

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université « Abbas Laghrour » - Khenchela
Faculté des Sciences et Technologies



Département des Sciences de la Matière



N° de série :

Mémoire de Fin d'Études

Pour l'obtention du diplôme de Master(LMD)

Spécialité : Chimie

Option : Chimie analytique et environnement.

Etude comparative de l'adsorption du Méthyle orange sur une argile naturelle et/ou modifiée

Réalisé par : Sekaoui Samia

Dirigé par: Dr. Hezil Naouel

Membres de jury :

Mr Fellah Mamoun
Mme Samai Salima

MCA université Khenchela
MCB université Khenchela

président
Examineur

Présenté le : 25 /06/2018

Remerciements

Avant tout, nous remercions Dieu le tout puissant pour son guide et sa protection.

Nous tenons tout particulièrement à exprimer nos sincères remerciements à *M^{elle} Hezil Nawel* qui a dirigé ce travail.

Nous remercions également *M^{me} Chorfi Rafika* la directrice de l' hall technologie de l'université d'Abbes Laghrour Khenchela pour son aide.

Comme nous remercions encore tous les ingénieurs et les techniciens du laboratoire de l'université d'Abbes Laghrour Khenchela, qui par leur gentillesse, leur modestie, leur aide, leurs conseils et leur encouragement, ont fortement contribué à la réalisation de ce travail.

A nos enseignants toutes les expressions de respect et de gratitude.

Nous remercions par ailleurs l'ensemble des membres du jury de vouloir accepter , d'examiner ce travail et d'assister à la soutenance de nos mémoire

Mr Fellah Mamoun
Mme Samai Salima

MCA université Khenchela président
MCB université Khenchela Examineur

Enfin, nous remercions toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de mon projet.

Dédicace

Grace à DIEU le tout puissant

Je suis arrivée à terme de cet humble travail

Que je dédie en premier lieu :

A celle qui m'a mis au monde « MA MERE ».

A ce qui m'a donné un nom « MON PERE »

A tous les deux, les plus chers de ma vie qui m'ont donné

l'éducation dont je suis fière et qui m'ont j'amaïss cessé

de m'encourager

A mon soutien mon mari « Mouhemed Sadek »

A tous ceux qui me sont chers :

A mes frères : Abd elhak, Abd elmalek et Mouhemed djaber

A tous mes amis qui m'ont encouragés et soutenus

Aussi a tous mes collègues

A tous les étudiants de ma promotion

Je dédie ce modeste travail.

Samia

Dédicace

Je dédie ce mémoire:

*A les deux fleurs de mes espérance, et la source
de mes confiance a plus noble personnes :
mes parents.*

A mon soutien mon mari « Mouhamed »

*A mes frères et sœurs
pour leur support financier, moral et affectif inconditionnel.*

A tous mes amis qui m'ont encouragé et soutenu,

A tous les étudiants de ma promotion.

Wafa

Dédicace

Je dédie ce modeste travail aux personnes qui ont partagé le plus ma souffrance et ma joie à un moment ou un autre de ma vie.

***A** la mémoire de mon **père** que dieu est pitié de Son âme
et L'accueil dans son vaste paradis.*

***A** toi cœur d'or et à la fois courageux, bon et généreux.
Toi douce **Mama**.*

***A** tous les membres de ma famille, petits et grands.*

***A** tous ceux qui me sont chers...*

S amia

Résumé

Les industries du textile rejettent de grande quantité d'eau usées, présentant un risque de toxicité. Il existe déjà de traitements tels que l'adsorption sur charbon actif qui est efficace mais onéreux. Les argiles pourraient être des matériaux adsorbants alternatifs à la fois économiques et moins polluants. Le but de ce travail est l'étude comparative de l'adsorption de méthyle orange par une argile naturelle et une argile modifiée (argile sodique), les résultats obtenus montre nettement une meilleure élimination de méthyle orange par l'argile sodique. LepH alcalin favorise l'adsorption de méthyle orange sur les deux échantillons d'argile.

Abstract

Textile industries release large amounts of waste water, posing a risk of toxicity. There are already treatments such as activated carbon adsorption which is effective but expensive. Clays could be alternative adsorbent materials that are both economical and less polluting. The purpose of this work is the comparative study of orange methyl adsorption by a natural clay and a modified clay (sodium clay), the results obtained clearly shows a better elimination of orange methyl by sodium clay. pH 8 promotes the adsorption of orange methyl on both clay samples.

ملخص

تطلق الصناعات النسيجية كميات كبيرة من مياه الصرف، مما يشكل خطر السمية. هناك بالفعل علاجات مثل امتزاز الكربون المنشط وهو فعال لكنه مكلف. يمكن أن تكون الطين مواد ماصة بديلة اقتصادية وأقل تلويثًا. الغرض من هذا العمل هو الدراسة المقارنة لامتناس الميثيل البرتقالي بطين طبيعي وطين معدّل (صوديوم الطين)، النتائج التي تم الحصول عليها تظهر بوضوح التخلص الأفضل من ميثيل البرتقال بواسطة طين الصوديوم يعزز pH 8 من امتزاز ميثيل البرتقال على كل من عينات الطين.

Liste des tableaux

	Titre	Page
Tableau I.1	Classification des minéraux argileux (Brindley)	7
Tableau I.2	pouvoir de fixation cationique de constituante du sol	11
Tableau II.1	Principales différences entre la physisorption et la chimisorption	16
Tableau III.1	principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	30
Tableau IV.1	Propriété physico – chimique de Mo	45
Tableau IV.2	Valeurs des constantes de Langmuir pour l'adsorption de MO	55
Tableau IV.3	Valeurs des constantes de Freundlich pour l'adsorption de MO	57

Liste des Figures

	Titre	Page
Figure I.1	représentation des couches tétraédrique octaèdre	6
Figure I.2	représentation schématique de la structure d'une argile de type TOT	6
Figure I.3	dispositif de mesure de la perméabilité	9
Figure II.1	le charbon actif	18
Figure II.2	Les gels de silice	18
Figure II.3	les alumines activées	19
Figure II.4	Les argiles activées	20
Figure II.5	les zéolithes	20
Figure II.6	Groupes principaux de la classification de Gille pour les isothermes d'adsorption en solution .L'abscisse est la concentration, l'ordonnée est la quantité adsorbée	23
Figure II.7	Classification IUPAC des isothermes d'adsorption	24
Figure III.1	Formule chimique des colorants azoïques	31
Figure III.2	Formule chimique des colorants anthraquinoniques	31
Figure III.3	formule chimique des colorants indigoïdes	32
Figure III.4	Formule chimique des colorants xanthène	32
Figure III.5	Formule chimique des colorants phtalocyanines	33
Figure III.6	Formule chimique des colorants nités et nitrosé	33
Figure III.7	Formule chimique de C .I. Basic Green 4	34
Figure VI.1	l'argile d'Ain M'lila (Om Bouaghi-Algérie)	38
Figure VI.2	Schéma de purification de l'argile [Robert et al, 1973]	39
Figure IV.3	Argile broyé + Tampon citrate-Na	40
Figure IV.4	Argile bien dispersé	40
Figure IV.5	Argile sans matière organique	40
Figure IV.6	Argile H ⁺ décarbonaté	41
Figure IV.7	Argile Na ⁺	41

Figure IV.8	Lavages jusqu'à disparition des ions Cl^-	44
Figure IV.9	l'argile sodée après le séchage	42
Figure IV.10	spectroscopie infrarouge	42
Figure IV.11	les pastilles de l'argile brute et sodée	43
Figure IV.12	spectre infrarouge de l'argile naturelle et lavée	44
Figure IV.13	méthyle orange	45
Figure IV.14	la solution mer de MO 20 mg/ L	46
Figure IV.15	dosage spectrophotométrique de la solution de MO	47
Figure IV.16	Courbe d'étalonnage de MO	47
Figure IV.17	l'argile brute avant l'adsorption	49
Figure IV.18	Dispositif expérimental de l'adsorption	49
Figure IV.19	l'adsorption de Mo sur l'argile	50
Figure IV.20	l'argile brute après l'adsorption	50
Figure IV.21	l'argile sodée avant l'adsorption	50
Figure IV.22	l'argile sodée après l'adsorption	50
Figure IV.23	Isotherme d'adsorption de MO sur argile brute et sodée à 25°	51
Figure IV.24	le pourcentage d'élimination de MO sur argile brute et sodée 25°C	52
Figure IV.25	l'argile brute avant l'adsorption	52
Figure IV.26	l'argile brute après l'adsorption	53
Figure IV.27	l'argile sodée avant l'adsorption	53
Figure IV.28	l'argile sodée après l'adsorption	53
Figure IV.29	adsorption de MO sur argile brute et sodée à différents Ph	54
Figure IV.30	Isotherme de Langmuir à 25°C	55
Figure IV.31	isotherme de Freundlich à 25°C	56

Abréviations

MO méthyle orange

Meq mliliéquivalent -grame

C_o concentrations initiales (mg.L^{-1})

C_e concentration d'équilibre (mg.L^{-1})

Q_m capacité maximale d'adsorption, en (mg/g)

KL constante de l'équation de Langmuir

KF constante de l'équation de Freundlich

R^2 coefficients de corrélation

Sommaire

Titres	Pages
REMERCIEMENTS	
DEDICACE	
LISTE DES TABLEAUX	
LISTE DES FIGURES	
LISTE DES ABREVIATIONS	
INTRODUCTION GENERALE	I
Chapitre I : généralité sur les argiles	
I.1 Les argiles	2
I. 2 Les minéraux d'argile	2
I.2.1 Minéraux à7A⁰	2
I. 2 .1.1 Kaolinite	2
I.2 .1.2 Halloysit	2
I. 2.2 Minéraux à10A⁰	3
I. 2.2.1 L'illite	3
I. 2.2.2 Montmorillonite	3
I. 2.2.3 Beidellite	4
I. 2.2.4 Vermiculite	4
I.2.3 Minéraux à14^o	4
I. 2.3.1 Chlorites	4
I.3 Classification minéralogique, épaisseur et structure des feuillets	5
I. 3.1 Le type (1/1 ou Te-Oc)	5
I.3.2 Le type (2/1 ou Te-Oc-Te)	5
I. 3.3 Le type (2/1/1 ou Te-Oc-Te-Oc)	5
I.4 Quelques propriétés physique-chimique des argiles	8
I.4.1 L'hydrophile	8
I.4.2 La porosité	8
I. 4.3 La perméabilité	9

I. 4.4 L'adsorption	10
I. 4.5 La capacité d'échange cationique est le taux de saturation	10
I. 4.5.1 La capacité d'échange cationique total (T ou CEC)	10
I. 4.5.2 La somme des cations basiques échangeables (S)	11
I. 4.5.3 Le taux de saturation basique (V)	11
I. 4.5.4 L' acidité d'échange(Ae)	12
I. 4.6 Le complexe argilo – humique	12
I. 5 Domaines d'application des argiles	13
I. 5.1 Argile et environnement	13
I. 5.2 Argiles et industries	13

Chapitre II : Chapitre II : phénomène d'adsorption

II. 1 Définition	15
II.2 Types d'adsorption	15
II. 2.1 Adsorption physique	15
II. 2.2 Adsorption chimique	15
II. 3 Les facteurs influençant l'adsorption	17
II. 4 Adsorbants	17
II. 4.1 Charbon actif	17
II.4.2 Gel de silice	18
II. 4.3 Alumine activée	19
II. 4.4 Argiles activées (ou terres décolorantes)	19
II.4.5 Tamis moléculaires	20
II. 5 Les propriétés physiques des adsorbants	21
II. 6 Capacité d'adsorption	21
II.7 Isothermes d'adsorption	22
II.7.1 Phase liquide	22
II. 7.1.1 Type S	22
II. 7.1.2 Type L	22
II. 7.1.3 Type H	23

II. 7.1.4 Type C	23
II. 7.2 Phase gazeuse	24
II. 8 Modélisation mathématique des isothermes d'adsorption	25
II.8.1 Modèle de Langmuir	25
II.8.2 Modèle de FRINDLICH	26
II.8.3 Modèle de Temkin	27
II. 9 Applications	28
Chapitre III : Les colorants synthétiques	
III.1 Définition	30
III.2 Classification des colorants	31
III.2.1 Classification des colorants selon la structure chimique	31
III.2.1.1 Les colorants azoïques	31
III.2.1.2 Les colorants anthraquinoniques	31
III.2.1.3 Les colorants indigoïdes	32
III.2.1.4 Les colorants xanthène	32
III.2.1.5 Les phtalocyanines	33
III.2.1.6 Les colorants nitrés et nitrosés	33
III.2.1.7 Les colorants triphénylméthane	34
III.2.2 Classification des colorants selon la solubilité	34
III.2.2.1 Les colorants solubles dans l'eau	34
III.2.2.1.1 Colorants basique ou cationiques	34
III.2.2.1.2 Colorants acide ou anioniques	35
III.2.2.1.3 Colorants à complexe métallique	35
III.2.2.1.4 Colorants réactifs	35
III.3 Utilisation et application des colorants	35
III.4 Toxicité des colorants	36
III.5 Les différentes méthodes de traitements des colorants	36
III.5.1 Traitement biologique	36
III.5.2 Traitement chimique	36
III.5.3 Traitement physico-chimique	36

Chapitre IV : partie expérimentale	
Introduction	38
IV.1 1Préparation de l'argile sodique	38
IV.2 Spectroscopie IR pour argile brute et modifiée	42
IV.3 Méthyle orange	45
VI.3.1 Etablissement de la courbe d'étalonnage	46
VI.3.2 Adsorptions du MO sur argile brute et sodée	48
VI.3.2 .1 Influence de concentration sur l'adsorption	48
VI.3. 2 .2 Influence de pH sur l'adsorption	52
VI.3.4 Linéarisation des isothermes d'adsorption en mode statistique	54
CONCLUSION GENERALE	58
LISTE DES REFERENCES	60

Introduction générale

Introduction générale

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société, encourageant donc le développement de procédés pour l'amélioration des méthodes de dépollution, tout en axant sur la réduction des facteurs sources de pollution. La nécessité de comprendre les mécanismes intervenant dans ces processus a conduit à de nombreux travaux de recherches tant au niveau fondamental qu'appliquer.

Parmi les causes majeures de cette pollution on peut citer les colorants organiques, ces derniers se trouvent dans les eaux usées de fabrication, sont actuellement un problème majeur pour les gestionnaires de l'environnement. Plusieurs techniques de traitement, y compris le traitement biologique, coagulation, flottation, oxydation, ozonation et nanofiltration ont été utilisées dans l'élimination des colorants organiques des eaux usées.

