



HAL
open science

Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse

Yassine Bentahar

► **To cite this version:**

Yassine Bentahar. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Autre. COMUE Université Côte d'Azur (2015 - 2019); Université Abdelmalek Essaâdi (Tétouan, Maroc), 2016. Français. NNT : 2016AZUR4081 . tel-01452518

HAL Id: tel-01452518

<https://theses.hal.science/tel-01452518>

Submitted on 2 Feb 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE DE NICE-SOPHIA ANTIPOLIS - UFR Sciences
Ecole Doctorale de sciences Fondamentales et appliquées

T H E S E

pour obtenir le titre de
Docteur en Sciences
de l'UNIVERSITE de Nice-Sophia Antipolis

Discipline : chimie

Présentée et soutenue par
Yassine BENTAHAR

T I T R E

Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines :
application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants
cationiques en solution aqueuse

Thèse dirigée par Nicolas MARMIER, Khalid DRAOUI,
Slimane KHAIRON

Soutenue le 28 octobre 2016

Président du jury :

M. Boumediene TANOUTI, Professeur de l'Université Chouaib Doukkali

Rapporteurs :

M. Mhamed TAIBI, Professeur de l'école normale supérieur de Rabat

M. Hicham ZAITAN, Professeur de l'Université Sidi Mohammed Ben Abdellah de FES

M. Yannick MAMINDY-PAJANY Enseignant chercheur HDR à l'école des mines de Douai

Examineur :

M. Khalid DRAOUI, Professeur de l'université Abdelmalek Essaadi de Tétouan

M. Slimane KHAIRON, Professeur de l'université Abdelmalek Essaadi de Tétouan

M. Nicolas MARMIER, Professeur de l'université Nice Sophia Antipolis

M. Michel LACROIX, Enseignant chercheur HDR à l'Université Nice Sophia Antipolis



UNIVERSITE ABDELMALEK ESSAADI
FACULTE DES SCIENCES
TETOUAN

N° d'ordreannée 2016

Centre d'Etudes Doctorales
« Sciences et Technologies »

Formation Doctorale : « Biologie, Chimie et Géologie »

THESE

Présentée à la Faculté des Sciences de TETOUAN pour obtenir le grade de :

Docteur en Chimie

Spécialité : Génie des Matériaux et de l'Environnement

Par : Bentahar Yassine

Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines :
Application à l'adsorption de l'arsenic
et des colorants cationiques en solution aqueuse

Thèse dirigée par Nicolas MARMIER, Khalid DRAOUI,
Slimane KHAIROUN

Soutenue le 28 Octobre 2016 devant le Jury

Président du jury :

M. Boumediene TANOUTI, Professeur de l'Université Chouaib Doukkali

Rapporteurs :

M. Mhamed TAIBI, Professeur de l'école normale supérieure de Rabat

M. Hicham ZAITAN, Professeur de l'Université Sidi Mohammed Ben Abdellah de FES

M. Yannick MAMINDY-PAJANY Enseignant chercheur HDR à l'école des mines de
Douai

Examineur :

M. Khalid DRAOUI, Professeur de l'université Abdelmalek Essaadi de Tétouan

M. Slimane KHAIROUN, Professeur de l'université Abdelmalek Essaadi de Tétouan

M. Nicolas MARMIER, Professeur de l'université de Nice Sophia Antipolis

M. Michel LACROIX, Enseignant chercheur HDR à l'Université de Nice Sophia
Antipolis

*Structure de recherche accréditée d'accueil :
Physico-Chimie des Matériaux, FS-Tétouan*

Résumé

De nos jours les ressources en eau potable sont fortement réduites suite à une augmentation démographique accompagnée d'une forte industrialisation et d'un développement intensif de l'agriculture. Les rejets de micropolluants d'origine variable (pesticides, colorants, phénols, métaux lourds...) dans l'environnement ne cessent d'augmenter. Ces polluants, toxiques et peu dégradables, sont en général à l'origine de nombreux effets nocifs sur la santé. Ils affectent aussi directement l'équilibre des écosystèmes suite à la dégradation de la qualité des différents milieux de l'environnement (sol, eau, air). D'où le souci de développer des procédés qui œuvrent à la préservation des ressources hydriques contre la pollution par le traitement à la source des eaux polluées.

