la smectite et l'illite, ce qui contribue à sa meilleure efficacité. L'augmentation de l'acidité du milieu ne suffit pas à améliorer la capacité d'adsorption de la smectite et de l'illite pour l'amener au niveau de celui de la kaolinite.

En conclusion, c'est la kaolinite dans l'argile de Fouchana qui est responsable de l'adsorption efficace de colorants anioniques alors que la smectite et l'illite n'ont qu'un rôle mineur. Des conditions de pH faiblement acides et de force ionique moyenne sont favorables à une adsorption efficace sur l'argile naturelle de Fouchana.

Du point de vue appliqué

Les expériences d'adsorption du colorant rouge RR 120 sur les différentes argiles, ont été faites dans des conditions de pH acide (autour de 3) à pH basique (autour de 9), à des forces ioniques variables et des températures de 20°C à 50°C.

Dans ces intervalles de conditions, nous avons constaté une bonne adsorption, améliorée en pH acide, force ionique élevée, et température ambiante. Par ailleurs la désorption est faible, signe de liaisons assez fortes non brisées lors de la remise en solution.

L'expérience d'adsorption d'un effluent de teinturerie (contenant trois colorants réactifs) par l'argile de Fouchana a montré sa remarquable efficacité de décoloration dans des conditions

de pH basique (autour de 10), température ambiante, salinité élevée et présence de surfactants divers.

L'efficacité d'adsorption des colorants de l'effluent malgré un pH basique élevé, est en fait probablement liée à la modification des surfaces des argiles, et peut-être aussi des colorants, par les surfactants utilisés par l'industriel pour la coloration des tissus. L'effet de ces surfactants serait d'augmenter la densité des sites positifs d'adsorption des argiles, ou de rendre les colorants cationiques. Ceci est encore à mettre en évidence.

Tous ces éléments démontrent l'excellente capacité de décoloration de l'argile naturelle (non traitée) de Fouchana dans des conditions très différentes.

L'applicabilité de la décoloration par de l'argile naturelle, à un niveau industriel, va dépendre du matériau choisi. Le choix de l'argile naturelle étudiée ici, en l'occurrence l'argile de Fouchana, a été dicté par sa proximité par rapport à l'industrie, car un process dans un cadre durable doit intégrer les aspects économiques aussi bien environnementaux que sociétaux. Cependant cette étude a montré que la proportion de kaolinite est un facteur important dont il faut tenir compte dans le choix du matériau.

Par ailleurs d'autres paramètres sont à considérer. En effet, les effluents teinturiers peuvent présenter des pH très variables de basiques à acides, et ils contiennent des surfactants. Il est donc indispensable d'étudier l'effet des surfactants sur les propriétés d'adsorption.

Un plan d'expériences doit être mené afin de déterminer avec un minimum d'essais et un maximum de précision, l'influence respective des différents paramètres (Montgomery, 1976).

Les perspectives à long terme sont d'une part, la mise au point du procédé et l'optimisation des performances de décoloration par des tests en colonne de percolation, et d'autre part la valorisation des boues argileuses par exemple dans la briqueterie, et la valorisation des eaux traitées dans l'irrigation.

BIBLIOGRAPHIES

A

- ADAMSON, A. W.** Physical Chemistry of Surfaces, 2nd ed.; Interscience: New York, 1960.
- AFNOR.** La qualité de l'eau, analyses organoleptiques, mesures physico-chimiques. Tome 2. Edition AFNOR, 1999, Paris 565p.
- AFNOR.** La qualité des sols, terminologie, échantillonnage, contrôle et qualité. Tome 1. Edition AFNOR, 1996, Paris pp. 299-310.
- AKAR S.T. ET UYSAL R.** Untreated clay with high adsorption capacity for effective removal of C.I. Acid Red 88 from aqueous solutions: Batch and dynamic flow mode studies. Chemical Engineering Journal 162. 2010. pp.591–598.
- ALBARIJI S., ALAMINE M., KABLI H., LACHERAI A., EL BOURINE A.** Traitement et valorisation des sous-produits du bois, application à l'élimination des colorants industriels, C. R. chimie, Vol.9, n°.2, 2006, pp.1314-1321.
- ALLEN S.J., MCKAY G. KHANDER K. Y. H.** Equilibrium adsorption for basic dyes into lignite. J.Chemical Technology and Biotechnol., Vol 45. 1989. pp 291-302.
- ALVAREZ-PUEBLA R.A., DOS SANTOS JR. D.S., BLANCO C., ECHEVERRIA J.C. ET GARRIDO J.J.** Particle and surface characterization of a natural illite and study of its copper retention, Journal of Colloid and Interface Science. 2005. vol. 285, pp. 41-49.
- ALVAREZ-SILVA M., MIRNEZAMI M., URIBE-SALAS A., FINCH J. A.** The point of zero charge of phyllosilicate minerals using the Mular–Roberts titration technique. Minerals Engineering 23. 2010. pp. 383–389.
- APPEL C., MA L.Q, RHUE R. D., KENNELLEY E.** Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. Geoderma 113 (2003) 77– 93
- ARSLAN I. AKMEHMET BALCIOGLU I.** Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study. Dyes and Pigments 43 .1999. pp. 95-108.

AVENA M.J. et **DE PAULI C.P.** Proton adsorption and electrokinetics of an Argentinean montmorillonite. *J. Colloid Interf. Sci.*, 1998, 202: pp.195-204.

AVENA M.J., MARISCAL M.M., DE PAULI C.P. proton binding at clay surfaces in water, *Applied Clay Science*, 24, 2003, pp.3-9.

AYARI F., SRASRA E., TRABELSI-AYADI M. Retention of organic molecule "quinalizarin" by bentonitic clay saturated with different cations. *Desalination* 206, 2007, pp.499–506.

5

BANTON ET BANGOY, 1997. Hydrogéologie ; Multi-science environnementale des eaux souterraines. Ed. Presses université québec, 460p.

BENGUELLA B. ET YACOUTA-NOUR A. Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin *C. R. Chimie* 12 .2009.pp. 762-71.

BERGER J. (2007) : Hydratation des argiles gonflantes et influence des bactéries : étude expérimentale de réaction in situ. Thèse Université de Strasbourg, 200 p.

BERNARD M, BUSNOT F. Usuel de chimie générale et minérale, nouvelle édition revue et actualisée. Dunod, Paris, 1996, pp. 19 et 104.

BLEAM W.F. The nature of cation-substitution sites in phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals*, Vo. 38, No. 5, 1990pp.527-536,

BORGNINO L., GARCIA M. G., DEL HIDALGO M. V., AVENA M., DE PAULI C. P., BLESMA M. A., DEPETRIS P. J. Modeling the Acid–Base Surface Properties of Aquatic Sediments *Aquat Geochem*, 16. 2010. pp.279–291.

BOULET P., GREENWELL H.C., S. STACKHOUSE, COVENEY P.V. Recent advances in understanding the structure and reactivity of clays using electronic structure calculations. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 762 (2006) 33–48

BOURAS, O., KHALAF H., BERREZEG A. ET GHRIBI D. Synthèse, caractérisation et application d'une montmorillonite pontée à base de polycations de titane et tensioactif, *J. Alg. Chem. Soc. (JSAC)*, 8, 1998, pp.57-66.

BRAD P. V., CYGAN R. T, et NAGY K. L. Molecular Controls on Kaolinite Surface Charge *Journal of Colloid and Interface Science* 183. 1996. pp.356 –364.

BRADBURY M.H. et **BAEYENS B.** A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite. Part II: modeling. *J. Contam. Hydro* 1997, 27, pp.223-248.

BRADBURY M.H. et **BAEYENS B.** Modelling the sorption of Zn and Ni on Camontmorillonite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, vol. 63, N° 3/4, pp. 325-336.

BRADBURY M.H. et **BAEYENS B.**, Sorption of Eu on Na- and Ca-montmorillonites: experimental investigations and modelling with cation exchange and surface complexation; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, vol. 66, N° 13, pp.2325-2334.

BRINDLEY G.W. Discussion and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates. *Clay and Clay Minerals*, 1966, 14, pp.27-34.

BRINDLEY G.W. et **MAC EWAN DMC.** structural aspects of the mineralogy of clay brit. *Ceram. Soc. Symp*, 1953, 15 p.

BRINDLEY G.W. et **NAKAHIRA M.** The kaolinite-mullite reaction series I: A survey of outstanding problems, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1959, 42, pp.311-314

BRINDLEY, G. W. and G. BROWN (1980) Crystal structures of Clay Minerals and Their Identification. Mineralogical Society Monograph NO. 5. Mineralogical Society, London

BROWN et **DE VITO.** The microbiological decolorization of an industrial effluent containing a diazo-linked chromophore , *water Research*, 1993, 29, pp.1807-1809.

BROWN G.W, BRINDLEY G.W. X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. In : *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification.* Mineralogical Soc. London, 1980, pp.305-359.

BRUNAUER S., EMMETT P. H. AND TELLER E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 309.

⌘

CAILLERE S, HENIN S. et RAUTUREAU M. *Minéralogie des argiles : Tome I. et II.* Paris, 1982.

CALVET R., *Le sol propriétés et fonction -tome 1: Constitution, Structure Phénomènes aux interfaces,* Edition France Agricole, (2003).

CHAKRAVORTI R.,: Pore and Solid Diffusion Models for Fixed Bed Adsorbers. *Amer. Inst. Chem. Engng. Jour.* 1974; 20: 228-238.

CARTY W.M. The colloidal nature of kaolinite, American Ceramic Society Bulletin, 2000, vol. 77, pp. 72-76.

CATALETTE H. Sorption de cations d'intérêt nucléaire à la surface de produits de corrosion, Thèse Université Paris XI, 2004. 198p

CAUSSERAND C, JOVER K, AIMAR P, MEIRELES M. Modification of clay cake permeability by adsorption of protein. Journal of Membrane Science, 1997, vol.137, pp.31-44.

CELSO G. VELHO J. et RAMIREZ C. Minerais industriais. Geologia, propriedades, tratamentos, aplicações, especificações, produções e mercados. Ed. Univ. De Aveiro, 1998, 591p.

CHAMLEY H. (1989). - Clay Sedimentology, Springer- Verlag, Berlin, 623 p.

CHITOUR S.E. Physico chimie des surfaces. Ed. OPU, 1992.

CHOROVER J. and SPOSITO G. Surface charge characteristics of kaolinitic tropical soils. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 59, No. 5. 1995. pp. 875-884.

CIONE A. P. P., SCHMITT C. C., NEUMANN M.G., GESSNER F. The Effect of Added Salt on the Aggregation of Clay Particles. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 226, pp.205–209.

CLIFFORD W., Acid Base Chemistry, Macmillan, 1986

COUDERC G. Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux. Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, 2002.