L'adsorption est l'une des méthodes efficaces avec avantages d'efficacité de traitement élevée et inoffensif pour traiter l'eau. à cause de sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé mais reste très onéreux et nécessite en plus une régénération, constituant un facteur limitant. La recherche d'adsorbant peu coûteux et abondants nous incite à se focaliser sur d'autres adsorbants.

Les argiles sont largement appliquées dans de nombreux domaines tels que les polymères nanocomposites, adsorbants pour les ions de métaux lourds, les catalyseurs, les champs de réaction photochimiques, les céramiques, remplissage et revêtement de papier, capteurs et biocapteurs, en raison de leur haute surface spécifique, stabilité chimique et mécanique, et une variété de propriétés de surface et de structure. Les argiles les plus utilisées comme nano-adsorbants sont la montmorillonite, la smectite et argiles de type kaolinite.

La présente étude s'inscrit dans cette perspective en essayant de tester une argile de la région de Ain M'lila (Oum El Bouaghi) à l'état naturelle et modifiée afin d'éliminer le méthyle orange, par adsorption,

Le mémoire s'articule en trois chapitres :

Introduction générale

Dans une première partie nous présenterons, le premier chapitre concernant les argiles, les différents types existant ainsi que leurs structures.

Le second chapitre est consacré au phénomène d'adsorption, les différents facteurs influençant l'adsorption, et les différentes isothermes appliquées pour ce phénomène.

Le dernier chapitre représente l'étude expérimentale de l'adsorption de méthyle orange par une argile naturelle et une argile sodique, et la modélisation des isothermes trouvées par les équations de Langmuir et Freundlich.

Et enfin nous terminerons avec une conclusion générale

I.1 Les argiles

Les argiles composée principalement de silicates d'alumine plus ou moins hydratée de formule général ($n\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$), des alcalin, des alcalino – Terreux et du fer. Ce sont l'ensembles des particules dont la tailles est inferieure à $2\mu\text{m}$, sont formées de mélanges de minéraux argileux, des gel amorphes , des particules de quartz, de calcaire, de mica, divers oxydes et hydroxydes cristallisés divers sulfures, etc. le type d'argile dépend du rapport silice / alumine , le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est proche de 2, des argiles à deux couches ,le rapport reste proche de 3 pour les argiles à trois couche[1,2,3,].

I. 2 Les minéraux d'argile

La classification minéralogique (minéraux argileux) est basée essentiellement sur la structure des feuillets, leur épaisseur (7, 10,14Å pour les principaux feuillets élémentaires) [3].

I.2.1 Minéraux à 7Å⁰

Les minéraux de se groupe sont caractérisée par une structure comprenant une couche tétraédrique et une couche octaédrique.

I. 2 .1.1 Kaolinite

Minéral argileux de type 1/1 dioctaédrique a équidistance stable entre les feuillets.

Sa formule est la suivante :



La formation de la kaolinite est liée à une concentration égale en Si et Al en milieu acide.

La (CEC) varier du 3à15 meq /100g.

La surface spécifique est de l'ordre 40 m^2 .

I.2 .1.2 Halloysite

Minéral argileux de type 1/1 dioctaédrique sans remplacement tétraédrique a équidistance variable, dont la formule générale est la suivant :



Chapitre I : généralité sur les argiles

L'halloysite est constituée de feuillets identiques à ceux des minéraux de la famille de la kaolinite mais ils sont séparés par une couche de molécule de l'eau, déshydrations, le minérale perd une partie de son eau et on obtient une métahalloysite [1, 3, 4, 5].

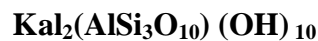
I. 2.2 Minéraux à 10A⁰

Ce groupe est caractérisé par un feuillet qui est une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques.

I. 2.2.1 L'illite

Minéral argileux dioctaédrique de type 2/1 à équidistance stable entre les feuillets, elle est du type mica dans lequel la liaison entre les feuillets est moins forte. Elle renferme moins de potassiums et plus d'eau que les véritables micas ; à cause de remplacements isomorphiques, sa composition chimique est susceptible de grande variation.

Sa formule chimique est :

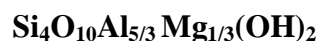


Leur CEC varie de 10 à 40 meq/100g et leur surface spécifique peut atteindre 90 m².

I. 2.2.2 Montmorillonite

Minérale argileuse de type 2/1 octaédrique à équidistance variable entre les feuillets.

Sa formule est :



L'Al en position octaédrique peut être remplacé par Mg, ce qui crée un déficit de valence, compensé par un ion extérieur, le plus souvent Na, mais aussi parfois Ca. Ces ions Na ou Ca, moins liés que les ions K des micas, s'échangent facilement avec d'autres cations et permettent l'extension du feuillet. Les liquides organiques peuvent également être adsorbés.

La composition chimique de ces minéraux oscille entre un pôle alumineux (montmorillonite, sensu stricto), un pôle ferrique (nontronite) et un pôle magnésien (saponite).

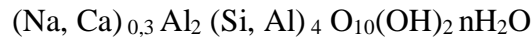
Sa CEC est atteinte 80 à 130 meq /100g, la surface spécifique est de l'ordre de 800 m²/g.

I. 2.2.3 Beidellite

Minérale argileux de type 2/1 à réseau expansible, appartenance au groupe des (smectites) dioctaédrique, très voisin de la montmorillonite mais plus riche en (Si).

Sa CEC est voisine de 100 meq /100 g, on la trouve assez fréquemment dans les sols des régions semi – arides.

Sa formule est la suivante :



I. 2.2.4 Vermiculite

Minéral argileux de type 2/1 trioctaédrique, proche des (smectites) dont la structure est équilibrée par des ions interfoliaires qui sont le plus souvent Mg et parfois Ca. Ce sont des (chlorites) car l'espacement réticulaire tombe à 10 Å après chauffage, et ce ne sont pas des (smectites) car elles ne gonflent pas. Dans les sols, les vermiculites sont principalement des argiles de transformation par dégradation des (micas) ou de (illites), elles présentent une forte capacité d'échange : 100 à 150 meq /100g, la surface spécifique est de l'ordre de 400 à 500 m²/g [1,3, 4,5].

Sa formule est la suivante :



I.2.3 Minéraux à 14°

Les feuillets de ce groupe sont séparés par deux plans d'hydroxyde compacts délimitant une cavité octaédrique. Lorsque les plans d'ion hexagonaux sont situés en surface des feuillets, des cavités hexagonales apparaissent.

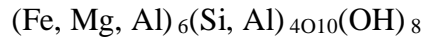
I. 2.3.1 Chlorites

Les chlorites à feuillets élémentaires épais de 10 Å du type 2/2/1, le groupe des chlorites comprend d'une part de chlorites vrais trioctaédriques bien cristallisés, ces chlorites vrais sont à équidistance stable. Ce groupe comprend d'autre part, les pseudos

Chapitre I : généralité sur les argiles

chlorites ou chlorites gonflantes dioctaédrique, sont présentant des propriétés analogues à celles des montmorillonites, par traitement avec les polyalcools [1, 3, 5,6].

Sa formule est la suivante :



I.3 Classification minéralogique, épaisseur et structure des feuillets

L'épaisseur des feuillets classé on trois grandes familles (7 Å, 10 Å et 14 Å) qui correspondent à un nombre de couche d'oxydes tétraédriques (Si) et octaédrique (Al, Ni, Mg, Fe, Mn, Na, K.....).

Les minéraux argileux classés par l'Association Internationale pour L'étude de l'Argile (A I E A) en trois types selon le nombre de couche constituant les feuillets : minéraux argileux 1/1, minéraux argileux 2/1, minéraux argileux 2/1/1.

I. 3.1 Le type (1/1 ou Te-Oc) : est le plus simple, avec un feuillet formé par l'association de deux Couche superposées (couche tétraédrique de silice, couche octaédrique de d'aluminium), d'un espace interfeuillets 7 Å.

I.3.2 Le type (2/1 ou Te-Oc-Te) : est constitué à trois couche, deux couches tétraédrique de silice encadrent une couche octaédrique d'aluminium, d'un espace interfeuillets 10 Å.

I. 3.3 Le type (2/1/1 ou Te-Oc-Te-Oc) : présent un feuillet à trois couches complétées d'une couche supplémentaire octaédrique à base de Mg ou suivant les cas, d'une espace interfeuillets 14Å° [6,7].

Chapitre I : généralité sur les argiles

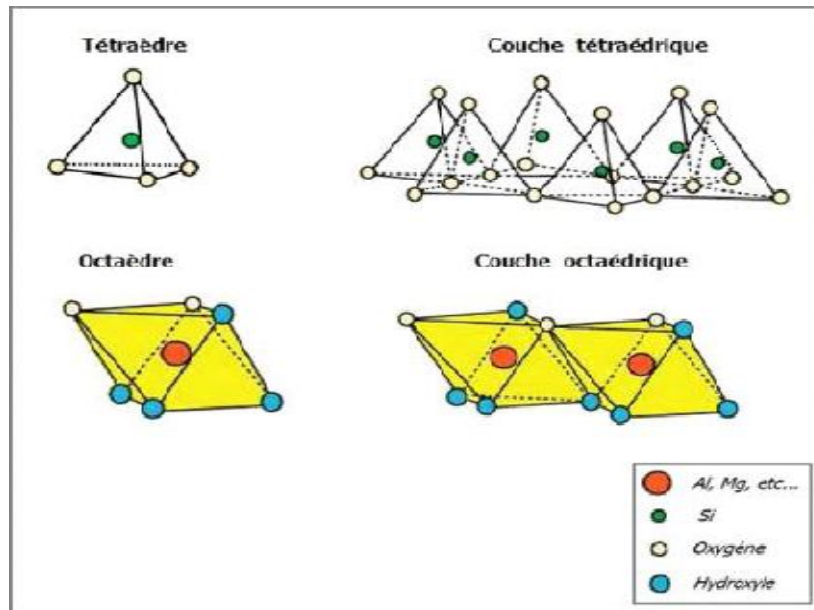


Figure I.1 : représentation des couches tétraédrique octaèdre

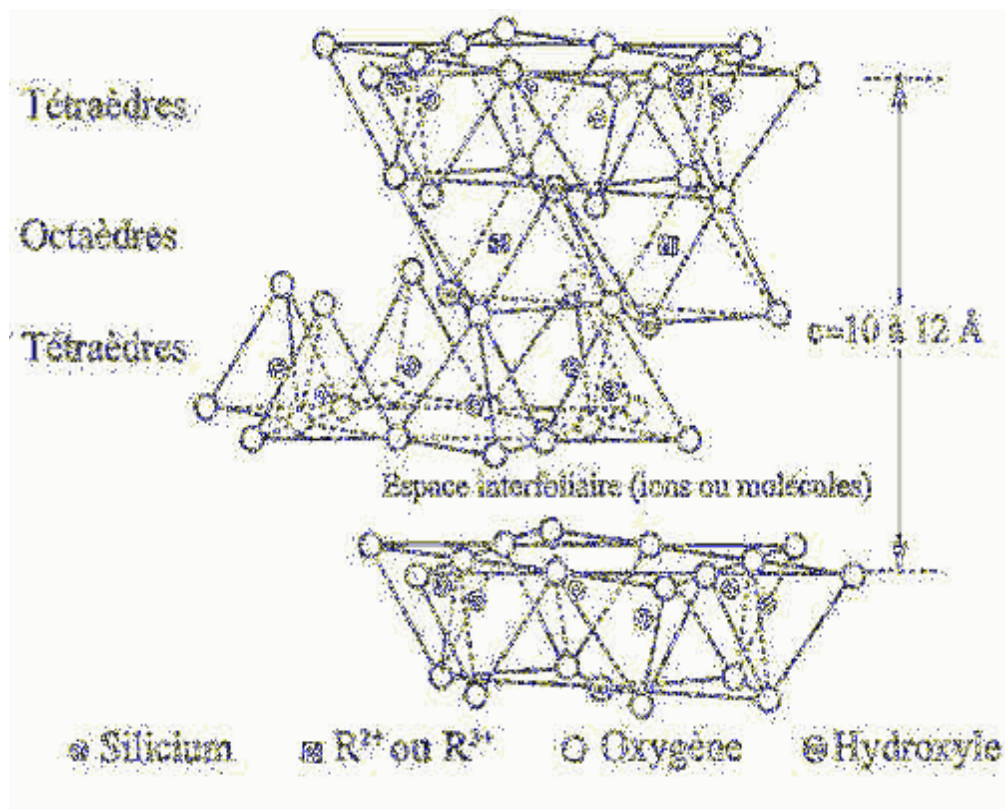


Figure I.2: représentation schématique de la structure d'une argile de type TOT

Chapitre I : généralité sur les argiles

Tableau I.1: Classification des minéraux argileux (Brindley) [3]

Types	Groupes	Sous- groups	Principales espèces
1/1	Kaolinite-Serpentine	Diocatédrriques	Kaolinite Halloysite
		Trioctatédrrique	Chrysolite Antigorite
2/1	Pyrophyllite-talc	Diocatédrriques	Pyrophyllite
		Trioctatédrrique	talc
	Smectites	Diocatédrriques	Montmorillonite Beidellite Nontronite
		Trioctatédrrique	Saponite Hectorite
		vermiculite	Diocatédrriques
	Trioctatédrrique		Vermiculite-tri
	Mica	Diocatédrriques	Muscovite Paragonite
		Trioctatédrrique	Biotite Phlogopite
		Mica dur	Diocatédrriques
	Trioctatédrrique		Clintonite
2/1/1	Chlorites	Diocatédrriques	Sudoite
	Trioctatédrrique	Trioctatédrrique	Penninite Prochlorite Clinochlore

Le tableau de Classification de (Brindley) donne des détails sur groupe, les sous-groupes et les espèces sont donnés.

I.4 Quelques propriétés physique-chimique des argiles

I.4.1 L'hydrophile

Les argiles sont hydrophiles, surtout les gonflantes de type 2/1 dont les feuillets s'assemblent en un véritable réseau pénètre dans les espaces ainsi et augmentent la réserve hydrique du sol. Les argiles plongées dans l'eau, celles-ci gonflent puis désagrègent en dégageant des bulles d'air et en donnant une suspension colloïdale de fines particules (micelles de moins de 0,001 mm de diamètre) [6,8].