L'application des adsorbants naturels et abondants comme l'argile pour le traitement des eaux est une voie légitime pour préserver le capital hydrique. C'est pourquoi le présent travail de recherche s'est articulé autour de la caractérisation physico-chimique d'une série d'argiles naturelles échantillonnées dans la région Nord du Maroc. Plusieurs techniques ont été sollicitées : La DRX, SFX, FTIR, ATG, la volumétrie d'adsorption d'azote, l'électrophorèse, outre la détermination de quelques propriétés physico-chimiques comme la CEC et le COT. Ceci nous a permis d'établir une série de données avec les différentes propriétés de ces matériaux. Elle peut être ainsi sollicitée pour orienter l'utilisation de ces matériaux selon le besoin.

Dans une deuxième étape, nous avons étudié l'adsorption de l'arsenic et des contaminants organiques (le bleu de méthylène et le violet de méthylène) par les argiles.

La cinétique de la mise en équilibre adsorbant/adsorbat est une étape indispensable pour optimiser les conditions de détermination des isothermes d'adsorption. Ces derniers ont été déterminés à différent pH. Pour l'arsenic la capacité maximale d'adsorption a été obtenue en milieu acide. Les argiles riches en oxyde de fer ont exhibé une efficacité considérable pour la rétention de l'arsenic.

Concernant l'adsorption des colorants cationiques (bleu de méthylène et violet de méthylène). Un comportement similaire a été observé pour ces deux polluants en accord avec leur structure voisine. L'équilibre est atteint après deux heures de la mise en contact pour la plupart des adsorbants. L'adsorption est favorable à pH basique et l'augmentation de la température améliore en générale la capacité d'adsorption de ces colorants. La surface spécifique, la capacité d'échange ionique, la texture et les interactions électrostatiques sont les principaux facteurs qui contrôlent le processus d'adsorption des colorants. Le Rhassoul, argile gonflante, présente le meilleur pouvoir adsorbant vis-à-vis de ces deux colorants cationiques.

Mots clés: argiles, oxyde de fer, caractérisation, environnement, pollution, arsenic, colorants cationiques, cinétique, isotherme d'adsorption, capacité d'échange ionique.

Abstract

Today drinking water resources are greatly reduced due to population increase accompanied by high industrialization and intensive agricultural development. Releases of varying micropollutants (pesticides, dyes, phenols ...) in the environment are increasing. These pollutants, toxic and poorly degradable, are usually the source of many harmful health effects. They also directly affect the balance of ecosystems following the deterioration of the quality of various environmental medium (soil, water, air). Hence the concern to develop methods that work to preserve water resources against pollution by treating polluted sources.

The application of natural and abundant adsorbents like clay in the water treatment is a legitimate way to preserve the water capital. That is why my research is articulated around the physicochemical characterization of a series of natural clays sampled in the northern region of Morocco. Several techniques have been sought: XRD, XRF, FTIR, TGA, The BET-N₂ specific surface area, electrophoresis. Furthermore the determination of some physicochemical properties such as CEC and TOC. This allowed us to establish a database with the different properties of these materials. This database may be sought to guide the use of these materials according to their nature.

In a second step, we studied the adsorption of arsenic and organic contaminants (methylene blue and methylene violet) by clays.

The kinetics of equilibrium adsorbent / adsorbate is an essential step to optimize the conditions for determination of adsorption isotherms. These were determined as function of pH. For arsenic maximum adsorption capacity was obtained in acid medium. Clays rich in iron oxide exhibited a considerable efficacy for the retention of arsenic.