CRITTENDEN J.C.AND.WEBER W.J. A Predictive Model for Design of Fixed-Bed Adsorbers: Journal of Environmental Engineering, V. 104, 1978, pp. 185-197.

CROSSLEY A., SOFIELD C. J, GOFF J. P., LAKE A. C. I., HUTCHINGS M. T, MENELLE A. A study comparing measurements of roughness of silicon and SiO₂ surfaces and interfaces using scanning probe microscopy and neutron reflectivity. Journal of Non-Crystalline Solids 187 .1995. pp. 221-226.

CZÍMEROVÁ A., BUJDÁK J., DOHRMANN R. Traditional and novel methods for estimating the layer charge of smectites. Applied Clay Science 34 .2006. pp.2–13.

CZÍMEROVÁ A., JANKOVIČ L., BUJDÁK J. Effect of the exchangeable cations on the spectral properties of methylene blue in clay dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science* 274 (2004) 126–132.

Đ

DANILATOS G.D. Foundations of environmental scanning electron microscopy. *Advances in electronics and electron physics*, 1978, vol.71 pp.102–250.

DAVIS J. A. et KENT D. B. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. In *Mineral-water interface geochemistry* (ed. M. F. Hochella Jr. et A. F. White), Mineral. Soc. America. 1990, pp. 177-260.

DEJOU, J. La surface spécifique des argiles, sa mesure, relation avec la CEC et son importance agronomique. In : *La capacité d'échange cationique et la fertilisation des sols*. Amyet Y. ed. 1987, pp.72-83

DERJAGUIN B.W. et LANDAU L. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes, *Acta Physiochim. URSS*, 1941, vol.14, pp. 633-662.

DOGAN A.U., DOGAN M., ONAL M., SARIKAYA Y., ABURUB A. AND WURSTER D.E. Baseline studies of the clay minerals society source clays: specific surface area by the Brunauer Emmett Teller (bet) method. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 54; no. 1; 2006, pp.62-66.

DOGAN M., DOGAN A. U., YESILYURT F.I., DOGAN A., BUCKNER I. AND WURSTER D. E. Baseline studies of the clay minerals society special clays: specific surface area by the Brunauer Emmett Teller (bet) method. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 55; no. 5; 2007, pp.534-541.

DOGAN M., KARAOGLU M. H., ALKAN M. Adsorption kinetics of maxilon yellow 4GL and maxilon red GRL dyes on kaolinite. *Journal of Hazardous Materials* 165. 2009. pp. 1142–1151.

DUCHAUFFOUR, P. L'évolution des sols. Essai sur la dynamique des profils. 4ème édition, 324 (1995), Masson, Paris.

DZOMBAK ET MOREL. Surface complexation modeling: Hydrous ferric Oxide. Wiley. 1990.

£

EDELIN F. L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux Ed. Cebedoc Sprl, Liège, 1998.

EREN E. et **AFSIN B.** Effect of cation exchanged bentonites (CEBs) on the aggregation of a cresol based dye, *Dyes and Pigments* 72 .2007. pp. 228-232.

ERRAIS E., DUPLAY J., DARRAGI F I. M'RABET, A. AUBERT, F. HUBER, G. MORVAN Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters *Desalination* xxx (2011) xxx–xxx sous presse

ERRAIS E., DUPLAY J., DARRAGI F. Textile dye removal by natural clay – the case study of Fouchana Tunisian clay. *Environmental Technology*, 2010, Vol. 31, Issue 4 , pp. 373 - 380.

ESLINGER et **PEAVER.** Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA, 1988.

ƒ

FANG L., CAI P., LI P., WU H., LIANG W., RONG X., CHEN W., HUANG Q. Microcalorimetric and Potentiometric Titration Studies on the Adsorption of Copper by *P. putida* and *B. thuringiensis* and Their Composites with Minerals. *Journal of Hazardous Materials (sous presse)* doi:10.1016/j.jhazmat.2010.05.118

FAUST S. et **ALY O.** Adsorption processes for water treatment. Butter worth Publishers 1987.

FERRIS A.P. et **JEPSON W.B.** The exchange capacities of kaolinite and the preparation of homoionic clay, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1975, vol. 51, pp.245-259.

FOUSSEREAU J. Contact dermatitis to basics RED 46. *Contact Dermatitis*, 1986, 22: pp.68-70.

FRITZ w. et **SCHUNDLER EU,** Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon—II: Adsorption kinetics in batch reactors *Chem. Eng Sci.*, 1981, pp.721-736.

ƒ

GAILHANOU H. (2005). Détermination expérimentale des propriétés thermodynamiques et étude des nanostructures de minéraux argileux. Thèse Aix Marseille 280p.

GREENE-KELLY, R. (1955) Dehydration of montmorillonite minerals: *Mineral. Mag.* 30, pp. 604-615.

GREENLAND D.J. (1965a). Interactions between clays and organic compounds in soils. Part I. Mechanisms of interaction between clays and defined compounds. *Soil Fert.*, 28, p. 415-425.

GREENLAND D.J. (1965b). Interactions between clays and organic compounds in soils. Part II. Adsorption of soil organic compounds and its effects on soil properties. *Soil Fert.*, 28, pp. 521-532.

GRIM R.E. Clay mineralogy. MacGraw-Hill, N.Y., 1953, 384 p.

GUILLAUME D., NEAMAN A., CATHELINÉAU M., MOSSER-RUCK R., PEIFFERT C., ABDELMOULA M., DUBESSY J., VILLIERAS F. ET MICHAU N. Experimental study of the transformation of smectite at 80 and 300°C in the presence of Fe oxides. *Clay Minerals*, 39. 2004. pp 17-34

GUINIER A. (1964) Théorie et technique de la radio- cristallographie. Dunod, Paris, 740p.

GÜNGÖR N, DILMAC S., 1996. Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry. Difference in the influence of Na and Ca ions on the zeta potentials of Anatolian bentonitic clays, Vol. 26, pp. 93-101.

GUPTA V.K., MOHAN D., SAINI V.K. Studies on the interaction of some azo dyes (naphthol red-J and direct orange) with nontronite mineral, *J. Colloid Interface Sci.* 298 .2006. pp. 79-86

GUPTA, S., BHATTACHARYA, P. K., PAMULAPATI, J., MOUROU, G. Optical properties of high quality InGaAs/InAlAs multiple quantum wells. *Journal of Applied Physics* 69(5): 1991. pp.3219-3225.

GÜRSES A., KARACA S., DOAR Ç, BAYRAK R., AÇIKYILDIZ M. et YALÇIN M. Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption, *J. Colloid Interf. Sci.* 269, 2004, pp.310-314.



HASLEY, the role of surface heterogeneity. *Advan. Catalysis*, 4, 1952, pp.259-269

HASNAIN ISA M., LEE SIEWLANG, FARIDHA. A.H. ASAARI, HAMIDI. A. AZIZ, N. AZAM RAMLI, JAYA PAUL A. DHAS. Low cost removal of disperse dyes from aqueous solutions using palm ash, *Dyes and pigments*, 2007, vol. 74, n°.2, Paris, pp. 446-453.

HETZEL F, DONER HE. Some colloidal properties of beidellite: Comparison with low and high charge montmorillonites. *Clays and Clay Minerals*, 1993, 41: pp.453–460.

HO Y.S. et MC KAY G., The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat *Water Research* 34 (3). 2000. Pp.735-742.

HO Y.S. et MCKAY G. Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chem. Eng. J.* 70 (2), 1998, pp.115–124.

HOLTZAPFEL L. Les minéraux argileux. Préparation, analyse diffractométrique et détermination. *Soc. Géol. Nord*, 1985, 12p.

HORIKAWA Y, MURRAY R.S, QUIRK J.P. The effect of electrolyte concentration on the zeta potentials of homoionic montmorillonite and illite. *Colloids and Surfaces*, 1988, vol. 32, pp. 181-195.

HUERTAS F.J., CHOU L. et WOLLAST R. Mechanism of kaolinite dissolution at room importance agronomique. In : *La capacité d'échange cationique et la fertilisation des Inc.* New York, 1998, 437p.

J

INRS. Colorants réactifs dans le secteur de l'ennoblissement textile : pathologie allergique liées à leur utilisation, Document pour le médecin de travail, N°85, 1er trimestre, 2001.

INRS. Dermatoses professionnelles aux colorants, Document pour le médecin de travail, N°100, 4ème trimestre, 2004.

L

JENSEN W. B., *The Lewis Acid-Base Concepts, an Overview*, J. Wiley & Sons, New York, 1980.

JHIMLI P., NAIK D.B., SABHARWAL S. High energy induced decoloration and mineralization of Reactive Red 120 dye in aqueous solution: A steady state and pulse radiolysis study. *Radiation Physics and Chemistry* 79. 2010. pp.770–776.

JOLIVET J.P. Condensation des cations en solution aqueuse-Chimie de surface des oxydes, dans *De la solution à l'oxyde*, *Savoirs actuels*, InterEditions / CNRS Editions 1994, pp. 15-16, Paris.

JOUENNE C.A. *Traité de céramiques et matériaux minéraux*, Editions Septima, Paris, 1990, pp. 219 et 507.

K

KACHA S., OUALI M.S. et ELMALAH S. Elimination des colorants des eaux résiduaires del'industrie textile par la bentonite et des sels d'aluminium. Rev. Sci. Eau, Vol. 2, 1997, pp. 233-248.

KAHN A.J. The flocculation of sodium montmorillonite by electrolytes. Journal of Colloid Science, 1958, vol.13, pp. 51-60.

KALLAY N., et ZALAC S. Charged Surfaces and Interfacial Ions J. Colloid Interface Sci. 2000, 230, pp. 1-11.

KANNAN N. et SUNDARAM M. M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study Dyes and Pigments 51 .2001. pp. 25–40

KHAN S.A., REHMAN R., KHAN M.A. Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite. *Waste Manage*, 1995, 15, pp.271-282.

KAYSER H. (1881): Wiederman's Annalen der Physik und Chemie 12, 526

KONAN K. L., 2006: Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium. Université de Limoges.144p.

KOPRIVANAC N., BOSANAC G., GRABARIC Z. et PAPIĆ S. Treatment of wastewater from dye industry. Environ.Technol. 1993, 14: pp.385-390.

KOSMULSKI M. Surface Charging and Points of Zero Charge. Vol 145 de Surfactant science series. CRC Press, 2009 , 1064 p.

KOSMULSKI M., GUSTAFSSON J., ROSENHOLM J. B., Correlation between the Zeta Potential and Rheological Properties of Anatase Dispersions J. Colloid Interface Sci.209, 1999. pp. 200-206

KRAEPIEL A.M.L., KELLER K. ET MOREL F.M.M., A model for metal adsorption on montmorillonite, Journal of Colloid and Interface Science, 1999, vol. 210, pp. 43-54.