I.4.2 La porosité

La porosité du sol est le volume total des pores dans l'unité de volume de sol. La porosité totale est la somme de la porosité capillaire et non capillaire.

La porosité capillaire ou microporosité correspond au volume des pores capillaire qui retiennent l'eau après ressuyage (pore \square 8μ) alors que la porosité non capillaire ou macroporosité c'est le volume des pores les plus grossiers (pore \square 8μ) occupé par l'air après ressuyage des pluies. Cette porosité exprimée en pourcentage d'espace vide par unité de volume du sol.

La porosité totale est donnée par la formule.

$$P = \frac{D - D'}{D} \cdot 100$$

La porosité (P) est en relation étroite avec deux valeurs caractéristiques : la densité réelle et la densité apparente.

La densité réelle (D) de la fraction solide, indépendant des vides : pour les silicates, pauvres en matière organique, elle varie peu, entre 2,6 et 2,7 : on peut mesurer avec précision à l'aide d'un pycnomètre.

La densité apparente (D') est la densité du sol sec, concernant l'ensemble de fraction solide et pores. Pour la majorité des sols, la densité apparente (D') varie de 1 à 2 [7, 9].

I. 4.3 La perméabilité

La perméabilité à l'eau est la propriété qu'a le sol d'adsorbé et de laisser passer l'eau venue de la surface. La perméabilité d'un sol est définie par la vitesse d'infiltration de l'eau de gravité en (cm) par seconde (ou par heure, si la vitesse est lente).

La loi de darcy est :

$$Q = \frac{H + H'}{H} S$$

Le coefficient **K** est calculé par le débit **Q** obtenu à l'aide du dispositif de filtration sur colonne. Indique sur la figure suivante :

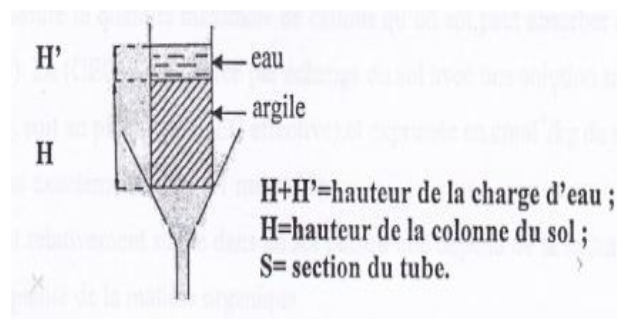


Figure I. 3: dispositif de mesure de la perméabilité [7]

Cette loi s'applique au cas des pores saturés, lorsqu'il existe une tranche d'eau (H') à la surface du sol ; on définit aussi un coefficient **K** beaucoup plus faible, qui s'applique aux cas des pores non saturés (les pores non saturés contiennent de l'air et une pellicule d'eau plus ou moins épaisse, sur les parois solide [8 ,10].

I. 4.4 L'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Le phénomène est général pour toutes les surfaces [10].

Les solides dans les milieux naturels (argile, silice.....) possèdent des surface spécifique variables avec l'état physicochimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés, saturation de la surface par les molécules organique). Ainsi certaines argiles, montmorillonite par exemple, ont une surface, accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à 800 m²/g. Leur capacité d'adsorption est très variable mais constitue le milieu naturel [11] (L'adsorption sera discutée dans le chapitre 2).

I. 4.5 La capacité d'échange cationique est le taux de saturation

Tout les complexes adsorbant ne présentent pas la même capacité à fixer les ions, les proportions des différents cations varient également selon l'ambiance physico-chimique général. Il est pourtant d'un grand intérêt de comparer des sols différents au sujet de quantité de cation basique fixé par rapport aux cations acides ; c'est une bonne indication de la fertilité minérale mais aussi du degré général d'évolution. Pour ce faire, quatre valeurs sont à définir et estimer : la capacité d'échange cationique CEC, la somme des cations basique échangeable (S), l'acidité d'échange (Ae) et le taux de saturation (V) [6].

I. 4.5.1 La capacité d'échange cationique total (T ou CEC)

La(CEC) mesure la quantité maximale de cation qu'un sol peut absorber (pour 100g de matière sèche). La (CEC) est mesurée par échange du sol avec une solution saline, soit à un pH du sol (CEC effective), et exprimée en cmol⁺/Kg de sol sec.

1 cmol⁺/Kg est exactement égale à 1 meq/100g.

La (CEC) est relativement stable dans un sol puisqu'elle dépend de la texture ainsi que du taux et de qualité de la matière organique.

Par rapport à la cationique, la capacité d'échange anionique est peu importante, de l'ordre de 5%. Les anions ne sont que faiblement échangés et restent généralement fixés aux cations [6,7].

Minéraux	CEC (cmol ⁺ /Kg)
Argile1/1 -kaolinite	2 - 1
Argile2/1 -illite	10 - 50
Argile2/1 - montmorillonites	80 -150
Argile2/1 - vermiculite	100 - 150
Argile2/1/1 - chlorite	5 - 40

Tableau I.2: pouvoir de fixation cationique de constituante du sol [7].

I. 4.5.2 La somme des cations basiques échangeables (S)

La somme des cations basique échangeables est mesurée par le dosage sélectif de chaque cation, âpre échange dans une solution saliné, généralement KCl, ou NH₄Cl. Les quasi – totalité des cations sont dit (basique) car ils alcalinisent le sol en neutralisation les acide. Dans la pratique on ne dose généralement que les quatre plus important, Ca²⁺ Mg²⁺, K⁺ et Na⁺, les ions basiques se classent, en ce qui concerne la force d'échange, de la façon suivante : Ca²⁺ □ Mg²⁺ □ K⁺ □ Na⁺ [6,7].

I. 4.5.3 Le taux de saturation basique (V)

Le taux de saturations basique (V) : rapport entre la somme des cations basique échangeable S et la capacité d'échange cationique CEC ou T, exprimé en pourcentage.

Le taux de saturation en cation basique est calculé comme suit:

$$V = \frac{S(\text{meq}/100\text{g})}{T(\text{meq}/100\text{g})} \cdot 100$$

Chapitre I : généralité sur les argiles

Un sol est dit saturé lorsque $S = T$, $S/T = 100\%$; il n'y a dans ces conditions aucun ion acide : c'est le cas des sols à fort réserve calcique. Dans la pratique, on admet qu'un sol se comporte en dessous de 85 - 90% [6,7].

I. 4.5.4 L'acidité d'échange(Ae)

L'acidité d'échange (ou acidité potentielle, acidité total, acidité de réserve) (Ae) :
Somme des charges cationiques acides fixées sur le complexe.

Ae = les cations acides H^+ et Al^{3+} .

L'acidité d'échange est souvent calculée par différence entre la capacité d'échange CEC et la somme des cations basiques échangeable S ; on la détermine aussi directement. Par titration potentiométrique. Elle est constituée du proton H^+ , véritable cation acide, et de l'aluminium Al^{3+} , acidifiant le milieu par ses anions hydroxydes OH^- liés qui laissent des protons libres par dissociation de la molécule d'eau [6].

I. 4.6 Le complexe argilo – humique

Le complexe argilo – humique (ou complexe adsorbant), complexe adsorbant est un ensemble des substances du sol, constitué par l'association des molécules organiques humifiées et des argiles.

Le calcium ou le fer relie les deux composants de base du complexe organo–minéral, l'argile et l'humus, qui sont électro-négatifs.

Le calcium donne des liaisons solides, très stable, qui empêchent une minéralisation trop rapide de la matière organique humifiée et qui s'opposent à la dispersion des argiles.

Le complexe humus – calcium – argile confère au sol une teinte noire, bien visible dans les sols carbonatés, le complexe humus – fer – argile colore le sol en brun.

La formation et la stabilité du complexe argilo – humique dépendent ainsi de la quantité et qualité de la matière organique, de la présence de certaines argiles et de cation de liaisons [6].

I. 5 Domaines d'application des argiles

I. 5.1 Argile et environnement

Les argiles jouent un rôle significatif dans une gamme variée de problèmes environnementaux et ces applications augmentent sans cesse :

- rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs et leur réactivité vis – à vis de ceux – ci.
- Ils peuvent aussi servir comme barrière pour empêcher l'infiltration des produits radioactifs vers les couches plus profondes du sol et puis vers les nappes phréatiques.

[12, 13, 14, 15, 16,17].

- Purification d'huiles usagées au moyen d'une argile.
- Rôle dans la cosmétique (masque de bouts) [15, 16].

I. 5.2 Argiles et industries

Les argiles sont fréquemment utilisées comme minéraux industriels, comme Kaolin, Ball clays, ce sont des argiles plastique constituées principalement de kaolinite avec une contribution mineur d'illite.

- Ces argile donnent force et malléabilité a des céramique avant cuissons.
- On les trouve également dans la céramique de vaisselle.
- Dans l'industrie pétrolière, on injecte de la boue à base d'argile liquide dans les puits de pétrole.

Kaolin est utilisé pour donner :

- Un enduit pour papier.
- Des composants pour céramique [18,19, 20, 21, 22].

II. 1 Définition

L'adsorption est un phénomène physico - chimique qui consiste en l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (solide – liquide, solide gaze). Le phénomène est général pour toutes les surfaces. Le support (solide) est l'adsorbant, et le composé fixé (un gaz ou un soluté) appelé l'adsorbat, lorsque les particules mobiles fixent en surface on dit qu'elles s'adsorbent [10].

II.2 Types d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption sont divisés en deux grandes familles, en fonction de la nature des liaisons entre les molécules d'adsorbat et le solide : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

II. 2.1 Adsorption physique

L'adsorption physique, encor appelée physisorption est la première étape de l'adsorption.

L'adsorption physique (électrostatique) entre le composé et les atomes ou molécule présents la surface de l'adsorbant : l'adsorption de surface. L'adsorption physique est normalement un processus instantané, même ou température les plus basses. La nature des liaisons dans l'adsorption physique est de types VAN DER WAALS entre la surface du solide et les molécules adsorbées [23,24].

II. 2.2 Adsorption chimique

L'adsorption chimique, encore appelée chimisorption. C'est un phénomène exothermique lent implique des énergies de liaisons parfois importantes. Il s'agit d'une redistribution des électrons sur de nouvelles orbitales. Suivent les molécules organique, les liaisons mise en jeu avec les composant du sol (argiles) sont différente, l'énergie implique sera plus ou moins élevée et déterminera la force de l'adsorption, de la liaison.

Chapitre II : phénomène d'adsorption

Les deux types d'adsorption sont :

- Adsorption spécifique due à des sites chargés à la surface de l'adsorbant. Les sites exerçant des forces importantes sur les molécules. La capacité d'adsorption est directement liée au nombre de sites par unité de surface.
- Adsorption non spécifique est plus générale. Les liaisons sont moins fortes. Cette adsorption est reliée à la surface spécifique [23].

Tableau II.1 : Principales différences entre la physisorption et la chimisorption [25]

Propriétés	Adsorption Chimique Chimisorption	Adsorption Physique Physisorption
Nature des interactions	Liaisons fortes (covalent ou ioniques)	Liaison faibles (forces de Van der Waals, dipôle dipôle ou de dispersion)
Type des Interactions	Chimique	Physique
Saturation	Monocouche	Multicouche
Caractère de la surface	Produisant une modification des molécules adsorbées (perturbant leurs structures électroniques)	N'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.
Chaleur d'adsorption	Entre 40 et 800 kJ.mol ⁻¹	Entre 5 - 40 kJ.mol ⁻¹
Cinétique d'adsorption	Lente, pouvant être catalysée	Rapide, n'est pas un processus catalysé
Nature de l'adsorption	Irréversible (spécifique)	Réversible (non spécifique)
Température du processus	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température
Energie	Plus élevée	Faible

II. 3 Les facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

- Nature de l'adsorbant : surface spécifique, chimie de surface, pH_{pzc} (pH de point de charge nulle).
- La nature de l'adsorbat.
- Ph.
- Polarité.
- Température.
- Cas de mélange. [26].

II. 4 Adsorbants

Tout les solides agissent comme adsorbants sont caractérisés par la structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou organique), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité.

Les adsorbants les plus utilisés dans les applications industrielles sont les suivants.

II. 4.1 Charbon actif

Disponible en poudre ou en grains, le charbon actif est obtenu par traitement spécial (pyrolyse) charbon naturels (anthracite, tourbe) ou artificiels (bois de noix de coco carbonisé). Après traitement, le charbon actif dispose d'une surface spécifique de l'ordre 500 à 1000 m^2/g avec des pores de 10 à 60 Å , une faible densité apparente (0,5 Kg par litre) et surtout deux propriétés principales : un pouvoir adsorbant et un pouvoir catalyseur.

Le charbon actif est utilisé pour :

- La décoloration des jus sucrés et des graisses végétales,
- La production d'eau potable, pour ses propriétés de catalyseur dans le traitement de l'eau (désodorisation par déchloration et détoxication de l'eau ozonée),
- La récupération des solvants,
- Le conditionnement de l'air.

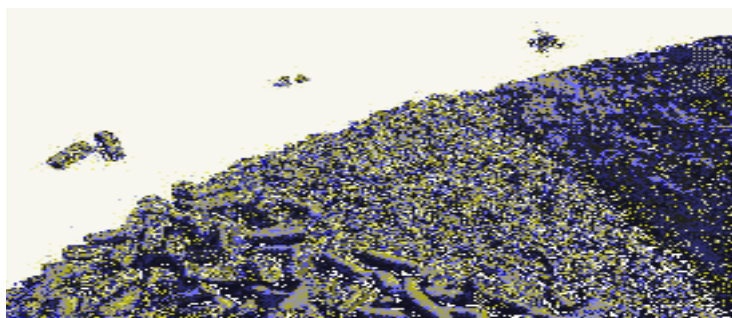


Figure II.1: le charbon actif

II.4.2 Gel de silice

Le gel de silice se présente sous la forme de grains durs et poreux avec une surface spécifique de 600 à 800 m², dont la taille des pores varie de 20 à 50 Å. Il s'obtient par action de l'acide chlorhydrique sur une solution de silicate de sodium. Le gel de silice est employé essentiellement à la déshydratation des gaz et liquides et également au fractionnement des hydrocarbonés.



Figure II.2 : Les gels de silice

II. 4.3 Alumine activée

L'alumine activée dispose d'une surface de 200 à 500 m² avec des pores de 20 à 14 Å. Elle résulte du traitement thermique de l'oxyde d'alumine précipité ou de la bauxite. L'alumine est utilisée dans le séchage des gaz et des liquides.