Concerning the adsorption of cationic dyes (methylene blue and methylene violet); a similar behavior was observed for both pollutants according to their similar structure. The equilibrium is reached after two hours of contact for the majority of adsorbents. Adsorption is favorable in basic pH and increasing the temperature improves adsorption ability of dyes for most of clays. The specific surface, the ion exchange capacity and electrostatic interactions are the main factors controlling the dye adsorption process.

Keyword: clays, iron oxide, environment, pollution, arsenic, cationic dyes, drinking water, kinetic, Adsorption isotherm , ion exchange capacity,

Remerciements

Le présent travail a été réalisé au sein du laboratoire Ecosystème Côtiers Marins et Réponses au Stress (ECOMERS) de Nice et le Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux de la Faculté des Sciences de Tétouan. Il s'inscrit dans la cadre d'une cotutelle entre l'université Abdelmalek Essaadi de Tetouan et l'université Nice Sophia Antipolis

Je tiens à adresser mes remerciements d'abord à M. Draoui Khalid pour son encadrement, son soutien, ses recommandations et ses précieux conseils, qu'il trouve ici le témoignage de mon respect et de mes respectueuses gratitude.

Je remercie également M. Khairoun Slimane pour sa contribution à la direction et la réalisation de cette thèse. Ses conseils et son aide m'ont beaucoup apporté.

Mes remerciements vont aussi à M. Marmier pour m'avoir fait confiance et m'avoir accepté dans son équipe pour la réalisation de cette thèse. L'attention dont il a fait preuve à mon égard scientifiquement mais aussi humainement m'a énormément touchée.

Je remercie également Mme. Hurel pour son encadrement durant mon séjour au laboratoire ECOMERS et aussi pour son aide précieuse dans la rédaction de ma première publication.

Je remercie très respectueusement Messieurs Boumediene Tanouti, Mhamed Taibi, Zaitan Hicham, Yannick Mamindy-pajany et Michel Lacroix d'avoir bien voulu juger ce travail et siéger à mon jury de thèse

Ma reconnaissance s'adresse également à M. Norbert Jordan pour la réalisation des analyses d'adsorption volumétrique d'azote et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Je tiens aussi à remercier M. Gabriel Monge qui m'a permis d'accéder et de réaliser les analyses de diffraction des rayons X,

Un gros merci à toute l'équipe d'ECOMERS et à tous mes collègues qui pendant les années de doctorat m'ont aidé professionnellement et moralement spécialement : Salomé, Brice, Inès, Andrea, Mehwich, et Vanessa.

Enfin, j'exprime ma reconnaissance et mon affection à ma famille, mes amis ainsi qu'à toutes les personnes qui m'ont soutenue durant ces années

Sommaire

Introduction générale.....	7
Chapitre I Synthèse bibliographique	11
I Arsenic : problématique environnemental, spéciation, toxicité et méthodes de traitement.	11
I-1 Généralité sur l'arsenic	11
I-2 Chimie de l'arsenic	12
I-3 La toxicité de l'arsenic.....	13
I-4 Distribution de l'arsenic.....	14
I-5 Remédiation des sols et des sédiments	16
I-6 Traitement des eaux	16
II Propriétés physico-chimiques et toxicité des colorants synthétiques	20
II-1 Généralité sur les colorants Organiques	20
II-2 Les colorants synthétiques.....	21
II-3 Toxicité des colorants synthétique	28
II-4 Les procédés d'élimination des colorants.....	29
III Argiles et minéraux argileux	32
III-1 Les argiles	32
III-2 Structure des minéraux des argiles.....	32
III-3 Classification des minéraux argileux	33
. III-4 Propriétés des minéraux argileux	39
IV Mécanisme et cinétique d'adsorption.....	41
IV-1 Généralité.....	41
IV-2 Facteurs influençant le processus d'adsorption	42
IV-3 Mécanisme d'adsorption.....	43
IV-4 Isothermes d'adsorption.....	44
IV-5 Cinétiques d'adsorption	46
Chapitre II Matériel et Méthode	56
I- Echantillonnage des argiles étudiées	56
II Techniques de caractérisations	57
II-2 Diffraction des rayons X (DRX)	58
II-3 Spectrométrie de fluorescence X.....	60
II-4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	62
II-5 Analyse thermogravimétrique (ATG)	63