KWOLEK T., HODOROWICZ M., STADNICKA K. ET CZAPKIEWICZ J. Adsorption isotherms of homologous alkyldimethylzylammonium bromides on sodiummontmorillonite. J. Coll. Interf. Sci. 2003, 264, pp.14-19.

L

LAERA G., JIN B., ZHU H., LOPEZ A. Photocatalytic activity of TiO₂ nanofibers in simulated and real municipal effluents. *Catalysis Today* (2010) (sous presse).

LAGALY G., ZIESMER S. Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. *Advances in Colloid and Interface Science* 100 –102 .2003. pp. 105–128.

LAILER K.J. et **MEISER J.M.** *Physical Chemistry*, Houghton Mifflin, New York, 1999, 852 p.

LAING D.K., DUDLEY R.J., HARTSHORNE A.W., HOME J.M., RICKARD R.A., BENNETT D.C. The extraction and classification of dyes from cotton and viscose fibres. *Forensic Science International*, 50, Issue 1. 1991, pp. 23-35.

LANGMUIR D. *Aqueous environmental geochemistry*. Prentice-Hall. 1997, 600 p.

LAPPARENT J., Formules structurales et classification des argiles. *Zeitschr. Krist.*, 98, 1937, pp 233-258

LI Y., GAO B., WU T., WANG B., LI X. Adsorption properties of aluminum magnesium mixed hydroxide for the model anionic dye Reactive Brilliant Red K-2BP. *Journal of Hazardous Materials* 164 .2009. pp.1098–1104

LIAN L., GUO L., GUO C. Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite. *Journal of Hazardous Materials* 161 .2009. pp.126–131.

LIM, C.H.; JACKSON, M.L. Expandable phyllosilicate reactions with lithium on heating. *Clays and Clay Minerals* 34 :1986. pp.346-352.

LIMOUSIN G, GAUDET J.P, CHARLET L, SZENKNET S, BARTHÈSE V. et **KRIMISSA M.** Sorption isotherms : a review on physical bases, modelling and measurement, *Applied Geochemistry*, vol. 22, 2007, pp.294-275.

LIU W, SUN Z, FORSLING W, DU Q, TANG H. A Comparative Study of Surface Acid–Base Characteristics of Natural Illites from Different Origins *J. Colloid Interface Sci.*219, 1999 pp. 48-61.

LIZASO M.T., MONEO I., GARCIA B.E., ACERO S., QUIRE S. et **TABAR A.I.** Identification of allergens involved in occupational asthma due to carmine dye. *Ann. Allergy Asthma Immunol*; 2000, 84: pp.549-552.

LYKLEMA J. *Academie Press London*, Th. F Tardos, 1987, chap.3 pp. 64-90.

M

MADSEN F.T. Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal. *Clay Minerals*, 33, 1998. pp.109-129.

MASSCHELEIN W.J. Processus unitaires du traitement de l'eau potable. Ed. CEBEDOC Sprl, Liège, 1996. (nb de pages)

MCKAY, G.,HO.Y.S. Pseudo second-order model for sorption process. *Process. Biochem.*, 1999. 34, pp. 45 1-465.

MCKENZIE R.C. The classification of soil silicates and oxydes. In : *Soil components vol. 2 ; Inorganic components*. Giesecking J. E. eds. Spring-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, 1975, pp.1-25

MÉRING J. et OBERLIN. The smectites. *Electron optical investigation of Clays*. Mineralogical Society, London, 1971, pp.135-145.

MÉRING J. On the hydratation of montmorillonite. *Faraday Soc.* 42B, 1946, pp.205-219.

MIETTA F., CHASSAGNE C., WINTERWERP J.J. Shear-induced flocculation of a suspension of kaolinite as function of ph and salt concentration. *Journal of Colloid and Interface Science* 336. 2009. pp.134–141.

MILLOT G., 1964 - *Géologie des argiles*. Masson édit., paris, paris, 499 p.

MONTES-HERNANDEZ G. Etude expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des argiles par microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM) et l'analyse digitale d'images. Th Univ Louis Pasteur, 2002, 162p.

MONTGOMERY, D.C., "Design and Analysis of Experiment", 2nd Edition, pp 446 – 470 (1976), John Wiley & Sons, Inc., United States of America.

MOORE D.M. et REYNOLDS J R.C.(Editors). *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, Oxford Univ. Press, 1989, 322 p.

MURALI et AYLMOORE. Competitive adsorption during solute transport in soil: 2. Simulation of competitive region, India. *Soil Sci*, 1983, 135 (4), pp.203-213.

N

NAIB N. Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, 2006.

NAMANE A., MEKARZIA A., BENRACHEDI K., BELHANECHÉ-BENSEMRA N., HELLAL A. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with ZnCl₂ and H₃PO₄ Journal of Hazardous Materials B119. 2005. pp.189–194

NEUMANN M. G., GESSNER F., SCHMITT C.C., SARTORI R. Influence of the Layer Charge and Clay Particle Size on the Interactions between the Cationic Dye Methylene Blue and clays in an Aqueous Suspension. Journal of Colloid and Interface Science, 255, 2002, pp.254–259.

NGUETNKAM J.P., KAMGA R., VILLIÉRAS F., EKODECK G.E., RAZAFITIANAMAHARAVO A., YVON J. Assessment of the surface areas of silica and clay in acid-leached clay materials using concepts of adsorption on heterogeneous surfaces. Journal of Colloid and Interface Science 289 .2005. pp.104–115.

NOSRATI A., ADDAI-MENSAH J., SKINNER W., pH-mediated interfacial chemistry and particle interactions in aqueous muscovite dispersions Chemical Engineering Journal 152 .2009. pp. 406–414.

O

OZCAN A., OMEROGU C., ERDOGAN Y., OZCAN S. Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. J. of Hazardous Materials. 2007, 140, pp.173-179.

P

PEDRO G. Les minéraux argileux, 47-64, dans pédologie. 2-Constituants et propriétés du sol. Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, 1994, Paris 665p.

PENNER D, LAGALY G. Influence of organic and inorganic salts on the aggregation of montmorillonite dispersions. Clays and Clay Minerals, 2000, vol. 48, pp.246-255.

POST J.L., CUPP B.L., MADSEN F.T. Beidellite and associated clays from the DeLamar mine and Florida Mountain area, Idaho. *Clays & Clay Minerals*, 1997, 45, pp.240-250.



QIAO S., HU Q., HAGHSERESHT F., HU X., LU G.Q. An investigation on the adsorption of acid dyes on bentonite based composite adsorbent. *Separation and Purification Technology* 67.2009. pp. 218–225.

QINGMING WEI TERUYUKI NAKATO. Competitive adsorption of phenols on organically modified layered hexaniobate K₄Nb₆O₁₇, *Microporous And Mesoporous Materials*, 2006, vol. 96, pp. 84-92.

QUIRK, J.P. Interparticle force: a basis for the interpretation of soil physical behavior. *Advances in agronomy*, 1994, 53, pp.121-183.



RAMESH A, LEE D.J, WONG J.W., Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents 2005. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 291. pp.588 -592.

RAO K.P.C. KRISHNA MURTI G.S.R. Influence of non crystalline material on phosphate adsorption by kaolinite and bentonite clays. *Proc. 8th Intern. Clay Conf., Denver, 1985*, Schultz L.G., Van Olphen H. et Mumpton F.A., eds., 1987, pp.179-185.

REYES PEREZ E. Chimie multiphasique des pesticides dans l'air: distribution et photoréactivité. Thèse Université de Strasbourg 2009, 123p.



SALTZMAN, S. et S. YARIV.. Infrared study of the sorption of phenol and *p*-nitrophenol by montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 39: 1975. pp. 474–479.

SANCHA A.M., O'RYAN R., PEREZ O., 2000 The removal of arsenic from drinking water and associated costs: the Chilean case. *Interdisciplinary perspectives on drinking water risk assessment and management*, (Proceedings of the Santiago Symposium, September 1998), IAHS publ. 260, p. 17-25.

SAUZEAT E, GUILLAUME D, NEAMAN A, DUBESSY J, FRANCOIS M, PFEIFFERT C. Caractérisation minéralogique, cristallochimique et texturale de l'argile MX80. Rapport ANDRA No. CRP0ENG 2001, 01-001. 82 pp.

SCHERRER, P., 1918. Zsigmondy's Kolloidchemie. In: Nachrichten der Göttinger Gesellschaft, vol. 98, third ed., p. 394.

SCHINDLER PW, LIECHTI P., WESTALL JC. Adsorption of copper, cadmium and lead from aqueous solution to the kaolinite/water interface. *Neth J Agric Sci* 35. 1987.pp.219-230

SCHROTH B.K, SPOSITO G. Surface charge properties of kaolinite. *Clays and Clay Min.* 45, 1997, N° 1, pp. 85-91.

SEI J. Etude de matériaux de dimensionalité réduite. Relation structure-propriétés dans des kaolinites naturelles de Côte d'Ivoire, Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, 1998.

SEI J., JUMAS J.C., OLIVIER-FOURCADE J., QUIQUAMPOIX H. et STRAUNTON S. Role of iron oxides in the phosphates adsorption properties of kaolinite from the Ivory coast, *Clays and Clay minerals*, 2002, vol. 50, pp. 212-224.

SHAPIRO A.P., PROBSTEIN R.F., Removal of contaminants from saturated clay by electroosmosis, *Environ. Sci. Technol.*, 27. 1993.pp.283-291.

SHEINDORF CH. et REBHUN M. A Freundlich-Type Multicomponent Isotherm *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 79, No. 1, 1981.pp. 136-142

SHIN H.S.AND LEE J.K. Performance evaluation of electrocoagulation and electrodeewatering system for reduction of water content in sewage sludge. *Korean J. Chem. Eng.*, 23(2), 2006. pp. 188-193.

SHORE J. Colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties. Volume 1-colorants.BTTG –Shirley, Society of dyers and Colourists, Manchester, Angleterre, 1990.

SIGG L, MOLLER B. Adsorption of Lead(II) on the Goethite Surface: Voltammetric Evaluation of Surface Complexation Parameters *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 148, No. 2, 1992. 51-532

SMITH B.H. et EMERSON W.W.Exchangeable aluminium on kaolinite. *Aust. J. Soil Res.*, 1976, 14, pp. 43-53.

SONTHEIMER H., CRITTENDEN J.C. et SUMMER R.S. Activated Carbon for Water Treatment: 2nd edition, Karlsruhe, DVGW-Forschungsstelle, 1988.

SORO N.S., BLANCHART P., ALDON L., OLIVIER-FOURCADE J., JUMAS J.M. ET BONNET J.P. Iron role on mullite formation from kaolin's, Journal of American Ceramic Society, 2003, vol. 86, pp. 129-134.

SPOSITO G. Surface reactions in natural aqueous, Colloidal Systems, Chimia, 1989, vol. 43, pp. 169-176.