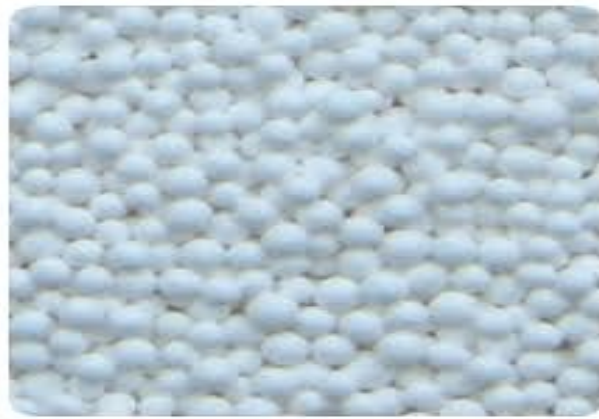


Figure II.3 : les aluminés activées

II. 4.4 Argiles activées (ou terres décolorantes)

On obtient les argiles activées par addition d'eau à certaines qualités d'argiles (bentonite, kaolinite, terre de Fuller) puis incorporation à la pâte ainsi obtenue d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique. L'opération est suivie d'un lavage et séchage à des conditions déterminées. Il apparaît qu'une valeur du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ plus grande confère à l'adsorbant un pouvoir de décoloration plus important.

La décoloration et la purification des huiles minérales et végétales utilisent ce type d'adsorbant.



Figure II.4 : Les argiles activées

II.4.5 Tamis moléculaires

Du groupe des aluminosilicates cristallin, les tamis moléculaires appartiennent à la famille de minéraux connue sous le nom de (zéolithes). Leur structure cristalline consiste essentiellement en un squelette tridimensionnel de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 , reliés entre eux par la mise en commun d'atome d'oxygène. Le diamètre effectif des pores est de 3 à 5 Å pour les filtres moléculaires commercialement appelé (type A) et de 8 à 11 Å pour ceux ce type X. les tamis moléculaires permettent la séparation des molécules d'un mélange d'après leur taille et leur forme, par exemple la séparation à chaîne linéaire et des hydrocarbures à chaînes ramifiés ou hydrocarbures cycliques [27].



Figure II.5 : les zéolithes

II. 5 Les propriétés physiques des adsorbants

Tous les adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physique :

- porosité interne.
- fraction de vide externe correspondant à un garnissage en vrac.
- Masse volumique de la particule.
- Masse volumique réelle.
- surface spécifique des pores.
- Rayon moyen des pores [28].

II. 6 Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption, Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètre qui concernent l'adsorbat (taille de molécules, solubilité dans l'eau,.....etc.)

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante,

$$q_t = \frac{(C_0 - C_e)}{m} v$$

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

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

C_e : Concentration du colorant (mg/l) à l'instant du processus d'adsorption.

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

$m_{\text{adsorbant}}$: Masse du support (g) [28].

Chapitre II : phénomène d'adsorption

La capacité d'adsorption du solide dépende de plusieurs paramètres :

- La surface spécifique des matériaux : les solide dans les milieux naturels (argile, cilice) possèdent des surface spécifique variable avec l'état physicochimique du milieu aqueux (pH, nature des saturations de la surface par les molécules organique...).
- La nature de la liaison adsorbat – adsorbant, c'est –à- dire de l'énergie libre d'interaction ente e sites d'adsorption et la molécule en contacte avec la sur la surface.
- Le temps de contact entre le solide et les solutés : A l'équilibre il ya a échange dynamique entre les molécules de la phase adsorbée et celles restant en solution [11].

II.7 Isothermes d'adsorption

II.7.1 Phase liquide

Une isotherme d'adsorption est la variation $Q_e = f(C_e)$ de la quantité Q adsorbé sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre C du composé adsorbable, à une température donnée. La quantité adsorbé à l'équilibre peut s'exprimé dans différentes unités ; on utilise principalement dans le cas d'adsorption en phase aqueuse la masse d'adsorbat par masse de solide.

Les isothermes d'adsorption en milieu aqueux sont déterminées expérimentalement en mettant en contact un adsorbat en solution aqueuse (par exemple le méthyle orange) et un adsorbat (par exemple TiO_2) [29].

II. 7.1.1 Type S

Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire (ex : phénol sur alumine).

II. 7.1.2 Type L

Langmuir normal, indique l'adsorption à molécules bifonctionnelles.

II. 7.1.3 Type H

Indique une haute affinité, souvent observé pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

II. 7.1.4 Type C

Ligne droite. Signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, avec toujours le même partage (partage constant). Concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant [30].

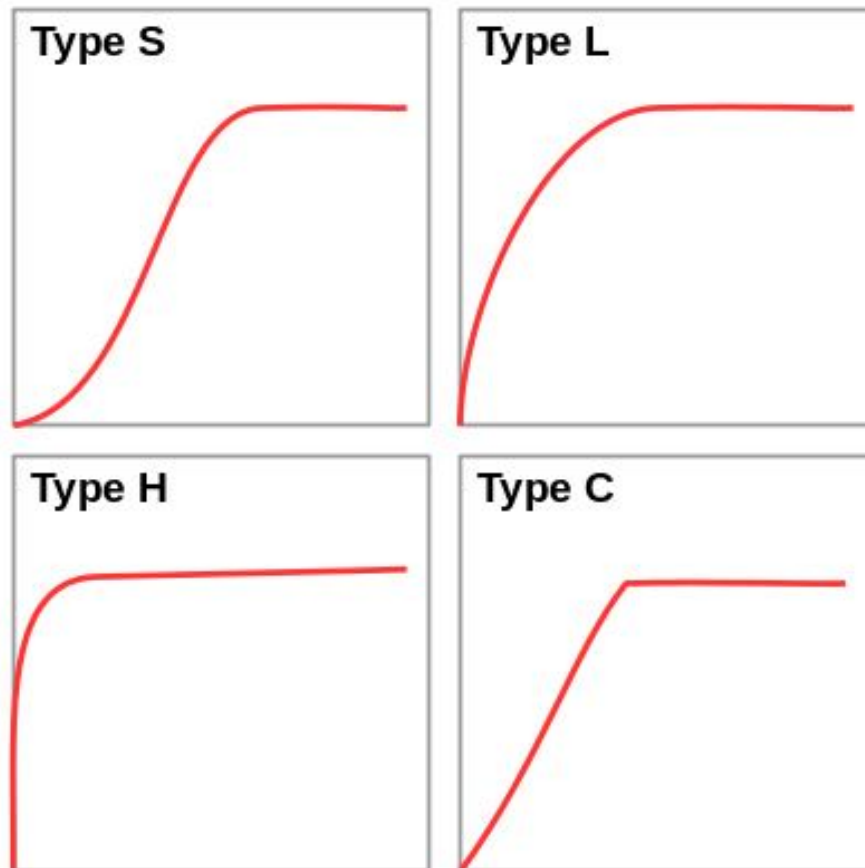


Figure II.6 : Groupes principaux de la classification de Gille pour les isothermes d'adsorption en solution .L'abscisse est la concentration, l'ordonnée est la quantité adsorbée.

Chapitre II : phénomène d'adsorption

II. 7.2 Phase gazeuse

Les isotherme d'adsorption – désorption sont les courbe les plus fréquemment rencontrées dans la littérature. Elles sont le plus souvent représentées par la quantité de matière adsorbée n^a en fonction de la pression relative de l'adsorbat (p/p_s) à la température T . Elles fournissent des indications concernant l'affinité d'adsorption dans le domaine des basses pressions et la capacité d'adsorption dans le domaine des hautes pressions. Elles permettent également d'accéder à la surface spécifique et de donner des informations sur la nature de la porosité (volume poreux, diamètre et distribution de taille des pores ...). Ces isothermes d'adsorption (figure I 5) sont classées selon leur allure en six catégories définies par la classification IUPAC (Sing et al 1985).

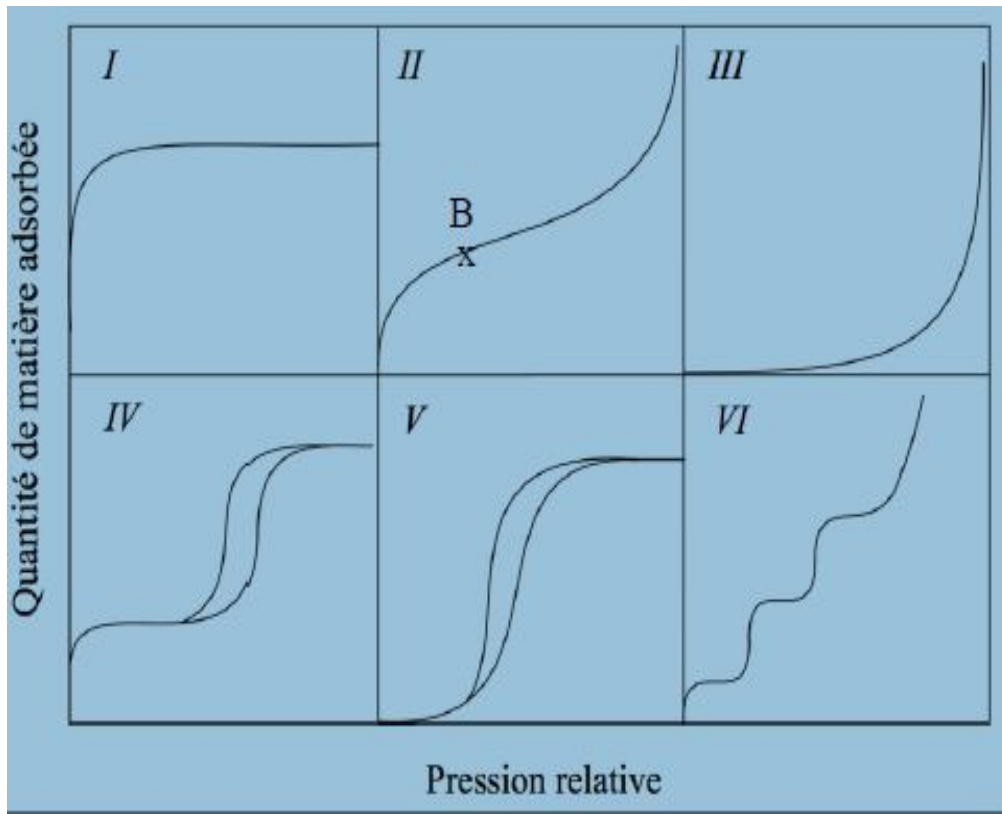


Figure II.7 : Classification IUPAC des isothermes d'adsorption

Chapitre II : phénomène d'adsorption

Une isotherme de type I réversible et caractéristique de l'adsorption sur des matériaux microporeux (diamètre de pores inférieur à 2 nm). La partie concave de l'isotherme par rapport à l'axe de la pression relative traduit une forte affinité d'adsorption.

Les isothermes de type II et III réversibles sont représentatives de l'adsorption sur des solides non poreux ou macroporeux (diamètre de pores supérieur à 50 nm). Elles représentent généralement une adsorption monocouche - multicouche. Elles sont caractérisées une adsorption illimitée à saturation et une affinité d'adsorption pouvant être plus ou moins forte. Dans le cas des isothermes de type II, la présence d'un point B peut rendre compte de la formation de la monocouche ou de l'équivalent monocouche.

Les isothermes de type IV et V sont caractéristiques de l'adsorption sur les solides mésoporeux (diamètre de pores compris entre 2 et 50 nm). voire sur certains solides microporeux (type V). Elles présentent une adsorption fine à saturation. L'allure des isothermes à basse pression relative témoigne d'une affinité d'adsorption forte (type IV) et faible (type V). La présence d'une boucle d'hystérèse résulte généralement de phénomènes de condensation capillaire dans les mésopores.

Les isothermes de type VI témoignent de l'adsorption multicouche sur des solides uniformes et non poreux [31].

II. 8 Modélisation mathématique des isothermes d'adsorption

II.8.1 Modèle de Langmuir

L'équation de LANGMUIR suppose que l'adsorption a lieu sur des sites de même énergie et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules. Elle est applicable à l'adsorption monomoléculaire et s'exprime par :

$$\Gamma = \frac{X}{M} = \Gamma_{\max} \frac{KCe}{1 + KCe}$$

Chapitre II : phénomène d'adsorption

X/M : Quantité de soluté adsorbé par unité d'adsorption (mg/g).

Γ_{max} : Quantité adsorbé par unité de masse d'adsorbant et formant une couche monomoléculaire en surface.

X : Quantité adsorbée.

M : Masse de l'adsorbant.

K : Constante d'équilibre thermodynamique.

C_e : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre.

En mettant l'équation précédente sous la forme :

$$\frac{C_e}{\Gamma} = \frac{C_e}{\Gamma_{max}} + \frac{1}{K\Gamma_{max}} \quad [24].$$

II.8.2 Modèle de FRINDLICH

Le modèle établit une relation entre la quantité d'impureté adsorbée et la quantité restante en phase liquide ; elle s'exprime par :

$$\Gamma = \frac{X}{M} = K C_e^n$$

K, n : constantes de FRINDLICH caractéristique du polluant et de l'adsorption concerné.

C_e : Concentration résiduelle de l'adsorbat l'équilibre (mg/g).

La linéarisation de cette équation donne :

$$\text{Log} \frac{X}{M} = \log (k \cdot C_e) = \log k + n \log C_e$$

C'est une droite de pente n et d'ordonnée à l'origine $\log K$. L'extrapolation de cette droite pour $C_e = C_0$ donne la capacité ultime d'adsorption ou capacité à saturation Γ [32].

II.8.3 Modèle de Temkin

Temkin et pyzhev considèrent l'effet des interactions entre adsorbant/adsorbat sur l'isotherme d'adsorption, et suggèrent que, à cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption décroît linéairement avec la croissance du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant selon cette formule :

$$q_e = B \ln (aC_e)$$

Linéarité sous la forme :

$$q_e = \frac{RgT}{bt} \ln a_t + \frac{RgT}{bt} \ln C_e$$

b_t : constante de Temkin liée à la chaleur de sorption (j/mol).

a_t : constante de l'isotherme de Temkin (L/mg).

R_g : constante des gaz parfaits (8.314J/mol K).

T : température (K) .

C_e : concentration à l'équilibre (mg/l) [33].