II-6 Analyse d'adsorption volumétrique d'azote	64
II-7 Mesure du potentiel zêta.....	66
II-8 Capacité d'échange cationique	67
II-9 Carbone organique total	68
III Protocole expérimental d'adsorption.....	68
III-1 Le protocole d'adsorption de l'arsenic par des argiles.....	69
III-2 Protocole d'adsorption des colorants cationiques	71
Chapitre III : Caractérisation physico-chimiques des argiles.....	78
I Diffraction des rayons X.....	78
II Etude par spectroscopie infrarouge.....	82
III Etude par analyse thermique	85
IV Analyse par Fluorescence X.....	89
V Les propriétés physico-chimiques des argiles	90
Chapitre IV L'adsorption de l'arsenic par les argiles Naturelles	95
I Introduction.....	95
II Cinétique d'adsorption.....	96
II-1 Modèles cinétiques	98
III Effet de pH	103
IV Isothermes d'adsorption	107
V Conclusion.....	111
Chapitre V Adsorption des colorants cationiques par les argiles naturelles.....	117
I Introduction.....	117
II Cinétique d'adsorption des colorants cationiques.....	118
II-1 cinétique d'adsorption des colorants cationiques par l'argile jaune.....	118
II-2 Cinétique d'adsorption des colorants cationiques par l'argile rouge.....	122
II-3 Cinétique d'adsorption des colorants cationiques par l'argile A.....	125
II-4 Cinétique d'adsorption de l'argile E.....	129
II-5 Cinétique d'adsorption de BM et VM par Rhassoul	131
II-6 Discussion	135
III Effet de pH	136
III-1 Effet du pH sur l'adsorption du BM et du VM par l'argile jaune	137
III-2 Effet du pH sur l'adsorption de BM et de VM par l'argile rouge	138
III-3 Effet de pH sur l'adsorption de BM et de VM par l'argile A	140
III-4 Effet de pH sur l'adsorption de BM et de VM par l'argile E.....	141
III-5 Effet de pH sur l'adsorption de BM et de VM par Rhassoul	143
III-6 Discussion	145

IV Effet de Température.....	146
IV-1 Paramètres thermodynamiques	148
V Isothermes d'adsorption	153
V-1 Discussion	158
VI Conclusion.....	161
Conclusion générale	165

Introduction générale

L'eau est un élément indispensable à l'existence. Son rôle est fondamentale pour le développement économique de la civilisation humaine vu son utilisation dans de nombreux secteurs notamment l'industrie et l'agriculture. Cette ressource vitale est très connue par sa grande fragilité. D'où la nécessité d'amélioration des moyens efficaces pour sa protection contre la pollution.

Le Maroc est parmi les pays d'Afrique les plus menacé par la pollution des milieux aquatiques. Les principales sources de cette contamination sont d'origine urbaine, agricole et industrielle. En 1993 le volume total des eaux usées rejetées par les industries marocaines a été évalué, à environ de 965 Mm³[1]. Ces rejets sont généralement de caractère organique et microbien. La contamination d'origine métallique a été aussi observée particulièrement dans les sites proches des zones industrielles [2,3]. Le développement agricole durant ces dernières décennies a contribué ainsi à la pollution des ressources d'eau à cause de l'utilisation des engrais et des produits phytosanitaires. En outre, la décharge des eaux usées domestiques provenant des centres urbains et ruraux sans traitement préalable ou après un traitement insuffisant dans le milieu naturel ajoute un impact négatif sur la qualité des ressources d'eau.