SPOSITO G. The surface chemistry of soils, Oxford University Press, 1984, 277 p.

STADLER M. et SCHINDLER P. W. The effect of dissolved ligands upon the sorption of cu(ii) by ca-montmorillonite Clays and Clay Minerals, vol. 41, no. 6, 1993. pp. 680-692.

STERN O., "The theory of the electrolytic double-layer " Z. Elektrochemie vol. 30, pp. 508-16 1924.

STUMM W. Chemistry of the solid-water interface: Processes at the mineralwater and particle-water interface in natural systems. Wiley Interscience Pub., New York. 1992.

ℒ

TABAK A., EREN E., AFSIN B., CAGLAR B. Determination of adsorptive properties of a Turkish Sepiolite for removal of Reactive Blue 15 anionic dye from aqueous solutions Journal of Hazardous Materials 161 .2009. pp.1087–1094.

TAHIRI S., MESSAOUDI A., ALIBIZANE A., AZZI M., BOUHRIA M., ALAMI YOUNSI S. ET MABROUR J. Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption on chrome-tanned solid wastes generated in the leather industry, Water Qual. Res., 2003, vol. 38, n°.2, Paris, pp. 393-411.

TAN B.H., TENG T.T. et OMAR A.K.M. Removal of dyes and industrial dye wastes by magnesium chloride. Wat.Res., 2000, 34: pp.597-601.

TCHOBANOGLIOUS G., BURTON F. , STENSEL H. D.; Wastewater Engineering: Treatment and Reuse Metcalf Eddy, Inc.fourth edition; 2002; 1848 page

TESSIER D, PÉDRO G., 1987. Mineralogical characterization of 2:1 clays in soils: importance of the clay texture. *In*: Proceedings of the international clay conference, Denver, (eds L.G.

Schultz, H. Van Olphen & F.A. Mumpton). The Clay Minerals Society, Bloomington, IN. 1985.pp. 78-84.

THENG B.K.G. The chemistry of clay-organic reactions, London, Adam Hilger, 1974

TOMBÀCZ E., LIBOR Z., ILLÉS E., MAJZIK A. et KLUMPP E. The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles, *Organic Geochemistry*, 2004, vol. 35, pp. 257-267.

TOMBÀCZ E.et SZEKERES M. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Applied Clay Science* 27 2004,pp.75– 94.

TOMBÀCZ E.et SZEKERES M. Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite. *Applied Clay Science* 34 (2006) 105–124.

TORAISHI T., NAGASAKI S., TANAKA S. Adsorption behavior of IO_3^- by CO_3^{2-} - and NO_3^- hydrotalcite. *Applied Clay Science* 22 .2002. pp.17– 23

TOURET O. Structure des argiles hydratées. Thermodynamique de la déshydratation et de la compaction des smectites. Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1988, 179p.

U

UBAGO-PEREZ R., CARRASCO-MARIN F., FAIREN-JIMENEZ D., MORENO-CASTILLA. Granular C. and monolithic activated carbons from KOH- activation of olive stones. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, vol.92, pp. 64-70.

USSL, 1954. Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. US Department of Agriculture, Handbook n°60, U.S. Gov. Print. Office, Washington D.C.

V

VAN BEMMELEN J M (1888) Sur la nature des colloïdes et leur teneur en eau. *Rec Trav*

VAN OLPHEN H. ET FRIPIAT J.J. Data handbook for clay minerals and other nonmetallic *Minerals*. Pergamon Press, Oxford, England, 1979, 346 pp.

VANE, L.M. AND ZANG, G. M. Effect of aqueous phase properties on clay particle zeta potential and electr-osmotic permeability: Implications for electro-kinetic soil remediation process, *J. Hazard. Mater.* 55. 1997 pp.1–22.

VAUGHAN D.J., PATTRICK R.A.D. Mineral surfaces. The mineralogical society series, Chapman & Hall, 1995. 503p.

VELDE B. Composition and mineralogy of clay minerals, in Velde, B., ed., Origin and mineralogy of clays: New York, Springer-Verlag, 1995, pp.8-42.

VERWEY E.J.W. et **OVERBEEK J.G.** Theory of the stability of lyophobic colloids, Elsevier Publishing, Amsterdam, 1948, 216 p.

VIALIS-TERRISSE H. Interaction des silicates de calcium hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2000. 219p.

VIMONSES V., LEI S., JIN B., CHOW C.W.K., SAINT C. Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. Chemical Engineering Journal 148 .2009 pp.354-364.

W°

WALKER G.M. et **WEATHERLEY L.R.** Adsorption of acid dyes on to granular activated carbon in fixed beds, Water Research. 31, 1997, pp.2093-2101.

WANG S. et **LI H.**, Dye adsorption on unburned carbon: Kinetics and equilibrium Journal of Hazardous Materials B126 (2005) pp.71-77.

WANG X.K., DONG W.M., DAI X.X., WANG A.X., DU J.Z. et **TAO Z.Y.** Sorption and desorption of Eu and Yb on alumina: mechanisms and effect of fulvic acid. Applied Radiation and Isotopes, 2000, 52: pp.165-173.

WHITE. Principles and practice of soil science. The soil as a natural resource. Blackwell, 1999.

WILLMOTT S. ALAN BUNDY, JOHN LEVINE et **JULIAN RICHARDSON.** Adversarial Planning in Complex Domains cite seer X beta, 1998. pp158-169.

with clinoptilolite and amberlite. Journal of Colloid and Interface Science .294 2006.pp.255-264.

WITT (1876). Ber. deutsch. chem. Ge8. 9, 552p.

WU F-C., TSENG R-L., JUANG R-S. Kinetics of color removal by adsorption from water using activated clay. Environnemental Technologie. Vol .22. 2001. pp. 721-729.

Y

YARIV S. et **LAPIDES I.** The use of thermo-XRD analysis in the study of organo-smectite complexes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 80 .2005. 11–26.

YARIV S. et **BODENMEIER W.** Specific and sensitive reactions with the aid of montmorillonite, 1964, *Isr. J. Chem.*, 2, pp.197-200.

YARIV S., in: **YARIV S.** and **CROSS H.** (Eds) *Organo-Clay Complexes and Interactions*, Marcel Dekker, Inc., New York 2002, pp. 39-111.

YEDDOU N. et **BENMAILI A.** Kinetic models for the sorption dye from aqueous solution by clay-wood sawdust mixture. *Desalination*, 2005, vol. 185, pp. 499-508.

YENER. J, **KOPAC. T** et **DOGU. G.** Adsorption of Basic Yellow 28 from aqueous solutions

YOU Y. **VANCE G.F** et **ZHAO H.** Selenium adsorption on Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci.*, 2001, 20, pp.13-25.

YUE Q.Y., LI Q., SU Y., GAO B.Y., LI J. Two-step kinetic study on the adsorption and desorption of reactive dyes at cationic polymer/bentonite *Journal of Hazardous Materials* 165, 2009. pp.1170–1178.

Z

ZAWLOTZKI GUIVARCH E., 2004. *Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée «Electro-Fenton». Application à la minéralisation des colorants synthétiques.* Thèse, Université de Marne-La-Vallée.

ZBIK M., SMART R.S., MORRIS G.E. Kaolinite flocculation structure. *Journal of Colloid Interface Sci.*, 328, 2008.pp.73-80.

ZHOU M.L, MARTIN G., TAHA S. et **SANTANNA F.** Adsorption isotherm comparison and modelling in liquid phase onto activated carbon, *Wat. Res.* 1998, vol.32, N°4, pp.1109-1118.

ZHOU Z. et **GUNTER W.D.** The nature of the surface charge of kaolinite, *Clays and clay minerals*, 1992, vol. 40, N° 3, pp. 365-368.

ZHOU Z., GUNTER W.D. The nature of the surface charge of kaolinite. *Clays Clay Miner* 40: 1992. pp.365-368.

ANNEXE I

**CARACTERISATION DES DIFFERENTES ARGILES UTILISEES DANS
L'ADSORPTION DES COLORANTS**

La caractérisation des matériaux argileux et la connaissance de la répartition des charges présentes en leur sein constituent un préalable à l'interprétation du comportement de ces produits pendant l'adsorption.

I- Caractérisation de la Fouchana, la montmorillonite SWy -1 (Na), de la kaolinite KGa-2 et de l'illite IMt-2

Les matériaux utilisés comme support pour cette étude sont les suivants : l'argile de Fouchana, la montmorillonite SWy-1 (Na), la kaolinite (KGa-2) et l'illite (IMt-2). Ils constituent le matériel de la plupart des interactions que nous allons étudier.

I-1- Composition chimique

Les résultats obtenus sont exprimés en pourcentage massique d'oxyde pour chaque argile.

Tableau I: Composition chimique des argiles exprimée en pourcentage massique d'oxyde

	Fouchana	Montmorillonite-SWy-1	Kaolin KGa-2,	Illite IMt-2
SiO ₂	52	62,9	43,9	49,3
Al ₂ O ₃	22,7	19,6	38,5	24,25
Fe ₂ O ₃	9,15	3,4	0,98	7,3
K ₂ O	2,5	0,5	0,065	7,8
TiO ₂	0,9	0,09	2,08	0,5
Na ₂ O	0,02	1,5	<0.005	-
CaO	1,01	1,7	n.d	0,43
MgO	2,17	3,05	0,03	2,56
FeO	n.d	0,32	0,15	n.d
MnO	0,014	0,006	n.d	0,03
P ₂ O ₅	0,15	0,05	0,045	0,08
P.F* à 1000°C		2,3	13,52	
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,3	3,2	1,14	2,03

n.d : non déterminé

La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires dans tous les échantillons. Le rapport massique SiO₂/Al₂O₃ est de 1.14 pour la kaolinite KGa-2. L'illite IMt-2, la Fouchana et la SWy-1 dont la structure correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse (argiles dites 2/1), ont par ailleurs une teneur en silice très importante, ce qui conduit à un rapport massique SiO₂/Al₂O₃ égale respectivement à 2,03 2,29 et 3,2.

Dans les argiles 2/1, du fait des nombreuses substitutions, les valeurs du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont généralement comprises entre 2 et 4 (Jouenne, 1990). Ces valeurs élevées suggèrent la présence d'une quantité importante de silice libre dans chaque échantillon. La teneur en oxyde de fer, relativement faible dans le kaolin KGa-2, est assez importante dans l'illite et la montmorillonite. D'après la littérature (Sei *et al.*, 2002 et Soro *et al.*, 2003), le fer se trouve sous forme d'oxy-hydroxydes, à savoir la goethite ($\text{FeOOH}\alpha$), et/ou d'oxydes tels que l'hématite ($\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$) et la maghémite ($\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$). Enfin, la teneur en CaO et MgO est élevée pour l'illite et la montmorillonite. Le magnésium et le calcium pouvant faire partie respectivement de la structure et de l'espace interfoliaire de la montmorillonite.