II. 9 Applications

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir :

- La rétention des petites particules, comme par exemple les colloïdes ;
- La rétention des composants à très faible concentration , par exemples des impuretés ou des molécules et des ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs, ou saveurs désagréables, voir une toxicité ;
- La sélectivité de l'adsorption par rapport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications, on cite :

- Le séchage, purification et désodorisation des gaz.
- Le raffinage des produits pétroliers.
- La catalyse de contact.
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation.
- La décoloration des liquides [27].

Chapitre III : Les colorants synthétiques

III.1 Définition

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

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps ou par transmission ou diffusion [34].

Le tableau III.1 : présente les groupes chromophores et auxochromes classés par intensité décroissante.

Tableau III.1: principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [35].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	amine primaire (Amino -NH ₂)
Nitroso (-N=N ou -N-OH)	amine secondaire (Méthylamino -NHCH ₃)
Carbonyle (□C=O)	amine tertiaire (Diméthylamino - (NHCH ₃)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyle (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (□C=S)	Groupes donneurs d'électrons
Méthine (-CH=, ou -CR=)	NH ₃ , COOH, -SO ₃ H
Azométhine (-CH=NH)	Iode (I)
Azométhine N substitué (-CH=N-)	Bromo (Br ⁻)
Azoxy (-N=N ou -N-N-)	Chloro (Cl)
↓ \ / o o	

III.2 Classification des colorants

III.2.1 Classification des colorants selon la structure chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore.

III.2.1.1 Les colorants azoïques

Les colorants « azoïques » sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo ($-N=N-$) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïques symétriques et dissymétriques).

Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques liés par un groupe chromophore azo.

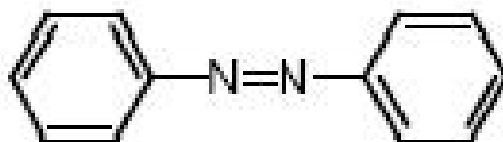


Figure III.1 : structure chimique des colorants azoïques

III.2.1.2 Les colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyle ou amines.

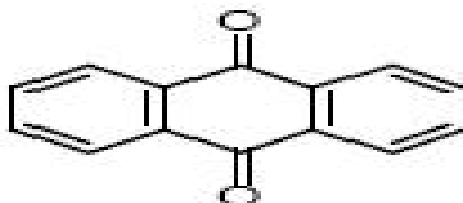


Figure III.2 : structure chimique des colorants anthraquinoniques

III.2.1.3 Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise

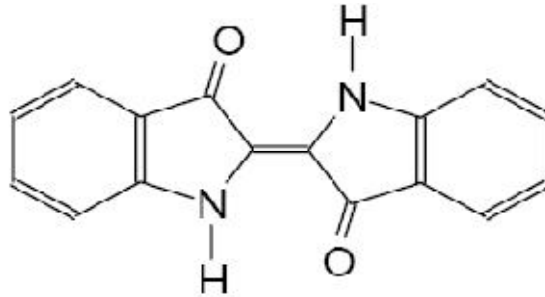


Figure III.3 : structure chimique des colorants indigoïdes

III.2.1.4 Les colorants xanthène

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.

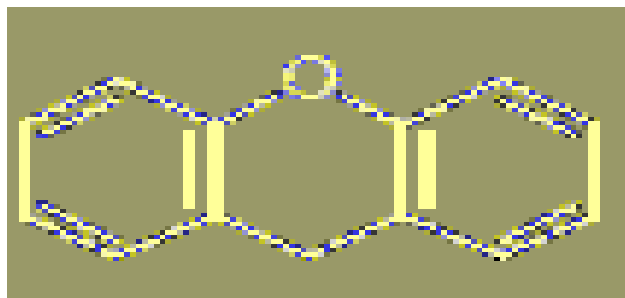


Figure III.4 : structure chimique des colorants xanthène

III.2.1.5 Les colorants phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome centrale de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Ni, Co, Pt, etc.).

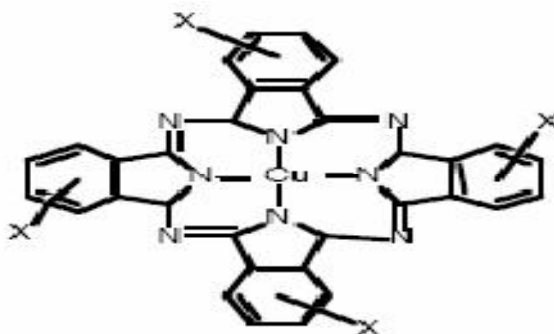


Figure III.5 : structure chimique des colorants phtalocyanines

III.2.1.6 Les colorants nitrés et nitrosés

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

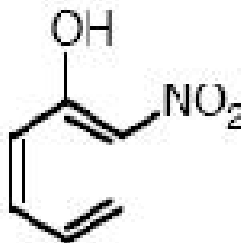


Figure III.6 : structure chimique des colorants nitrés et nitrosés

III.2.1.7 Les colorants triphénylméthanés

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour les quels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényle substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azotes en para vis –à vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toutes une série de matières colorantes [36].

Exemple: C .I. Basic Green 4

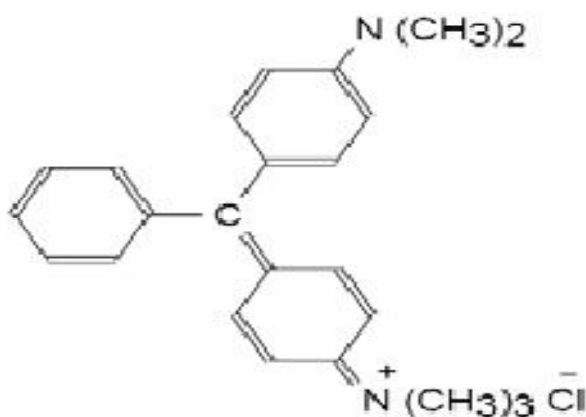


Figure III.7 : structure chimique de C .I. Basic Green 4

III.2.2 Classification des colorants selon la solubilité

III.2.2.1 Les colorants solubles dans l'eau

III.2.2.1.1 Colorants basique ou cationiques

Les colorants basique sont des sels de composée présentant des groupes amino $-NH_2$ ou imino $-NH$, salifiés par un acide pour donner un sulfate ou un oxalate soluble dans l'eau. En solution, la dissociation fournit donc une partie organique présentant une charge électrique

Positive, d'où le nom de colorant cationique qui est donné cette classe. Ils appartiennent à des classe chimiques très différentes telles que les azoïque, les dérivés du di et triphénylméthane.

Chapitre III : Les colorants synthétiques

III.2.2.1.2 Colorants acide ou anioniques

Les colorants acides sont des molécules organiques qui présentent des groupes sulfonâtes NaSO_3^- ou carboxylates NaCOO^- . Ces colorants sont vendus sous formes de sels de sodium ou de potassium de ces acides. La fonction acide joue un rôle d'élément solubilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule de colorant au sein du solvant. Ils appartiennent, en outre, aux deux plus grandes classes chimiques de colorants : azoïque et anthraquinonique.

III.2.2.1.3 Colorants à complexe métallique

Les colorant à complexe métallique appartenant à la classe des azoïque et des anthraquinonique sont des composé organique qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium. Ces sels sont appelés **mordants**. Un mordant est donc un produit chimique, habituellement un sel métallique ou un acide [26].

III.2.2.1.4 Colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïque, 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 covalence fortes avec les fibres [37].

III.3 Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants :

- L'industrie textile.
- L'industrie de matière plastique (pigments).
- L'industrie de bâtiment : peintures (pigments).
- L'industrie pharmaceutique (colorants).
- L'industrie des cosmétiques.
- L'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans l'imprimerie (encre, papier) [38].

III.4 Toxicité des colorants

Par définition, la toxicité est la mesure de la capacité d'une substance provoquer des effets néfastes sur toute les formes de vie, telle que un être humain, une bactérie ou une plante ou une sous structure de cet organisme tel que le foie. Le sujet d'une étude toxicologique se fait sur une substance ou sur les conditions externe et leurs effets délétères sur les organismes vivants, tissus, cellules ou organites, selon la dose on distingue trois formes de toxicité :

- La toxicité aigue.
- La toxicité sub-aigue.
- La toxicité à long terme [39].

III.5 Les différentes méthodes de traitements des colorants

III.5.1 Traitement biologique

- Traitement aérobie.
- Traitement anaérobie.

III.5.2 Traitement chimique

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂).
- Méthode complexométrique.

III.5.3 Traitement physico-chimique

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation).
- Adsorption.
- Osmose inverse.
- Filtration sur membrane [40].

Introduction

Les argiles sont des nanoparticules particulièrement remarquables de par de 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 et compris les colorants. Dans notre travail la préparation d'une argile sodique nous permettra de faire une étude comparative sur l'adsorption de méthyle orange sur argile naturelle et l'argile sodique préparée.

VI.1 Préparation de l'argile sodique

Toutes les expériences dans ce travail ont été réalisées sur un même lot d'argile provenant du gisement d'Ain M'lila (Oum El Bouaghi-Algérie).



Figure VI.1: l'argile d'Ain M'lila (Oum El Bouaghi-Algérie)

Le traitement préliminaire de l'argile naturelle par homoionisation sodique consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ...), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques. Il permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres ($< 2 \mu\text{m}$), qui correspondent à la montmorillonite homoionique sodique. Nous la symboliserons dans la suite de notre travail par argile-Na.

La modification de l'argile permet l'élimination des matières organiques et les phases cristallines présentes. Elle a été réalisée suivant le mode opératoire décrit ci- dessous :

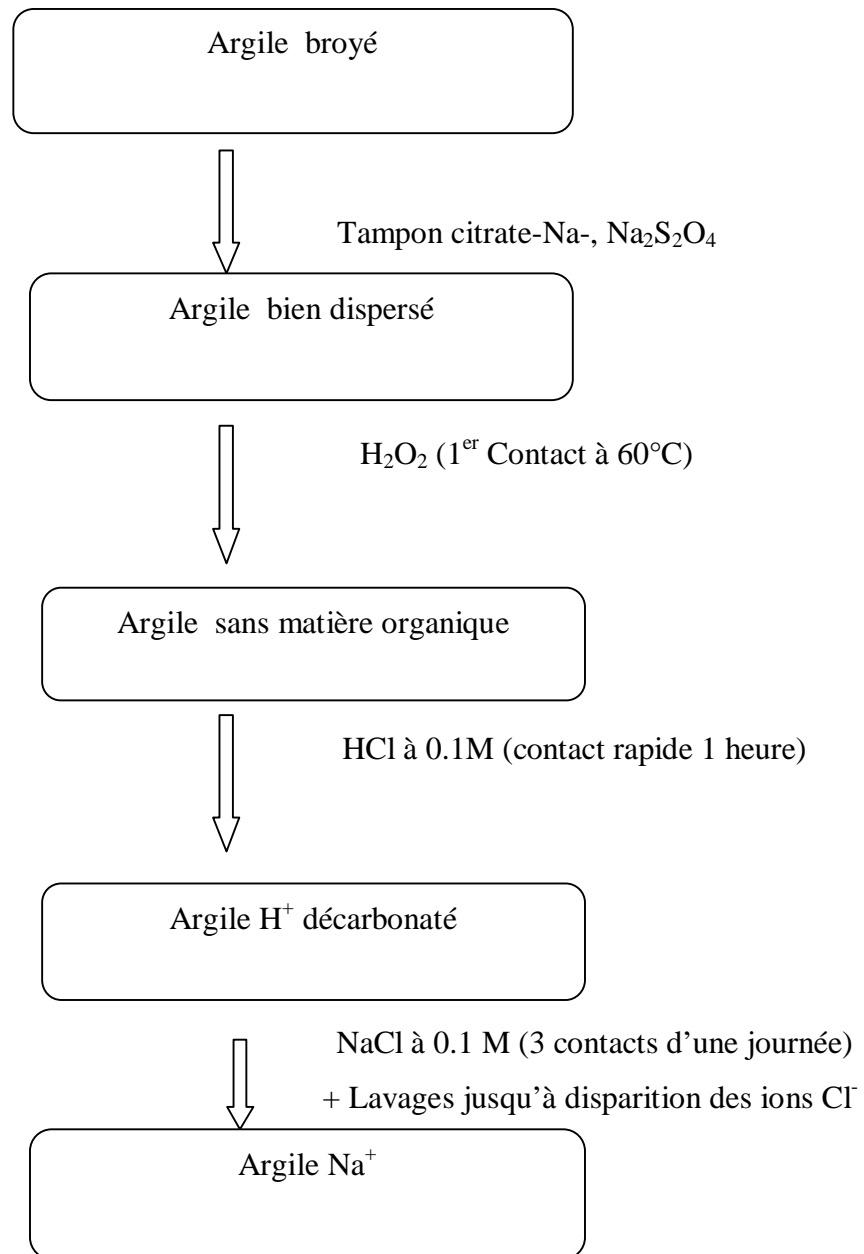


Figure VI. 2 : Schéma de purification de l'argile [Robert et al, 1973]



Figure VI. 3 : Argile broyé + Tampon citrate-Na-, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$