A l'égard des autres pays, le Maroc mène plusieurs initiatives pour la protection des ressources aquatiques et de l'environnement. Premièrement, sur l'aspect préventif et curatif, par le contrôle régulier de la qualité de l'eau potable, l'amélioration des capacités des stations de traitement d'épuration des eaux menacées par la pollution, le développement des techniques simples d'épuration des eaux usées urbaines, l'organisation des initiatives de sensibilisation du grand public à l'économie de l'eau et à la préservation des ressources hydrique [1]. Sur le plan juridique, l'état avait annoncé des réglementations qui exigent aux industriels en fonction de leurs activités de s'équiper des installations de traitement des eaux à la source afin de diminuer l'effet néfaste de ses rejets avant leurs décharges dans la nature.

Les métaux lourds et les colorants organiques sont parmi les polluants qui constituent un grand risque sur l'environnement et la santé humaine vue leur résistance à la biodégradabilité, leur accumulation et leur utilisation dans plusieurs secteurs. L'arsenic fait partie des métaux lourds qui ont un effet néfaste sur l'environnement et sur les êtres vivants. C'est un élément naturellement présent à l'état de trace dans les sols, les sédiments et les

milieux aquatiques. Son accumulation provient des activités humaines comme l'agriculture, l'exploitation des mines, conservation des bois ainsi que des activités naturelles, notamment l'altération des roches riches en arsenic. Des cas de contamination sévères à l'arsenic ont été repérés depuis le début de XX^{ème} siècle dans le monde et plus particulièrement dans les pays en voie de développement comme le Bangladesh, l'Inde et le Népal. Le centre international de recherche sur le cancer avait classé l'arsenic comme composé cancérigène pour l'homme. La toxicité de l'arsenic dépend principalement de sa spéciation. La forme inorganique est considérée parmi les espèces les plus dangereuses.

Les colorants organiques sont principalement utilisés dans le secteur du textile et de la teinture. Ces domaines figurent parmi les industries les plus consommatrices de l'eau. Ils génèrent une pollution importante à cause de leur immense diversité des effluents trop chargés de colorants acide ou basique.

L'élimination de ce genre de polluants est toujours un grand défi. De nombreuses études ont développés plusieurs procédés de traitement afin de réduire les quantités de ces contaminants des milieux aquatiques. Le procédé d'adsorption est l'une des méthodes qui ont exhibés une grande rentabilité pour l'élimination des contaminants de nature différents notamment les polluants organiques (pesticides, colorants, composés phénoliques...), les métaux lourds (cadmium, plomb, mercure...). Par ailleurs, la recherche et la mise au point de nouveaux adsorbants naturels, abondants économiquement rentables et efficaces pour le traitement des écosystèmes est un grand challenge. Des bioadsorbants comme les biomasses, les déchets solides agricoles, les algues, les sols et les argiles modifiées ou non ont montré une rentabilité prometteuse pour le piégeage des polluants.

La région Nord du Maroc est connue par ses vastes gisements argileux. Notamment les argiles de la famille des illites et des chlorites qui sont essentiellement utilisées dans l'industrie des matériaux de construction et la bentonite appliquée comme matériau d'étanchéité et dans le traitement des effluents industriels. Les argiles sont constituées par des minéraux dont les particules sont essentiellement des phyllosilicates. Ce type de structure conduit à une texture intéressante associée à des caractéristiques physico-chimiques très particulières, expliquant la capacité des argiles à admettre de nombreux échanges de cation et d'anion dans le réseau ou adsorbés.

Le présent travail a pour objectif dans une première étape, la caractérisation physico-chimique d'une série d'argiles échantillonnées dans la région Nord du Maroc, ce qui

permettra d'établir une banque de données avec les différentes propriétés de ces matériaux rendant leur utilisation plus rigoureuse et plus rationnelle. Dans une deuxième étape, nous avons étudié l'adsorption de l'arsenic sélectionné comme polluant inorganique et des colorants cationiques choisis comme polluant organique (bleu de méthylène et violet de méthylène) par les argiles. Ces études ont été réalisées en fonction de plusieurs paramètres afin de déterminer les conditions optimales d'adsorption et de contribuer à la compréhension du comportement d'ions polluants à l'interface entre les particules argileuse et la solution aqueuse.

Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres. Le premier chapitre comporte quatre parties. La première partie présente la problématique environnementale de la contamination par l'arsenic, les propriétés physico-chimiques de ce polluant, sa toxicité, sa distribution dans l'environnement et les différentes techniques utilisées pour son l'élimination. La deuxième partie de ce chapitre est une description des propriétés physico-chimiques des colorants et de leurs toxicités ainsi que les principales classes de colorants et les différents procédés de traitements des eaux usées contaminées par ses composés. La troisième partie est consacrée aux argiles. L'étude de leurs structures et leurs propriétés physico-chimiques est présentée. La quatrième partie est focalisée sur le mécanisme et la cinétique d'adsorption ainsi que les différents facteurs qui influencent le processus d'adsorption. Pour le second chapitre, une description de l'approche expérimentale est présentée. En commençant par la localisation des adsorbants utilisés et les différentes techniques physico-chimiques sollicitées pour la détermination des propriétés de ces solides. Après, un aperçu sur le protocole expérimental d'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques a été fait avec les différentes techniques d'analyses utilisées. Le chapitre 3 est une étude des propriétés physicochimiques des argiles. La détermination minéralogique et chimique des argiles, l'évaluation de la surface spécifique, la mesure de la charge de surface, la CEC et l'étude du comportement thermique des argiles. Le chapitre 4 est consacré à l'adsorption de l'arsenic par les argiles. Plusieurs paramètres ont été explorés tels que la cinétique de mise en équilibre, l'effet du pH et celui de la concentration initiale sur l'adsorption. Le cinquième et dernier chapitre de ce manuscrit est une étude de l'adsorption du bleu de méthylène et du violet de méthylène par les argiles. Le but de ce chapitre était d'examiner l'efficacité de nos échantillons à piéger les colorants cationiques. Cette étude a été réalisée en fonction du temps, du pH, de la concentration initiale des colorants et de la température.

Références

- 1 Echihabi L, Foutlane A, Bourchich L, Saadallah M: Problemes majeurs de pollution et leurs impacts sur les ressources en eau au maroc. REVUE ECONOMIQUE ET SOCIALE 2002:75-80.
- 2 Nadem S, El Baghdadi M, Rais J, Barakat A: Evaluation de la contamination en métaux lourds des sédiments de l'estuaire de bou regreg (côte atlantique, maroc). J Mater Environ Sci 2015;11:3338-3345
- 3 Mazlani S, Maarouf A, El Meray M, Pihan JC: Etude de la contamination par les métaux lourds du champ d'épandage des eaux usées de la ville de marrakech (maroc). Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science 1994;7:55-68.

Chapitre I Synthèse bibliographique

I Arsenic : problématique environnemental, spéciation, toxicité et méthodes de traitement.

I-1 Généralité sur l'arsenic

L'arsenic est un élément chimique de la famille des pnictogènes, de numéro atomique 33. Il est caractérisé par des propriétés intermédiaires entre celles des métaux et celles des non métaux, d'où son appellation de métalloïde. Cet élément est le 20^{ème} en terme d'abondance dans la croute terrestre, et le 14^{ème} dans l'eau de mer et le 12^{ème} dans le corps humain [1]. Son isolation a été attribuée à Albertus Magnus en 1250. L'arsenic est utilisé dans plusieurs domaines comme la médecine, l'agriculture, l'électronique et la métallurgie [2]. Le problème environnemental créé par l'arsenic est une conséquence de sa grande mobilité sous les conditions naturelles comme les réactions géochimiques, les émissions volcaniques et les activités biologiques. Outre l'impact crée par l'homme à travers de ses activités minières, les combustibles fossiles, l'utilisation des pesticides et des herbicides à base de l'arsenic [3]. Parmi les différentes sources contenant de l'arsenic dans l'environnement, l'eau potable présente le plus grand risque pour la santé humain. Plusieurs études ont montré que la consommation à long terme d'une eau contaminée par cet élément provoque des effets négatifs sur la santé humaine.