I-2- Composition minéralogique

Les diffractogrammes des rayons X de la fraction inférieure à 2 μm des argiles de SWy-1, KGa-2 et IMt-2 ont déjà été largement étudiés dans la littérature, notamment par Chipera et Bish (2001) (Figure 2 et 3).

Ils ont attribué pour la SWy, plus de 95% du matériau à la phase smectite. La principale impureté est le quartz mis en évidence dans les spectres par une raie significative à 0,334 nm (Figure 2). La distance basale de l'argile de départ est mesurable par la réflexion 001 qui est située à 1,45 nm.

Le diffractogramme de l'argile de Fouchana est présenté sur la figure 1. Nous notons la présence du pic caractéristique de la montmorillonite (14,52 Å) de la kaolinite (12,73 Å) et de l'illite (10 Å).

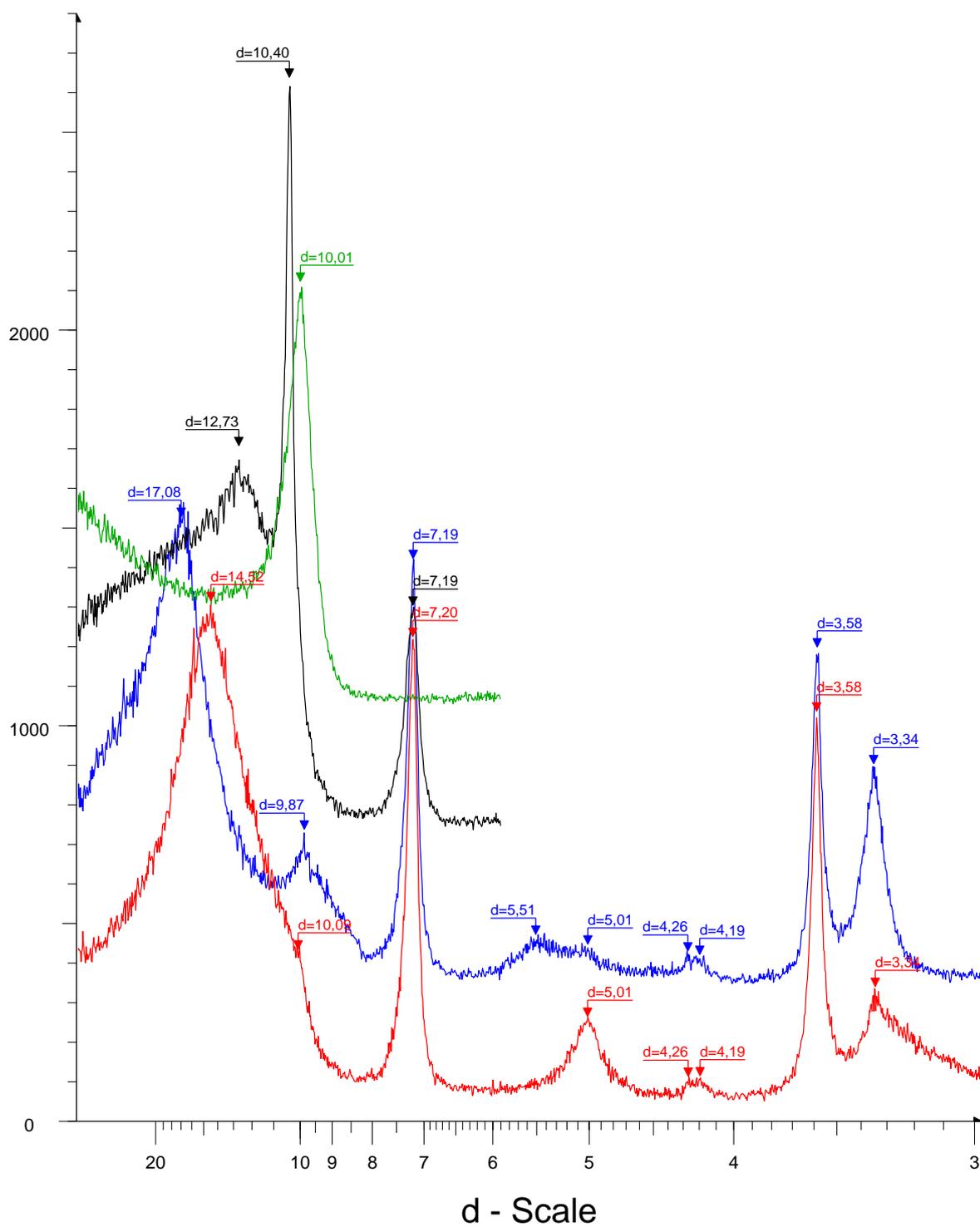
Pour la kaolinite la figure 3 présente le diagramme de diffraction. Le pic caractéristique de la kaolinite (12,30 Å) est principalement observé. La teneur en kaolinite de l'échantillon KGa-2 correspond à 97%, avec présence d'impuretés comme le quartz.

D'une manière générale, l'illite est décrite comme une illite classique, dioctaédrique et contenant peu de Mg et Fe.

Les résultats des analyses sont présentés dans le tableau suivant

Tableau II: Composition minéralogique (% massique) de la Fouchana, SWy -1, KGa et IMt-2

	Fouchana	Montmorillonite SWy-1	Kaolinite KGa-2	Illite IMt-2
Phase étrangères (% masse totale)				
Quartz	~43	~5	~1	~7.5
Microline				~2
Gibbsite				
Anatase			~2	
Phyllosilicates (% masse phyllosilicates)				~96
Illite	~10			
Smectite	~50	~95		
Kaolinite	~30		~ 97	
<i>Interstratifié illite-</i>				~3
Smectite	~10			~0.3
Kaolinite				~0.5
Chlorite				



▲ Fouchana: Echantillon brut - File: 140424N.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 30.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - T
▲ File: 140424G.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 30.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time S
▲ File: 140424H.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 15.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time S
▲ File: 140424CH.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 15.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time

Figure 1 : Diffractogramme de RX de la Fouchana

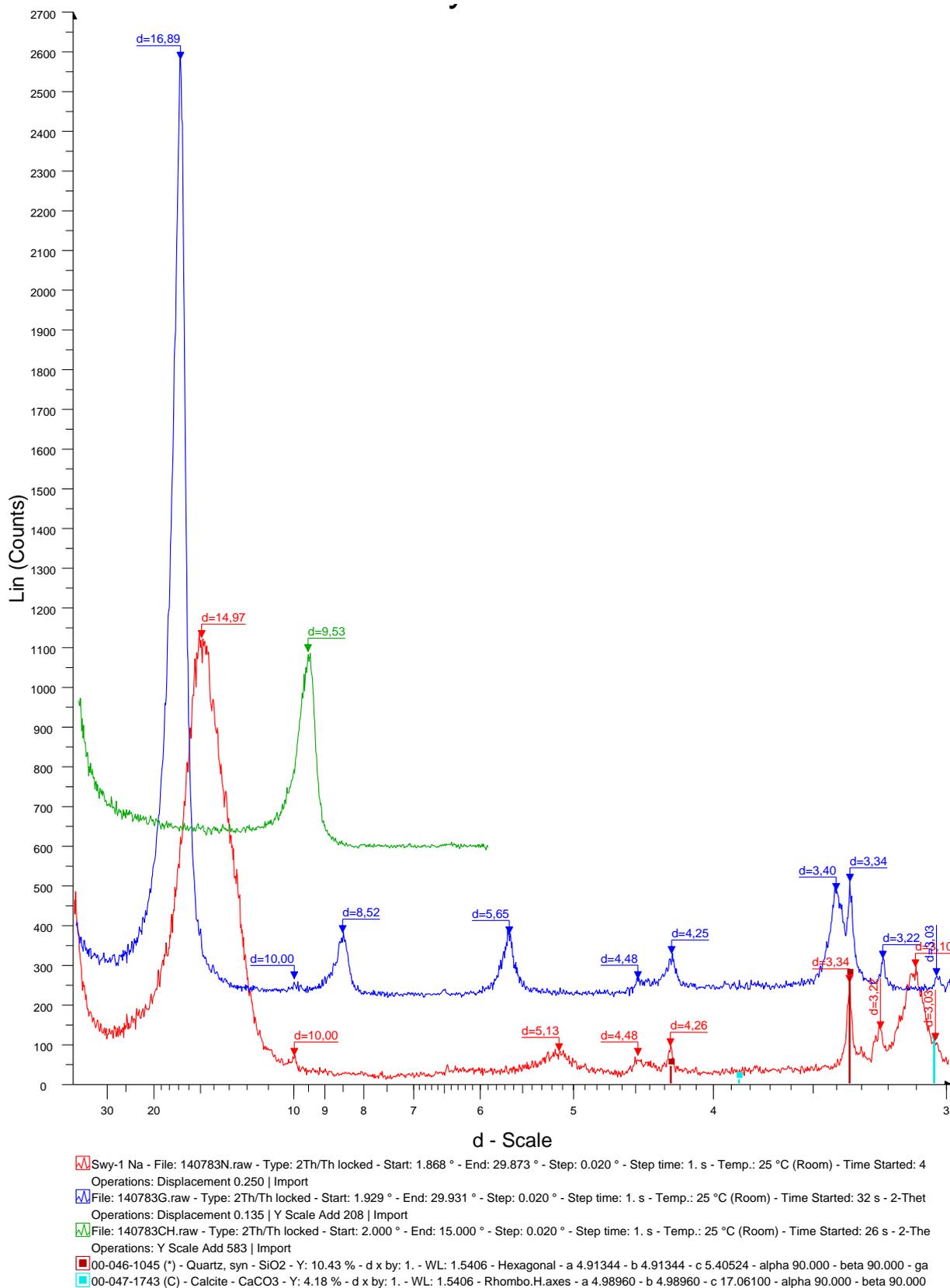
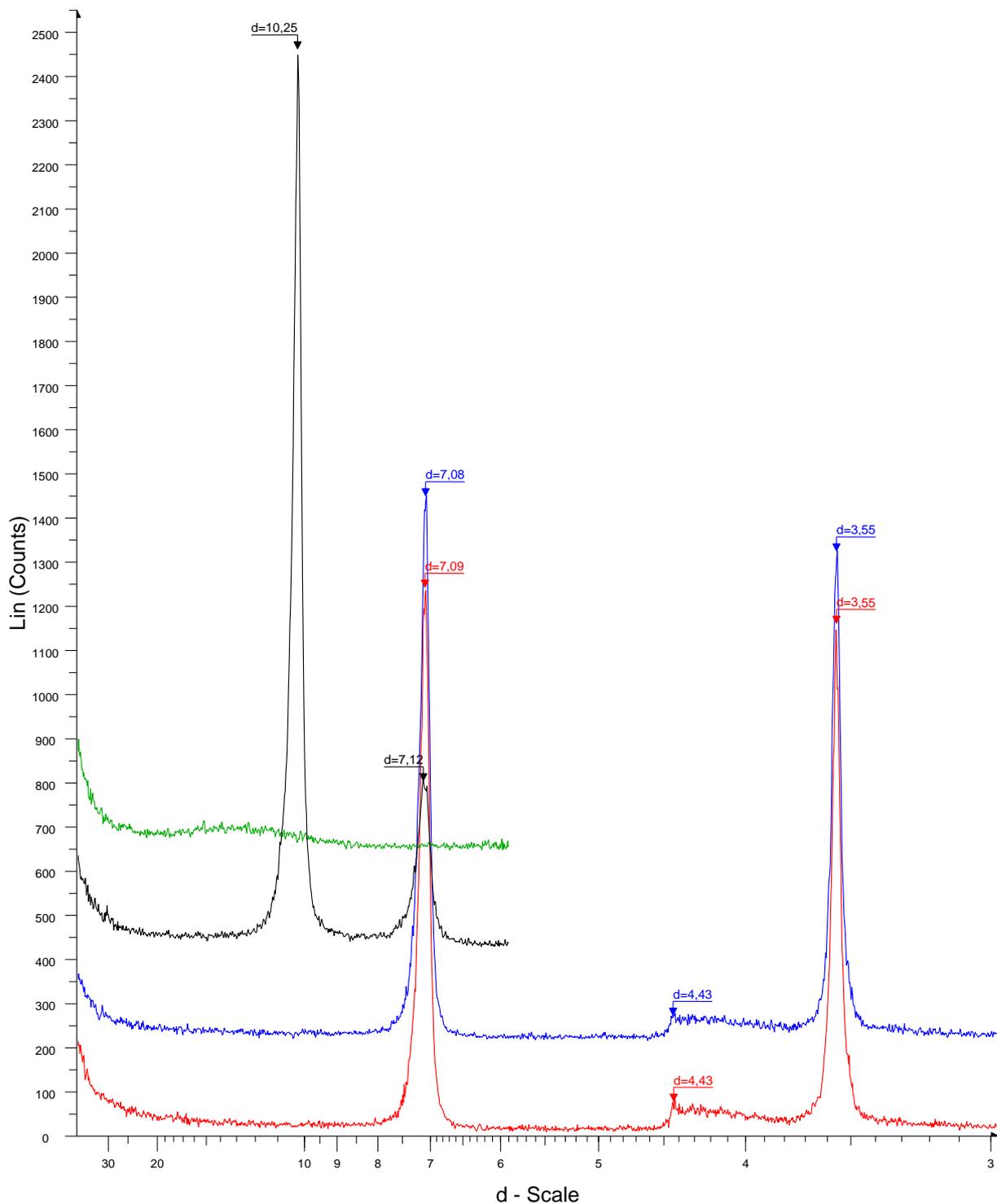