Figure VI. 4 : Argile bien dispersé

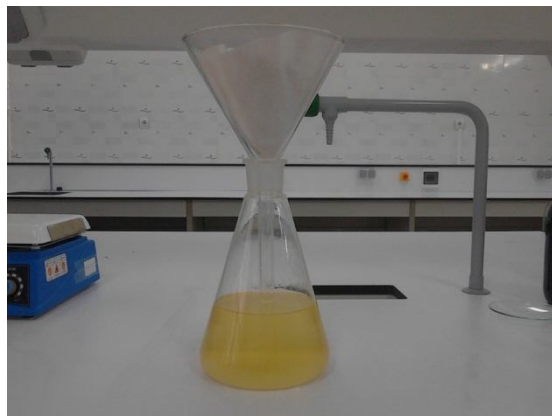


Figure VI .5: Argile sans matière organique

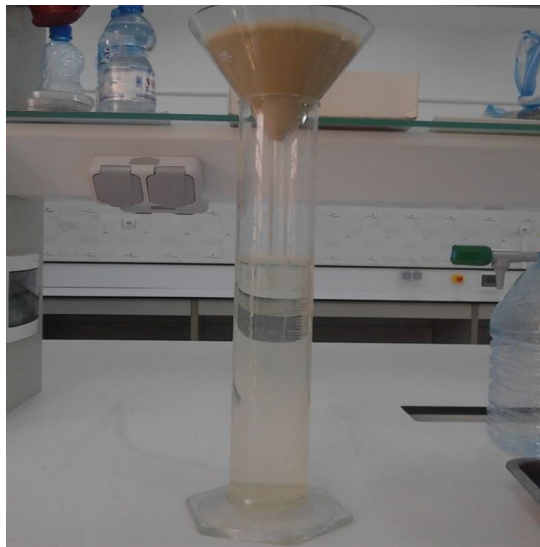


Figure VI. 6 : Argile H^+ décarbonaté



Figure VI. 7 : Argile Na^+

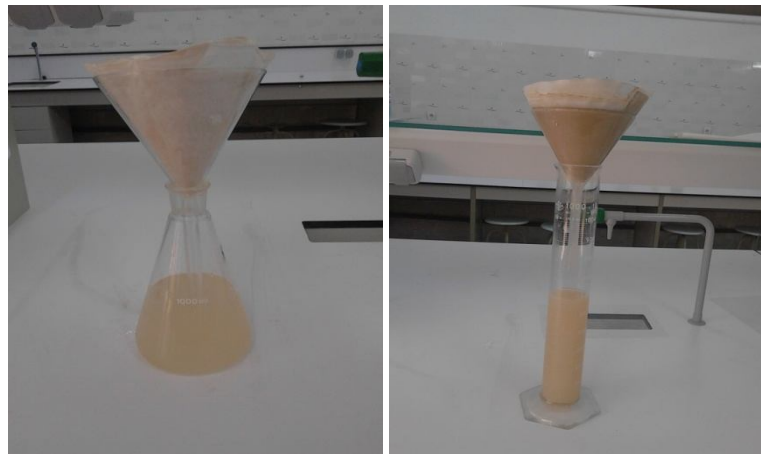


Figure VI .8 : Lavages jusqu'à disparition des ions Cl^-



Figure VI. 9 : l'argile sodée après le séchage

VI.2 Spectroscopie IR pour argile brute et modifiée

L'analyse par spectroscopie infrarouge de notre argile a été faite au laboratoire de recherche d'université « Abbas Laghrour » - Khenchela. L'appareil utilisé est de marque PORKINEIMER



Figure VI. 10 : spectroscopie infrarouge

Les spectres ont été réalisés entre 4000 et 500 cm^{-1} . La méthode de préparation consiste à obtenir des pastilles par compression des échantillons avec du bromure de potassium (KBr).

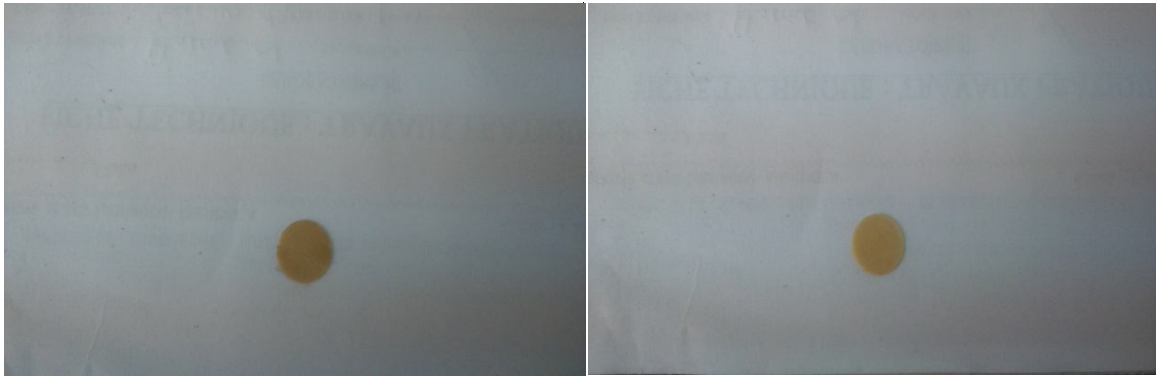


Figure VI .11: les pastilles de l'argile brute et sodée

Le spectre de notre échantillon naturel et sodique (lavé) est donné par la figure (VI .11).

- Généralement Les bandes d'adsorption qui apparaissent dans la région 3700 à 3620 cm^{-1} correspondent aux vibrations des groupements hydroxyles structuraux caractéristiques de la kaolinite [41]. La position exacte de ces bandes et leurs intensités varient selon la nature des liaisons des molécules. Elles se manifestent pour les deux argiles vers 3620 cm^{-1} .
- Les bandes qui apparaissent pour l'argile brute approximativement vers 3448 cm^{-1} et 1636 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations d'élongation et de déformation au groupement OH de l'eau adsorbé [41-42]. Tandis que pour l'argile sodique la bande à 1636 cm^{-1} a disparue.
- les bandes caractéristiques des carbonates ont été détectées dans 873
- Dans le cas des montmorillonites, les vibrations Al-O-H se manifestent par un pic à 915 cm^{-1} . Dans notre cas, ce pic apparaît à 914 cm^{-1} .
- Néanmoins, les bandes d'absorption à 797 et 779 cm^{-1} , correspondant au quartz, demeurent observables pour les deux argiles.
- L'existence d'un pic intense centré à 3618 cm^{-1} qui correspond à l'élongation des OH dans Al_2OH . Ce pic est particulièrement caractéristique de la palygorskite et dénote clairement sa nature dioctaédrique [43, 44, 45, 46,47].
- Les bandes à 3622 et 912 cm^{-1} sont caractéristiques des smectites dioctaédriques [48] et elles sont dues aux bandes de vibration d'élongation et de déformation respectivement des hydroxyles dans les espèces [Al-Al-OH] de la couche octaédrique du phyllosilicate [49].

Chapitre IV : partie expérimentale

- Il est remarquable que les bandes d'absorption à 1436 cm^{-1} et 878 cm^{-1} qui paraissent très intenses dans l'argile brute perdent leurs intensités pour l'argile sodique.

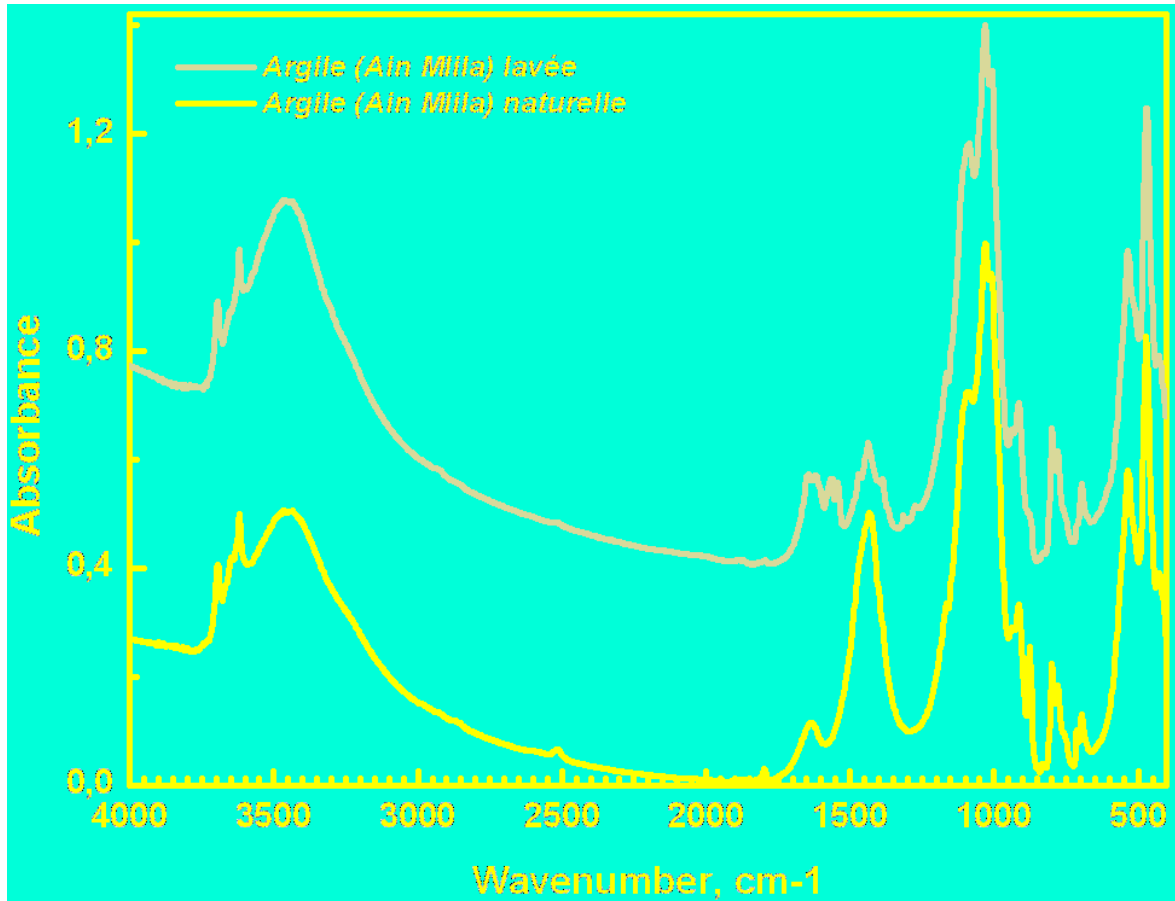


Figure VI .12 : spectre infrarouge de l'argile naturelle et lavée

VI.3. Méthyle orange

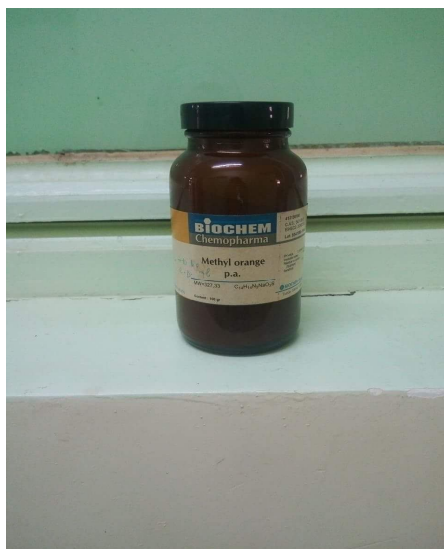
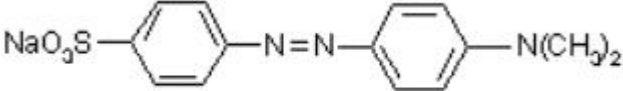


Figure VI.13 : méthyle orange

Le tableau résume les principales caractéristiques physico – chimique de méthyle orange.

Tableau VI. 1 : Propriété physico – chimique de Mo

Nom	Méthyle Orange
Famille	Azoïque
Formule brute	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Appellation chimique	4-diméthyl amino azo benzène-4-sulfonic acide sodium salt
Masse molaire (g/L)	227, 33
Solubilité dans l'eau (g/L)	5, 20 à 20 C ⁰
pKa	3, 4
Zone de virage en fonction du pH	3,1 – 4,4 (rouge – jaune)
Structure	

Chapitre IV : partie expérimentale

VI.3.1 Etablissement de la courbe d'étalonnage

A partir de la solution mère de MO à 20 mg/ L, nous avons préparé les solutions standards de concentrations de 2 à 20 mg/L .Ces solutions sont laissées au repos pendant au moins 10 minutes. Le témoin est l'eau permutée. Les solutions sont ensuite dosées par spectrométrie UV-VIS à 465 nm et nous avons calculé l'absorbance moyenne de ces étalons.



Figure VI.14 : la solution mère de MO 20 mg/ L

La détermination de la concentration de colorant est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert.

Le spectromètre utilisé est un appareil (JENWAY 6305), à la longueur d'onde maximale (465nm) d'absorption figure IV.14)

Chapitre IV : partie expérimentale



Figure VI.15 : dosage spectrophotométrique de la solution de MO

A partir de ces valeurs moyennes, nous avons tracé la courbe d'étalonnage (figure VI.15).

L'allure de cette courbe semble être satisfaisante et la valeur du coefficient R^2 est très proche de l'unité (0.999) ce qui indique une bonne corrélation.

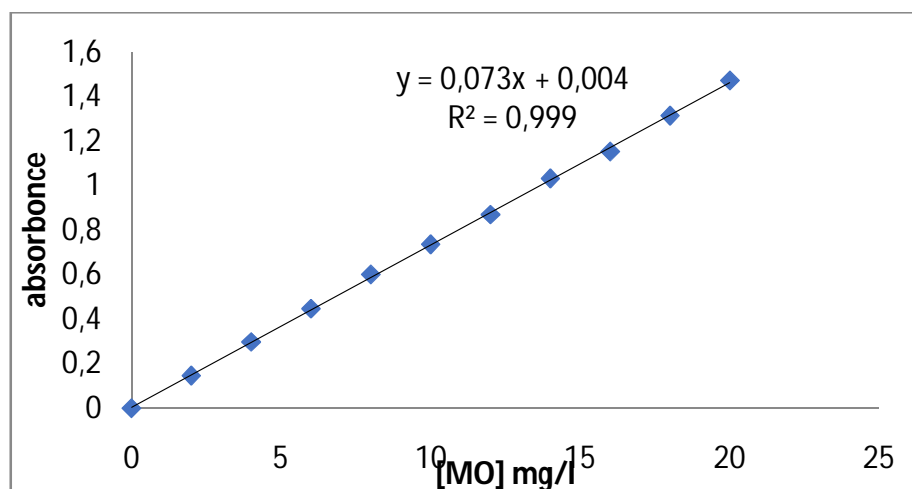


Figure VI.16 : Courbe d'étalonnage de MO

VI.3.2 Adsorptions du MO sur argile brute et sodée

VI.3.2 .1 Influence de concentration sur l'adsorption

On s'intéresse à l'adsorption de méthyle orange par argile brute et sodée. Une série de solution de différentes concentrations ont été préparées à partir d'une solution mère de méthyle orange par dissolution d'une masse (20mg/L) de MO. Le pH de la solution est $\cong 6$.

Un volume de 50 ml de solution de ces différentes concentrations variant (2mg/l à 20 mg/l) est mis en contact avec 0.5g de solide. L'agitation est maintenue pendant 30 minutes à température ambiante ($\cong 25^{\circ}\text{C}$). La solution est centrifugée à 4000 tours/mn pendant 15 minutes. La quantité de MO restant dans la solution a été déterminée par spectrophotométrie à 465nm.

Les quantités adsorbées ont été par la suite calculées par la méthode de restes :

$$qt = \frac{(Co - Ce)}{m} v$$

Le pourcentage d'élimination:

$$P(\%) = \frac{(Co - Ce)}{m} 100$$

Avec :

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

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

C_e : Concentration du colorant (mg/l) à l'instant du processus d'adsorption.