Vue la toxicité et les effets négatifs de l'arsenic sur la santé humain, l'organisation mondiale de la santé (OMS) a réduit la valeur limite de l'arsenic dans l'eau potable de 50µg/L à 10µg/L. Cette nouvelle valeur a pris en considération la croissance de la toxicité de l'arsenic et sa cancérogénicité. Les pays comme les états unis, la New Zélande et le Japon ont adopté cette nouvelle norme alors que de nombreux pays se réfèrent à l'ancienne valeur de 50µg/l à cause du manque d'installations d'essais adéquates pour des faibles concentrations [4].

La contamination des eaux naturelles par l'arsenic est devenue une préoccupation mondiale. A titre d'exemples, une large population au Bangladesh et à l'ouest de Bengale en Inde est menacée à cause des eaux souterraines contaminées. D'autres pays comme les États-Unis, le Canada, l'Angleterre, l'Espagne et la France connaissent aussi de fortes pollutions à l'arsenic entraînées par des activités minières.

Pour le Maroc, la principale source de contamination de l'arsenic est liée à la production importante de trioxyde d'arsenic puisque le Maroc est le troisième producteur mondial de ce produit (environ 9000 tonnes/an) (U.S. Geological Survey, 2015). Ce trioxyde

d'arsenic est obtenu à partir de poussière et de résidus produits au cours du traitement d'autres minerais tels que l'or et le cuivre et aussi par le grillage des pyrites en présence d'oxygène. En outre, les activités minières, les mines abandonnées, l'agriculture et l'élimination des déchets créent un impact négatif additionnel [5-8] .

I-2 Chimie de l'arsenic

I-2-1 Propriétés Physico-chimique de l'arsenic

L'arsenic appartient au groupe V_A de la classification périodique des éléments chimiques. Il possède des propriétés similaires des éléments voisins surtout avec le phosphore. Sa masse atomique est de 74,9 g/mole, son point de fusion est 817°C (à 28 atm), son point de sublimation est 613°C et sa tension de vapeur est 1mm Hg à 372°C. L'arsenic se trouve sous plusieurs formes allotropiques mais la forme la plus stable est la variété cristalline rhomboédrique. Il possède des propriétés intermédiaires entre les métaux et les non métaux. Il se rapproche des métaux par sa capacité de former des alliages, des oxydes et sa conductivité électrique et thermique ce qui justifie son utilisation dans l'industrie électronique. En plus, l'arsenic possède des capacités à former des sels avec de nombreux cations et d'établir des liaisons covalentes avec l'hydrogène et le carbone ce qui est à l'origine de la formation de plusieurs composés organiques [9].

I-2-2 Spéciation de l'arsenic

L'arsenic existe sous forme de quatre états d'oxydation : l'arsenic (-3), l'arsenic métallique (0), l'arsénite (+3) et l'arséniate (+5). Les principales formes de l'arsenic existant dans l'environnement sont l'acide methylarsonique, l'acide diméthylarsinique, l'arsine, l'arsénite et l'arséniate. Dans les eaux naturelles, l'arsenic se trouve sous forme des oxyanions : arsénite (AsO_3^{3-}) et arséniate (AsO_4^{3-}). Les proportions de ces deux ions varient en fonction du pH et du potentiel d'oxydoréduction. La figure I-1 représente le diagramme d'équilibre (E, pH) pour les espèces arséniées. Selon ce diagramme, les espèces pentavalentes prédominent dans les conditions oxydantes (milieu aérobie) alors que les espèces trivalentes sont majoritaires dans les conditions réductrices (les eaux souterraines). Les espèces majoritairement formées sont H_2AsO_4^- et HAsO_4^{2-} dans les conditions oxydantes et H_3AsO_3 dans les conditions réductrices. Néanmoins, il existe d'autres formes de l'arsenic dans le milieu aquatique notamment des composés organoarséniés qui sont le résultat des activités microbiologiques. Ces espèces sont généralement présents dans les eaux de surface avec des faibles concentrations [1].