Figure 2 : Diffractogramme de RX de la SWy-1



▮ Kaolinite Co - File: 140786N.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 30.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: Operations: Import
▮ File: 140786G.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 30.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 28 s - 2-Thet Operations: Y Scale Add 208 | Import
▮ File: 140786H.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 15.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 17 s - 2-Thet Operations: Y Scale Add 417 | Import
▮ File: 140786CH.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 15.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 16 s - 2-The Operations: Y Scale Add 250 | Y Scale Add 375 | Import

Figure 3 : Diffractogramme de la kaolinite KGa-2

II- Caractérisation de la MX80 de la smectite d'Aix homoionique et de la Beidellite SBld-1

II-1- Composition minéralogique

Pour nos expériences, nous avons caractérisé d'une manière classique les argiles suivante : la bentonite MX80, la smectite d'Aix homoionique et la beidellite SBld-1.

Les résultats des analyses chimiques et minéralogiques sont présentés dans le tableau ci dessous

Tableau III : Composition minéralogique et chimique de MX80 (Sauzeat, 2001) Smectite d'Aix homoionique et de la Beidellite SBld-1

	MX80	Beidellite SBld-1	Smectite d'Aix homoionique
Montmorillonite	70.6±2.7		90
Phlogopite 1M	2.7±2.7		
Pyrite	0.5		
Calcite	0.7±0.5		
Ankérite	1.0±0.3		
Anatase	0.1		
Plagioclase	8.2±2.7		
Feldsphate K	1.8±1.8		
Phosphate	0.6		
Quartz+cristobalite	2.5±2.5		10
Molecular water	10.8		
Elément dosé (en % mass.)			
C minéral	<0.05		
C total	0.12		
S total	1.1		
SiO ₂	60.20	45.32	57.20
Al ₂ O ₃	18.70	27.84	22.5
Fe total (Fe ₂ O ₃)	3.23	0.7	8.20
CaO	0.10	2.76	2
MgO	1.70	0.16	1.17
MnO	<0.02	-	
K ₂ O	0.23	0.12	0.50
Na ₂ O	2.50	0.10	0.05
TiO ₂	0.16	-	0
P ₂ O ₅	0.09	-	
Perte au feu à 1000°C	12.80		7.23

D'après ces résultats l'échantillon de MX80 contient très peu de carbone organique et oxyde de magnésium. Les minéraux accessoires sont du mica, du quartz, de la cristobalite, du

feldspath et de la calcite en très faible quantité. L'argile gonflante présente des pics caractéristiques également en DRX (12.5 Å, 6.25 Å, 3.12 Å) (Sauzéat *et al.*, 2001).

De manière générale, la bentonite MX-80 est décrite comme une montmorillonite typique (Madsen, 1998 ; Guillaume *et al.*, 2004).

La smectite d'Aix et la beidellite de l'Idhao (SBld-1) contiennent essentiellement du quartz comme impuretés minérales. Une réflexion à 0,710 nm pour la beidellite est également observée, caractéristique d'un phyllosilicate 1:1 : la kaolinite.

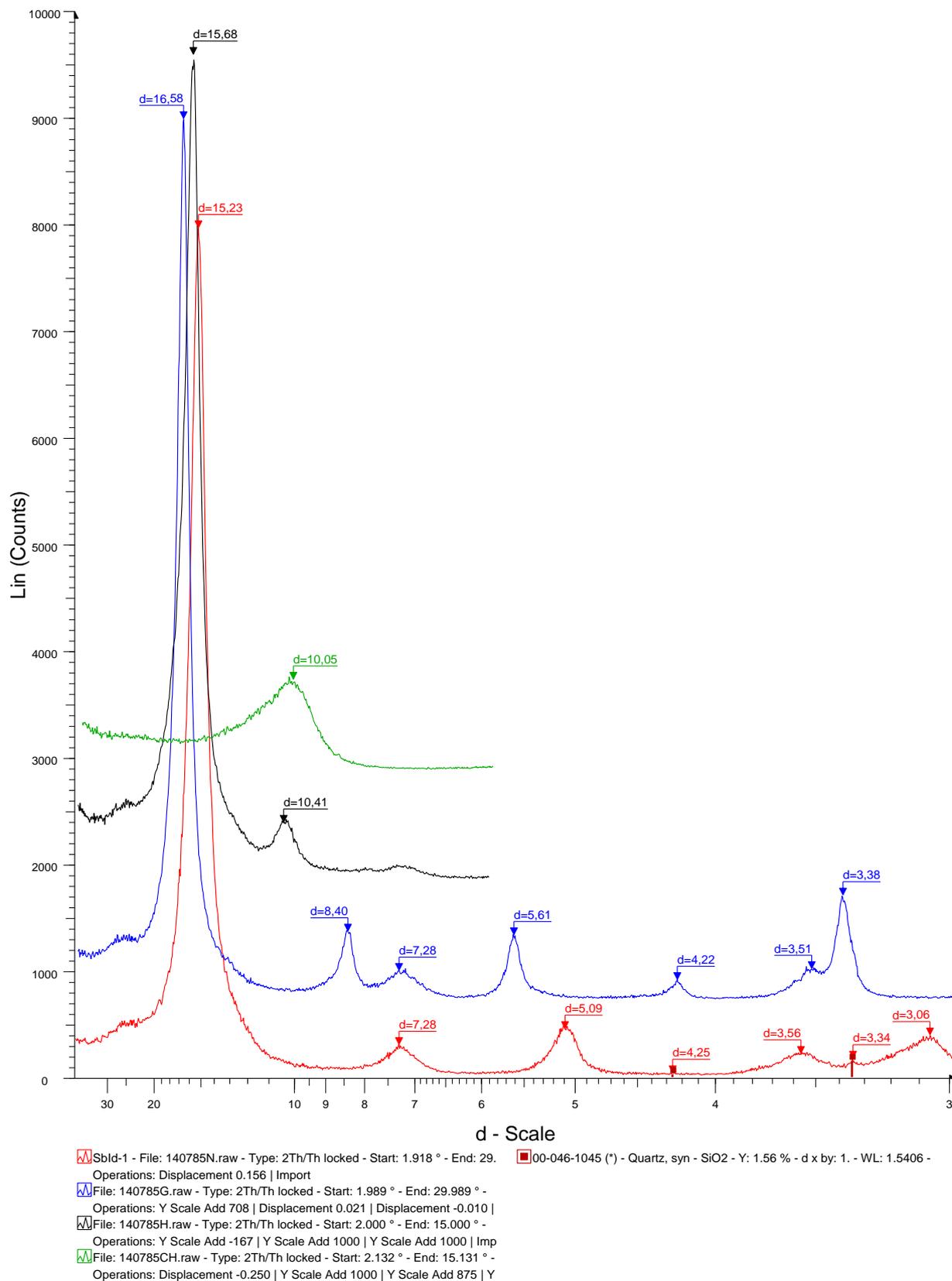
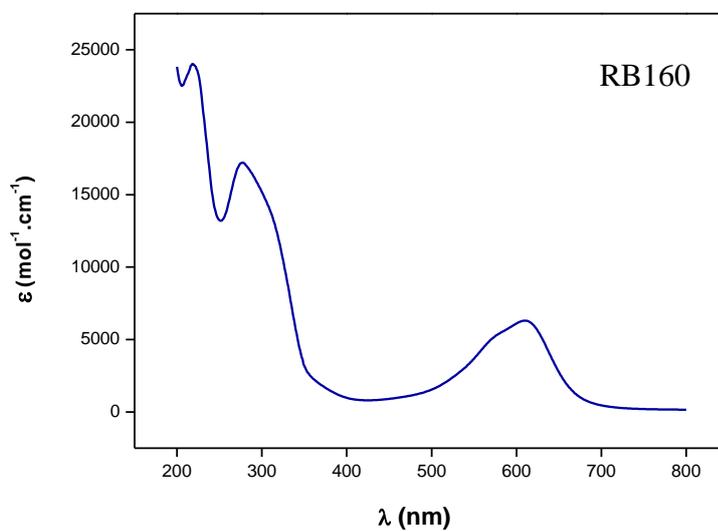
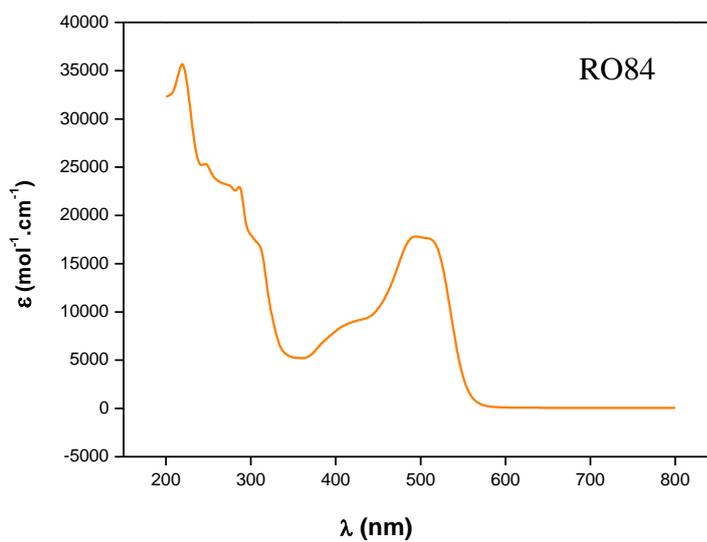
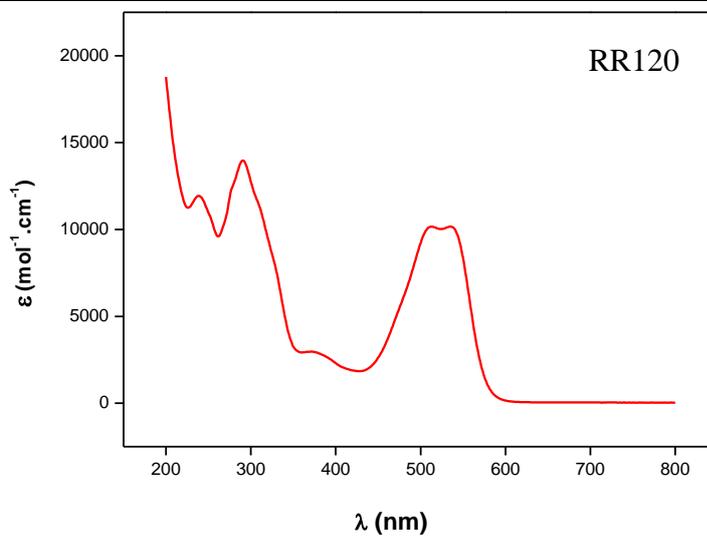