V : volume de la solution de MO en (L).

m : Masse du support (g).

$p(\%)$:pourcentage d'élimination.

Le tracé de $q_t = f(C_e)$ représente l'isotherme d'adsorption.



Figure VI.17 : l'argile brute avant l'adsorption



Figure VI.18 : Dispositif expérimental de l'adsorption

Le montage comprend un bain thermostat dans lequel plongent des mélanges réactionnels (solutions colorées et l'adsorbant) contenus dans des béchers (figure IV.16). L'ensemble est mis sous agitation pendant un temps nécessaire pour atteindre l'équilibre.



Figure IV.19 : l'adsorption de Mo sur l'argile



Figure IV.20 : l'argile brute après l'adsorption



Figure IV.21: l'argile sodée avant l'adsorption

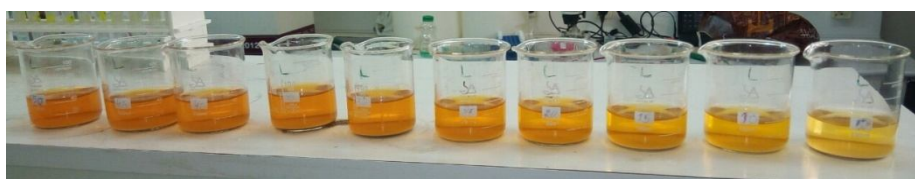


Figure IV.22 : l'argile sodée après l'adsorption

➤ Résultats et discussion :

La figure, représente les isothermes d'adsorption de méthyle orange sur l'argile brute et sodée. L'adsorption est totale pour les faibles concentrations, pour les deux échantillons, ensuite elle continue d'augmenter progressivement et continuellement pour atteindre le plateau de l'isotherme.

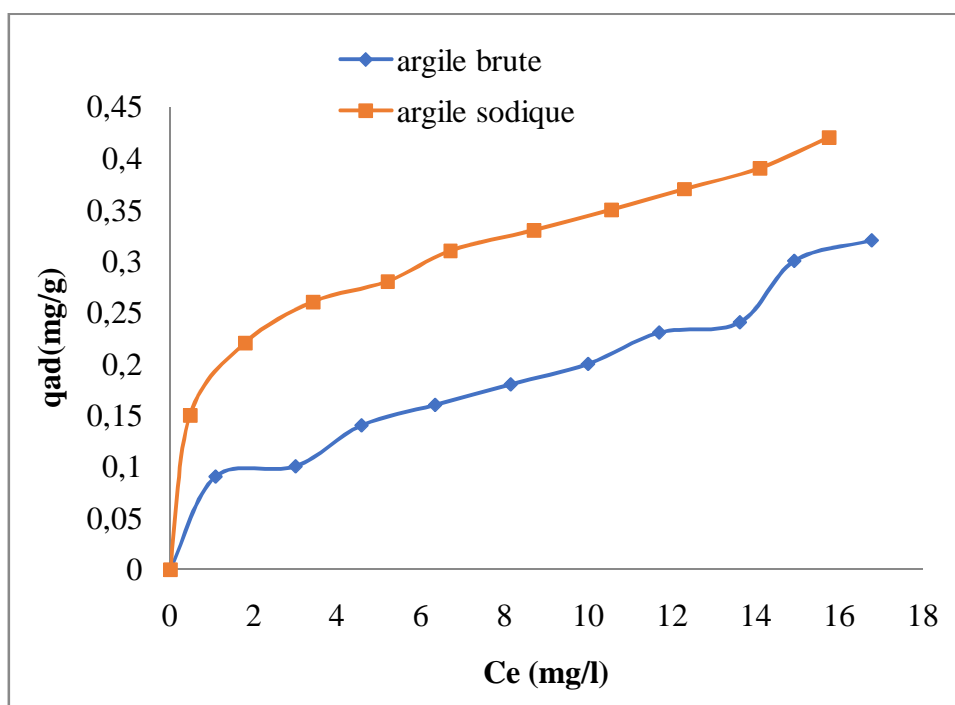


Figure IV.23 : Isotherme d'adsorption de MO sur argile brute et sodée à 25°C

La figure représente le pourcentage d'élimination de MO en fonction de la concentration à l'équilibre, l'examen de cette courbe montre clairement l'efficacité de l'argile brute et sodée vis-à-vis de l'adsorption de MO.

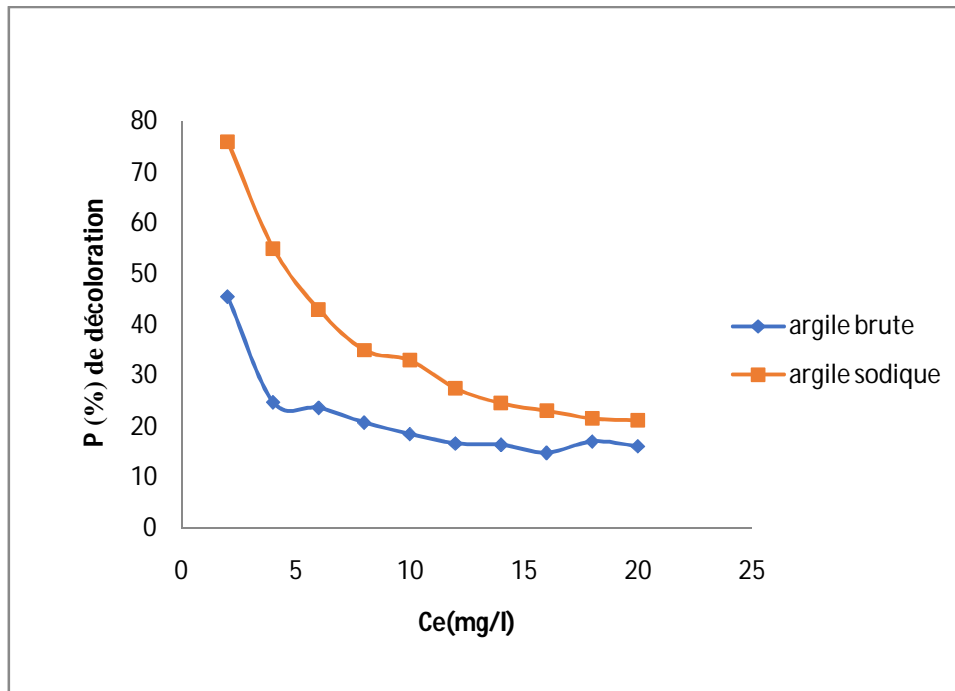


Figure IV.24 : le pourcentage d'élimination de MO sur argile brute et sodée 25°C

VI.3.2.2 Influence de pH sur l'adsorption

Le pH joue un rôle important sur la cinétique d'adsorption de colorants étudié, cette dernière étant particulièrement défavorisée aux pH basiques. L'étude de l'adsorption des différents

. Le choix de cette gamme de pH (acide et basique) est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption de MO. Le pH est ajusté si besoin en début d'expérience avec de l'hydroxyde de sodium ou de l'acide chlorhydrique et son évolution est contrôlée en fonction du temps.



Figure IV.25 : l'argile brute avant l'adsorption

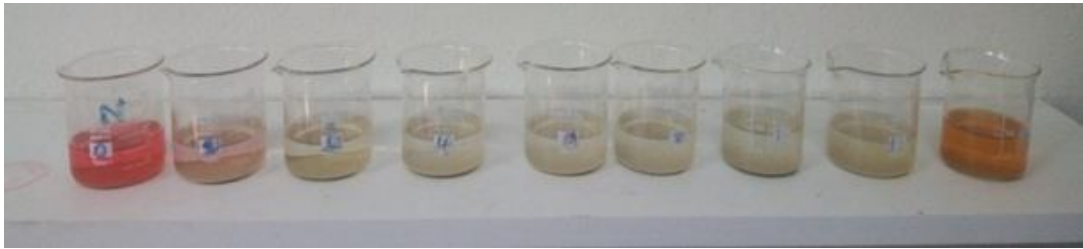


Figure IV.26 : l'argile brute après l'adsorption

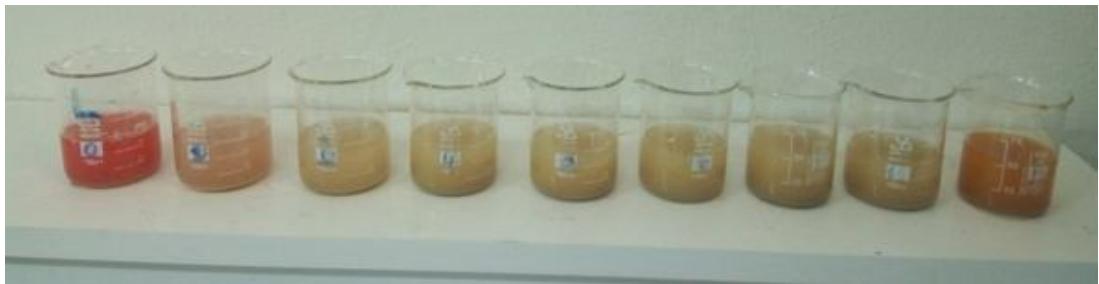


Figure IV.27: l'argile sodée avant l'adsorption



Figure IV.28 : l'argile sodée après l'adsorption

Un calcul relativement simple (méthode de restes) permet d'obtenir les quantités de MO fixé.

Comme le montre la figure, nous constatons d'après cette courbe que la capacité d'adsorption est au maximum au pH 8 pour les deux échantillons (l'argile naturelle et l'argile sodique). Cependant l'influence de pH de milieu reste modeste.

Le pH basique augmente les capacités d'adsorption, ceci s'explique par le fait qu'au milieu basique, la charge négative domine à la surface de solide. Ainsi une attraction

Chapitre IV : partie expérimentale

électrostatique élevée existe entre la charge négative de l'argile et la charge positive de méthyle orange.

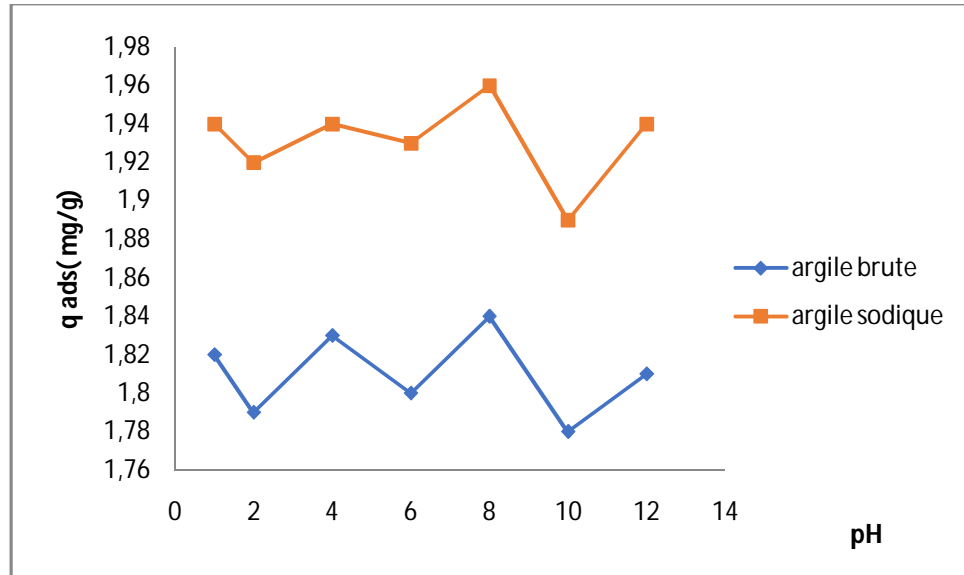


Figure IV.29 : adsorption de MO sur argile brute et sodée à différents Ph

VI.3.4 Linéarisation des isothermes d'adsorption en mode statistique

Nous avons adopté les modèles classiques des isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich; qui permettent par régression linéaires d'obtenir les valeurs des constantes (Q_m , K_L , $1/n$, K_F), afin de mieux interpréter les résultats d'adsorption obtenus.

➤ Modélisation de Langmuir :

L'équation de Langmuir est linéarisable de la manière suivante :

$$\frac{1}{Q_{ads}} = \frac{1}{q_m K_L} \cdot \frac{1}{c_e} + \frac{1}{q_m}$$

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l)

Q_{ads} : Quantité adsorbée à l'équilibre, exprimé en (mg/g)

q_m : Capacité maximale d'adsorption de la monocouche, exprimé en (mg/g)

K_L : Constante de Langmuir

Les isothermes de Langmuir tracées (figures VI.29), ont permis d'obtenir par régression linéaire avec une qualité statistique satisfaisante, les valeurs des constantes K_L , et Q_m (tableau V.I2).

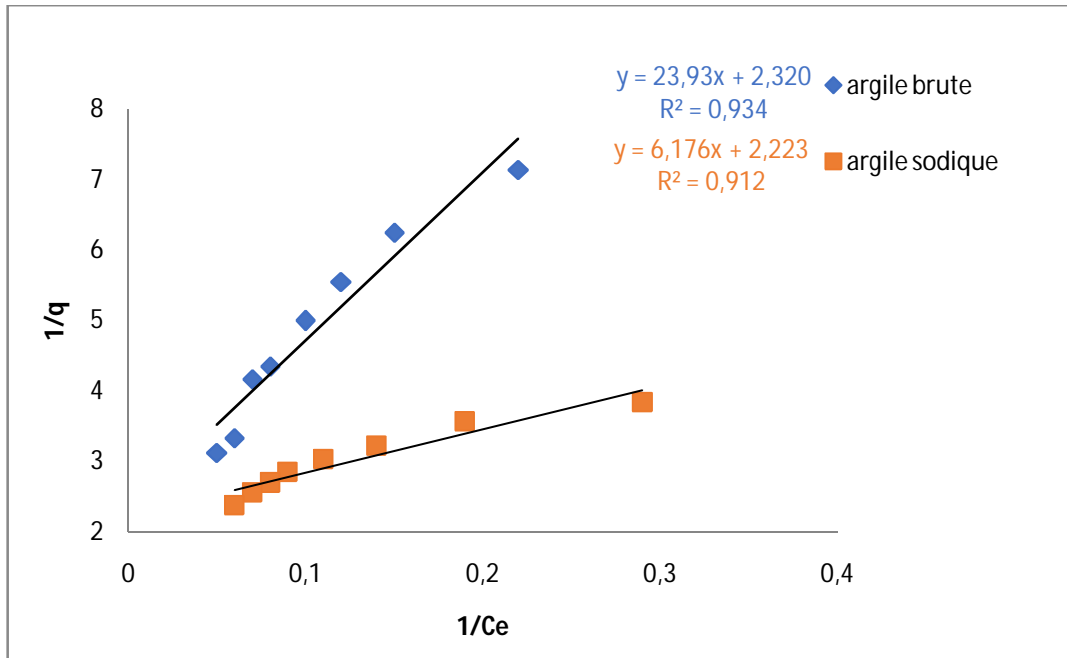


Figure IV.30 : Isotherme de Langmuir à 25°C

Tableau VI. 2 : Valeurs des constantes de Langmuir pour l'adsorption de MO

Adsorbant	Paramètres de Langmuir		
	q_m	K_L	R^2
Argile naturelle	0.43	55.52	0.93
Argile sodique	0.44	13.75	0.91

Les résultats des quantités adsorbées maximales déterminées par la modélisation selon Langmuir sont dans l'ensemble différents des résultats expérimentales trouvés, ce qui nous mène à induire que les isothermes obéissent à la modélisation de Langmuir (adsorption monocouche).

➤ Modélisation de Freundlich

$$\ln Q_{ads} = (1/n) \ln C_e + \ln K_F$$

En utilisant l'équation ci-dessus, on peut déterminer les paramètres de Freundlich K_F et $1/n$.

K_F : Coefficient de distribution de Freundlich relatif à la capacité totale de sorption du solide,

$1/n$: constante de Freundlich caractérisant l'affinité de l'adsorption.

➤ Résultats et discussion :

Les isothermes de Freundlich représentées sur les figures, ont permis d'obtenir, les valeurs des constantes K_F , et $1/n$, regroupées dans le tableau (VI. 3).

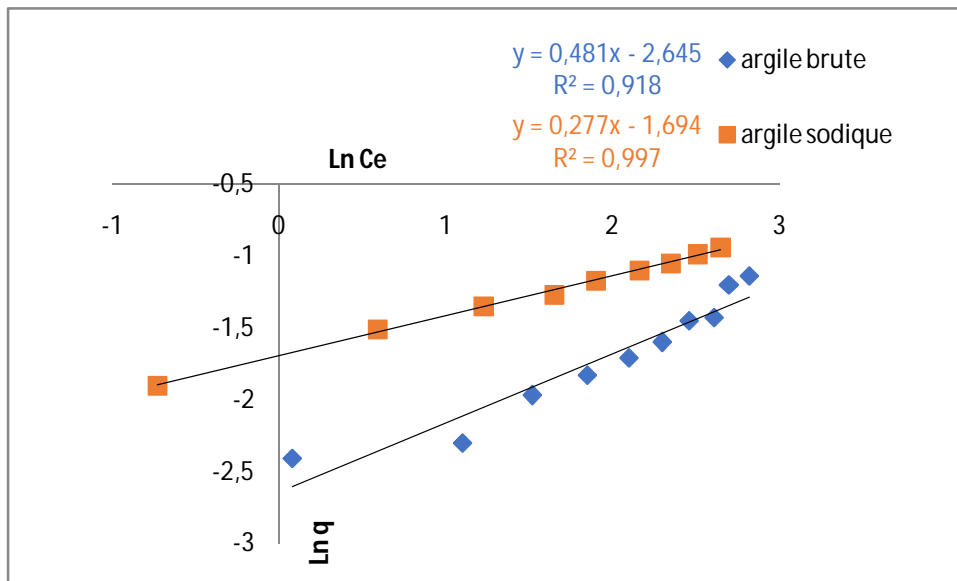


Figure IV.31: isotherme de Freundlich à 25°C

Tableau VI. 3 : Valeurs des constantes de Freundlich pour l'adsorption de MO

Adsorbant	Paramètres de Freundlich		
	1/n	K _F	R ²
Argile naturelle	0.48	0.07	0.91
Argile sodique	0.27	1.02	0.99

L'examen de tableau (VI. 3) montre que les valeurs de K_f et 1/n sont conformes aux résultats trouvés. $0.1 < 1/n < 1.0$ ceci indique que l'adsorption de MO est plutôt favorable et qu'il y'a une affinité entre adsorbant et adsorbat, et que cette adsorption est plus importante aux faibles concentrations.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a pour objectif l'étude de l'élimination de méthyle orange (MO) par adsorption sur argile naturelle et sodique. En première partie, nous avons préparé une argile sodique à partir d'une argile naturelle de la région de Ain M'lila. Les deux échantillons ont été caractérisés par FTIR. Ce qui était insuffisant pour connaître le type de cette argile.

Ensuite, nous avons présenté le procédé d'adsorption ainsi que les modèles thermodynamiques (Langmuir, Freundlich, ...) utilisés pour décrire ce phénomène.

Les isothermes d'adsorption obtenues montrent nettement une meilleure adsorption de MO sur l'argile sodique.

Une étude préliminaire de l'influence de pH a été réalisée afin de montrer son influence sur l'adsorption de MO. Un pH alcalin favorise l'adsorption de MO sur l'argile sodique et l'argile naturelle.

Les résultats expérimentaux ont été confrontés aux modèles de Freundlich, Langmuir, les valeurs des constantes de Langmuir ont montré que les isothermes trouvées obéissent à ce modèle, tandis que celles de Freundlich indiquent une affinité entre la surface des deux échantillons d'argile et le MO.

Liste des références

- [1] ANDER VATAN, Manuel sédimentologie, technique, 1967.P 150.151. 152.153
- [2] DENIS BAISE, Guide des analyses en pédologie, technique et pratiques , revue et augmentation ,2^{ème} édition, paris, 2000.P19.101.149
- [3] JEAN LOZET, Dictionnaire de science du sol, technique et documentation, Lavoisier, 2^{ème} : mise à jours et augmentée. P28.29.30
- [4] H.ERHART, La genèse des sols, MASSON ET C^{el}, éditeur –paris, 1967. P75.76
- [5] S .CAILERE, S.HENINE, M. RAUTUREAU, Minéralogie des argiles, classification et nomenclature, tome 2, Masson, 2^{ème} édition, 1982. P 19.45.49.56.62.89
- [6] J-M.GOBAT, M.ARAGON, W.MATTHY, le sol vivant, base de pédologie et biologie de sols, revus et augmentée, presses polytechnique et universitaires ROMANDES , 2^{ème} édition, 2003. P17.67.68.69
- [7] PHILIPPE DUCHAUFOR, L'abrégé de pédologie, sol, végétation, environnement, Masson, 5^{ème} édition, 1997. P77.78.90.91
- [8] M, ALBERT OBER, géologie général et pétrologie, élément de géodynamique, 3^{ème} édition, 1969. P 183
- [9] I.KAOURITCHEV, manuel pratique de pédologie, Edition MIR, 1983. P 64.65
- [10] E. EDELIN, l'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie, CEBOC, 2^{ème} édition, 1992. Chapitre 9
- [11] MEMENTO, Technique de l'eau, tome 1, 9^{ème} édition du cinquantaire degré, mont, 1989.
- [12] WWW. ULG.ac.be / urap / Argils - Chap-10- PDF.
- T.AUBRY and M. MOAN, THE RHEOLOGY OF SWELLING CLAY DISPERSION, Université de brest1 copyright C 1997, Institute François du petrol.

[13] R, Guillaumat, conditionnement des déchets radioactifs de l'aval du cycle. Cours de DEA 3R, Université Paris XI, 1999.

[14] Loi N°AA19- 1381 du 30 décembre 1991 relatif au recherche sur la gestion des déchets nucléaires.

[15] P. Toulhaat stockage de déchets nucléaires, cours du DEA 3R Université Paris XI, 1998.

[16] p. Marschall¹, S. Horseman² and T.Gimmi³ «characterisation of Gas Transport properties of the Opalinus Clay, a potential Host Rock Formation for Radioactive Waste Disposal ». Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, Vol. 60 (2005), No.1, P121 - 139, Copyright © 2005, Institut Française du petrol.

[17] F. Mohellebil, et al « Etude de la purification d'huiles usagées de type moteur au moyen d'une argile montmorillonique ».

Oil & Gas Science and Technology D Rev. IFP, Vol. 54 (1999), No.3,P.403-418 Copyright © 1999, ditions Technique.

[18] WWW.ULG.ac.be / Urap /cours / Argiles – Chap. 09 PDF.

[19] T.AUBRY and M .MOAN « THE RHEOLOGY OF SWELLING CLAY DISPERSIONS ». Université de Brest 1 copyright C 1997, Institut Française du pétrole.

[20] U. CARATALOS, P. BAYLOQ, J – PIAU CARACTE RISATION RHEOLOGIQUE ET MODELISATION STRUCTURELLEDES SYSTEMES AGRILE – POLYMER, APPLICATION AUX FLUIDE DE FORAGE » copyright C 1997, Institut Française du pétrole.

[21] M. LETELLIER « RMN DU DEUTE RIUM SUR DES SPENSIONS. APPLICATION À UNE BOUS DE FORAGE. ÉTUDE EN TEMPÉRATURE ET EN RÉQUENCE D'UNE ARGILE À GRANDS FEUILLETS» CNRSI. Copyright © 1998, Institut française du pétrole.

[22] Statice and dynamique filtration propertes of aqueous suspension of clays and electrolytes, Y U J F.ARGILLIER AND EROSENBERG COPYRIGHT © 1998, Institut française du pétrole.

[2 3] C. BILLAULT, Le rôle épurateur du sol, le sol, Léau et les polluants, Etude de synthèse, tome1, Office international de Léau, 1989.

[2 4] Semche .Eddine CHITOUR, chimie de surface introduction a la catalyse, Alger ,1980.

[2 5] Filali Naima, utilisation des composants naturels (phosphate dans les procédés de dépollution des eaux contaminées par les métaux lourds, these doctorat, option chimie analytique et environnement, université Badji mokhtar, annaba, 2014/2015, p10

[2 6] Reffase Abdelbaki , étude de l'adsorption de colorants organique (rouge nylosan et bleu de méthylene) sur des charbons actifs préparés á partire du marc de café, 2010 , P 11- 12

[2 7] Emilion Koller, Aide mémoire Génie chimique, 3^e Edition l usinenouvelle DUNOD, Paris 2010. P 399- 400 – 408 - 409

[2 8] Ala Abedssemmed , étude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux, «UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE» P 18-19

[2 9] Nour Bouniba, MODELISATION ET OPTIMISATION DE LA CINITIQUE DE DEGRADATION PHOTOCATAYTIQUE DE POLLUANTS ORGANIQUES EN SOLUTION AQUEUSE, «université mentouri – Constantine» 2009 P 17

[30] E. EDELINE, L'épuration physico – chimique de l'eau, théorie et technologie, CEBOC, 2^{ème} édition 1992. Chapitre 9

[31] Sonia Lequin, Etude de l'adsorption et de la diffusion, en phase gazeuse, de petites molécules actives du vin dans le liège, université de bourgogne, 2010. P 31 ,32 .

[32] O.Ramzi, B.Imade Edine,Etude de la fixation des Chlorure , Hydrogène, Cuivre, Plomb, Magnésium, et Calcium sur l'argile naturelle de «OUM EL BOUAGHI» 1999

[33] Chawki Djellol, expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles, «université mentouri – Constantine » 2014 P

[34] Lamri Naija, élimination du colorant organique en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, «université mentouri – Constantine» 2010, p 7-8-9

[35] Zidan Leila, étude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photocatalyse – comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancés (POAs), «UNIVERSITE DEBATNA» p 5

[36] Samiha Hamani, étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée : application à la dépollution des rejets industriels, «UNIVERSITE TUNIS EL MANAR » 2008

[37] Hedi Ben Mansour, Oualide Boughzela, Dorra Dridi, Daniel Barillier, Laila Chekir – Gedira, Ridha Mosrati, les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement, 2010, Équipe de recherche en physico – chimie et Biotechnologie (ERPCB – IUT – UFR Science, Université de Caen, Basse Normandie, France

[38] Mustafa Djebbar, argile de maghnia : purification et adsorption de polluant, «UNIVERSITE D'ORAN» D 2014 P

[39] Hassen Trabelsi , étude de la dégradation et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse, 2014 ,

[40] Bendjelloul Meriem, conception d'adsorbants à propriétés de surface modulables par des procédés de modification chimiques pour l'élimination de colorants acides en solution aqueuses, 2017, p 31 - 32

[41] P. Düringer, M. Ais & A. Chahi. Contexte géodynamique et milieu de dépôt du gisement de stévensite (Rhassoul) miocène du Maroc: environnement lacustre ou évaporitique? Société Géologique de France Bulletin (1995), 166, 169-179.

[42] X. Capet. Paléoenvironnement et diagenèse argileuse dans le domaine Caraïbe au Cénozoïque. Thèse de doctorat, Université Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois, France (1990), p 206.

[43] C. Blanco, F. Gonzalez, C. Pesquera, I. Benito, S. Mendioroz, J.A. Pakhares. Differences between one palygorskite and another magnesian by infrared spectroscopy. Spectroscopy letters (1989), 22(6), 659-673.

[43] C. Blanco, F. Gonzalez, C. Pesquera, I. Benito, S. Mendioroz, J.A. Pakhares. Differences between one palygorskite and another magnesian by infrared spectroscopy. Spectroscopy letters (1989), 22(6), 659-673.

[44] M. Suárez, E. García-Romero. FTIR spectroscopic study of palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet. Applied Clay Science (2006), 31(1-2), 154-163.

- [45] F. Thomas, L.J. Michot, D. Vantelon, E. Montargès, B. Prélot, M. Cruchaudet, J.F. Delon. Layer charge and electrophoretic mobility of smectites. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* (1999), 159, 351–358.
- [46] V. Gionis, G H. Kacandes, I D. Kastritis and G D. Chryssikos. Combined near-infrared and X-ray diffraction investigation of the octahedral sheet composition of palygorskite. *Clays and Clay Minerals* (2007), 55, 543-553.
- [47] R L. Frost, O B. Locos, H. Ruan, J. T Kloprogee. Near-infrared and mid-infrared spectroscopic study of sepiolites and palygorskites. *Vibrational Spectroscopy* (2001), 27, 1-13.
- [48] S. Caillère, S. Henin, and M. Rautureau. *Minéralogie des argiles: 1. structures et propriétés physico-chimiques. 2. Classification et nomenclatures.* Masson, Paris (1982), p 184.
- [49] V.C. Farmer. *The Infrared spectra of Minerals.* Monograph 4, Mineralogical Society, London editor (1974).