Figure 4 : Diffractogramme de la Beidellite SBld-1

ANNEXE II
Spectres électroniques des colorants rouge « RR 120 », l'orange « RO 84 » et le bleu « RB 160 »



ANNEXE III

TESTS NON PARAMETRIQUES

Des tests non paramétriques pour le traitement statistique de petits échantillons ($n < 30$) ont été effectués afin de comparer entre eux les échantillons, et de déterminer si les paramètres mesurés sont significativement différents d'un échantillon à l'autre. Les tests de Friedman et Wilcoxon ont été utilisés pour comparer des échantillons appariés : argile après adsorption des trois colorants, et argile avant et après adsorption respectivement. Les tests de Kruskal et Wallis, et Man et Whitney ont été utilisés pour comparer des échantillons indépendants : les trois argiles standard ensemble ou deux à deux respectivement. La probabilité que les échantillons soient distincts est appelée p et doit être inférieure à un seuil défini de significativité α (généralement 0,05); plus la valeur de p est faible plus la probabilité que les échantillons soient distincts est forte. Les tests ont été faits à l'aide du logiciel XLSTAT.

Les variables prises en compte sont les paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS , ΔG) et cinétiques d'adsorption (h , k_2 , q_e), les propriétés de surface (CEC, S_s), et les propriétés de charge de surface ($z\eta$, PZNPC).

Nous avons testé d'une part les échantillons naturels, et d'autre part les échantillons après adsorption de colorant. Ont également été testées chaque paires « argile nature-argile après adsorption »

La comparaison des argiles nature deux à deux indique que l'argile de Fouchana et KGa-2 sont significativement distincts ($p=0,005$). L'argile de Fouchana et IMt-2 sont également significativement distincts mais avec un niveau moins élevé ($\alpha=0,15$). En revanche l'argile de Fouchana et SWy-1 ne sont pas significativement distincts.

La comparaison des quatre argiles indique qu'ils sont significativement distincts (avec un seuil de 0,15). Les paramètres les plus significativement différents dans les quatre argiles sont $z\eta$, S_s et PZNPC.

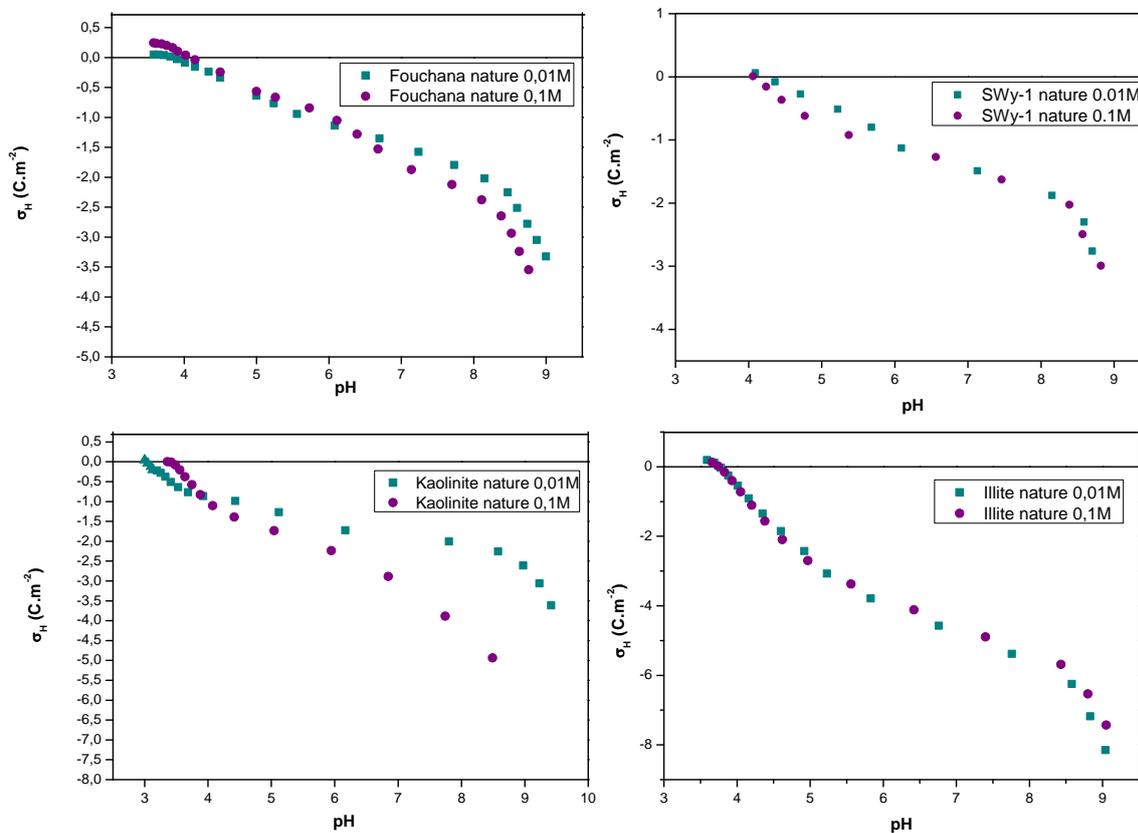
Les tests sur les paires d'échantillons avant-après adsorption indiquent que pour KGa-2 les deux échantillons appariés sont significativement distincts pour un seuil α de 0,1 ($p=0,085$) suivis de Fouchana ($p= 0,15$), IMt-2 ($p= 0,22$). La probabilité p est encore plus élevée dans le cas de SWy-1 indiquant que la variation des paramètres est moins significative.

En ce qui concerne les paramètres thermodynamiques et cinétiques, les tests effectués sur les échantillons de Fouchana après adsorption des colorants -rouge, -bleu, -orange

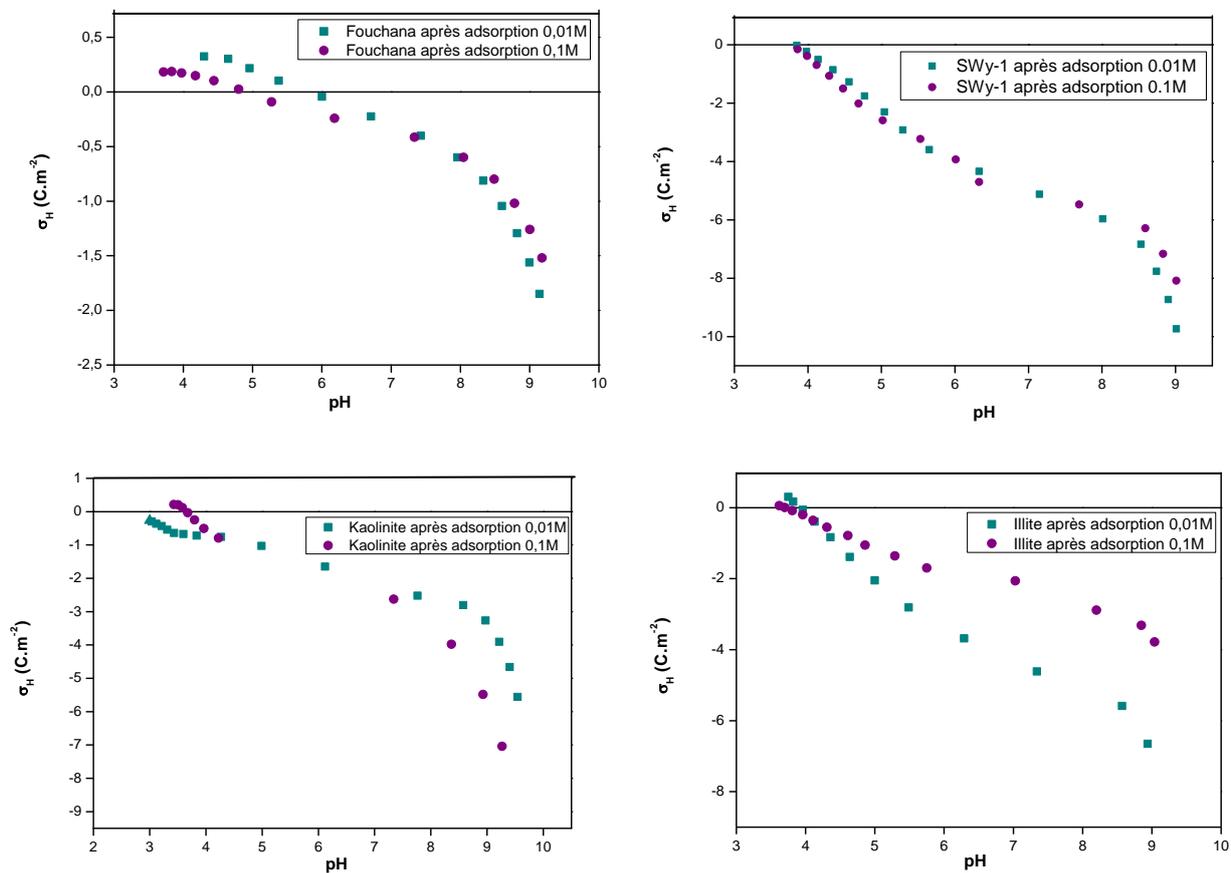
indiquent que les échantillons sont significativement différents, donc les paramètres thermo et cinétiques ont des valeurs significativement différentes entre les 3 traitements ($p=0.018$; $\alpha=0,05$) ; De même les trois argiles standard se distinguent de manière significative par leurs paramètres cinétiques et thermodynamique d'adsorption ($p=0,042$; $\alpha=0,05$).

ANNEXE IV

Courbes de titrages potentiométriques des argiles avant et après adsorption



Courbes de densité de charge (σ_H) en fonction du pH et de la force ionique (NaCl 0,1 M et 0,01 M) pour les échantillons Fouchana SWy-1, KGa-2, IMt-2 avant adsorption



Courbes de densité de charge (σ_H) en fonction du pH et de la force ionique (NaCl 0,1 M et 0,01 M) pour les échantillons Fouchana SWy-1, KGa-2, IMt-2 après adsorption du colorant

ANNEXE V

ANALYSES EFFECTUEES POUR LES EAUX TRAITÉES

I- Dosage des matières en suspension (MES)

Ce paramètre englobe tous les éléments en suspension contenus dans l'eau. Sa détermination est réalisée par gravimétrie en utilisant un filtre de poids déterminé au préalable.

L'échantillon est tout d'abord filtré à l'aide d'un filtre de verre (de diamètre des pores égal à 1µm). Ensuite, on procède à un séchage à 105 à 110°C pendant 2 heures. Enfin, le filtre est pesé, et le poids des matières retenues, est déterminé par la différence des poids.

$$\text{MES (mg/l)} = (P_1 - P_0) * 1000 / P.E$$

P₁ : Poids du filtre après filtration à 105°C ;

P₀ : Poids du filtre à vide à 105°C;

P.E : Volume de la prise d'essai en ml.

Cette méthode a été réalisée selon la norme NF en ISO 872, Avril 1996.

II- Demande chimique en oxygène (DCO)

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

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

L'échantillon à doser est introduit dans un tube contenant du bichromate de potassium (5g), d'acide sulfurique (500ml) et de sulfate d'argent (3g) jouant le rôle de catalyseur de réaction.

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

Le tube fermé hermétiquement est ensuite mis dans un bain sec à 148°C pendant 2 heures.

L'excès de bichromate est déterminé par une solution titrée de sulfate de fer (II) et d'ammonium. La valeur de la DCO est donnée à partir de la quantité de bichromate de potassium réduite.

La demande chimique en oxygène, exprimée en mg O₂/l est donnée par la formule suivante :

$$\text{DCO} = 8000 \cdot C \cdot (V_1 - V_2) / V_0$$

Où:

C: est la concentration de la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium en mmol/l;

V₀ : est le volume de la prise d'essai avant la dilution éventuelle en ml ;

V₁ : est le volume de la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium, utilisé pour l'essai à blanc en ml ;

V₂ : est le volume de la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium, utilisé pour la détermination en ml;

Les conditions d'essai retenues sont celles préconisées par la norme NFT en ISO 90-101, Février 2001.

III- Demande biochimique en oxygène (DBO₅)

Elle représente la masse d'O₂ consommée par les micro-organismes présents dans l'échantillon pour oxyder les matières organiques à 20°C et à l'obscurité.

Il s'agit de préparer une prise d'échantillon diluée par l'eau de dilution enrichie en oxygène dissous etensemencée par des micro-organismes avec suppression de la nitrification, puis on mesure la quantité d'oxygène dans un flacon rempli au premier jour. L'incubation se fait pendant 5 ou 7 jours à l'obscurité maintenue dans une enceinte réglée à 20±1°C. Ensuite on détermine la quantité d'oxygène après n jours (5 ou 7 jours).

a- Préparation des échantillons

Il s'agit:

- d'homogénéiser l'échantillon prélevé, si DCO > 6000 mg O₂/l, on procède à une dilution avec de l'eau distillée, puis on introduit la prise d'essai dans une fiole de 500 ml et on lui ajoute 1 ml d'allyle thio-urée, et de l'eau de dilutionensemencée ;

○ de remplir complètement le flacon d'incubation de 250ml avec le mélange (échantillon, eau de dilutionensemencée, ATU) et boucher hermétiquement en veillant à ce qu'il ne reste aucune bulle d'air à l'intérieur.

b- Expression des résultats

La demande biochimique en oxygène (DBO₅), exprimée en mg O₂/l, est donnée par la formule suivante :

$$\text{DBO}_5 = (C_1 - C_2) - (V_t - V_e / V_t) * (C_3 - C_4) * V_t / V_e$$

Où:

C₁ : représente la concentration de l'O₂ dissous avant incubation au temps initiale de la solution d'essai ;

C₂: représente la concentration de l'O₂ dissous après n jours d'incubation de la solution d'essai ;

C₃ : représente la concentration de l'O₂ dissous avant incubation au temps initiale de la solution blanc ;

C₄ : représente la concentration de l'O₂ dissous après incubation de la solution blanc ;

V_t : volume total de la solution d'essai en ml ;

V_e : volume de la prise d'essai de l'échantillon à analyser en ml.

Cette méthode a été réalisée selon la norme NF en ISO 1899, 2 Mai1998.

ANNEXE VI**NORMES**

**SPECIFICATION RELATIVES AUX REJETS DANS LE DOMAINE
PUBLIC MARITIME, LE DOMAINE PUBLIC HYDRAULIQUE ET LES
CANALISATIONS PUBLIQUES SELON LA NORME NT 106.02 (1989)**

Paramètres	Expression des résultats	Domaine public maritime	Domaine public hydraulique	Canalisations publiques	Méthodes de dosage
Température	En degré Celcius	<35°C	<25°C	<35°C	
pH		6,5<pH<8,5	6,5<pH<8,5	6,5<pH<9	NT09.05
Matières en suspension	mg/l	30	30	400	NT09.21
Demande chimique en oxygène DCO	mgO ₂ /l	90 sur un échantillon moyen de 24 h (pour la mer, à l'exclusion des zones de baignade et d'aquaculture)	90 sur un échantillon moyen de 24 h	1000	NT 09.23
Demande biochimique en oxygène DBO ₅	mgO ₂ /l en moyenne de 24 h	30	30	400	NT 09.20
Chlorures	mg/l	Sans exigence	600	700	NT 09.77
Sulfate	mg/l	1000	600	400	NT 09.78
Magnesium	mg/l	2000	200	300	
Potassium	mg/l	1000	50	50	NT09.66

Sodium	mg/l	Sans exigence	300	1000	NT09.66
Calcium	mg/l	Sans exigence	500	Fixer selon le cas	NT09.66 NT09.65
Aluminium	mg/l	5	5	10	
Fer	mg/l	1	1	5	NT09.25
Manganèse	mg/l	1	0,5	1	NT09.07
Cobalt	mg /l	0,5	0,1	0,5	NT09.07
Cadmium	mg /l	0,005	0,005	0,1	NT09.35
Nickel	mg /l	2	0,2	2	NT09.07
Plomb	mg/l	0,5	0,1	1	NT09.07
Cuivre	mg /l	1,5	0,5	1	NT09.07
Détergents anioniques du type alkyl benzène sulfonates (ABS)	mg /l	2	0.5	5	NT 09.26

NORME TUNISIENNE HOMOLOGUEE NT 106.03 (1989) : Protection de l'environnement- utilisation des eaux traitées à des fin agricoles- Spécification physico-chimiques et biologiques

Paramètres	Concentration maximale	Normes
pH	6.5<pH<8.5	NT 09.06-07
Conductivité	7000 µS/cm	NT 09.34
DCO	90 mg O ₂ /l (sur une moyenne de 24 H)	NT 09.23
DBO ₅	30 mg O ₂ /l (sur une moyenne de 24 H)	NT 09.20
MES	30 mg/l	NT 09.21
Chlorures	2000 mg/l	NT 09.77
Cadmium	0.1 mg/l	NT 09.35
Cobalt	0.1 mg/l	NT 09.07
Chrome	0.1 mg/l	NT 09.07
Cuivre	0.5 mg/l	NT 09.07
Fer	5 mg/l	NT 09.25
Manganèse	0.5 mg/l	NT 09.28
Nickel	0.2 mg/l	NT 09.07
Plomb	1 mg/l	NT 09.07
Zinc	5 mg/l	NT 09.07

LES NORMES

NT 09.06. (1983) : Qualité des eaux : mesure électromotrice du pH avec l'électrode de verre méthode de référence

NT 09.15. (1983) : Qualité des eaux, mesure de la turbidité.

NT 09.17. (1983) : Qualité des eaux, mesure de l'indice de diffusion dite mesure de la couleur par comparaison avec l'échelle HAZEN.

NT09.20 (1984) : Qualité des eaux- Détermination de la demande biochimique en oxygène

NT09.21 (1984) : Qualité des eaux- Détermination des matières en suspension.

NT09.23 (1984) : Qualité des eaux- Détermination de la demande chimique en oxygène– Méthode par le bichromate de potassium.

NF en ISO 10304-1 Juin 1995 : Dosage des anions : fluorure, chlorure, nitrate, orthophosphate et sulfate dissous dans les eaux faiblement contaminées par chromatographie des ions en phase liquide.

NF en ISO 9963-1 Février 1996 : Détermination de l'alcalinité totale et composite.

NF en ISO 11889- Mars 1998 : ICP et éléments majeurs Ca, Mg, Na, K.

NF en ISO 7887 Février 1994 : Détermination de la couleur vraie à l'aide d'instruments optiques.

NF ISO 7887- Examen et détermination de la couleur sur site.

Norme Tunisienne homologuée NT 106.03 (1989) : Protection de l'environnement- utilisation des eaux traitées à des fin agricoles- Spécification physico-chimiques et biologiques.

NT 106.02 (1989) : Spécification relatives aux rejets dans le domaine public maritime, le domaine public hydraulique et les canalisations publiques.