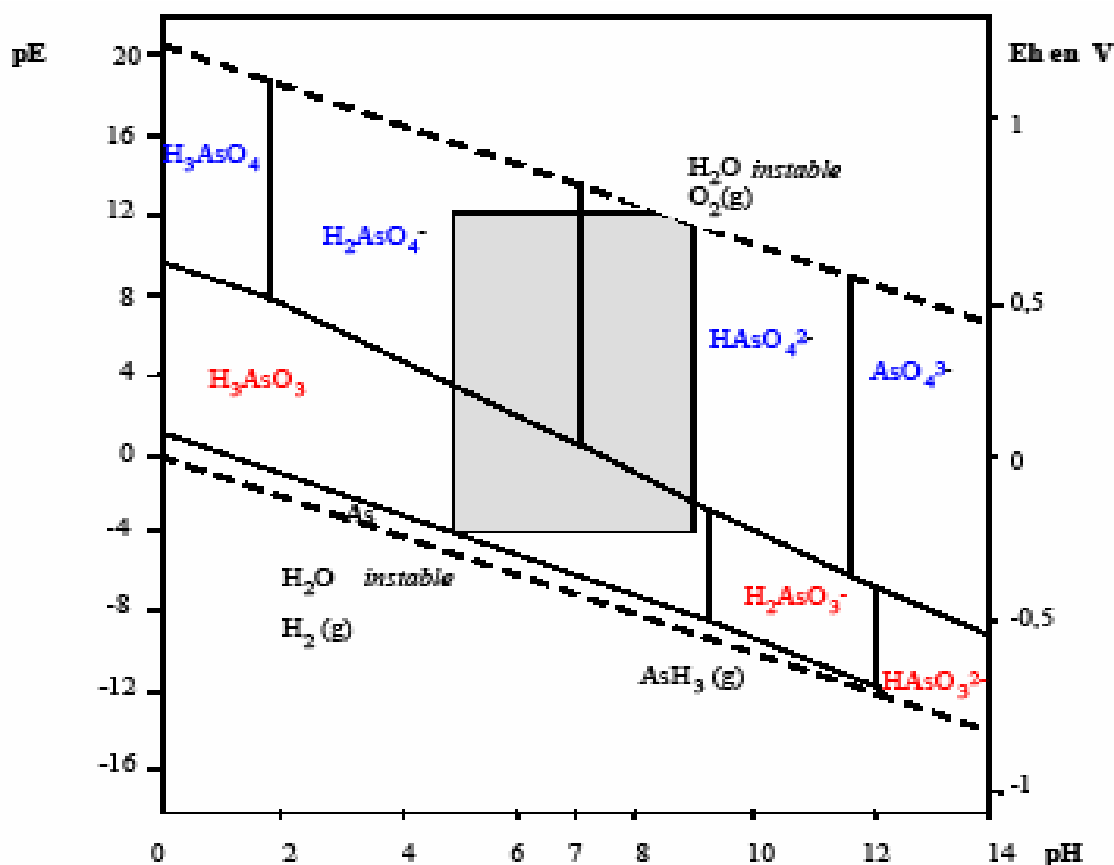


Fig. I-1 : Diagramme d'équilibre (Eh, pH) pour les espèces aqueuses arséniques [10]

I-3 La toxicité de l'arsenic

La toxicité de l'arsenic dépend généralement de sa forme, de son état d'oxydation et de son état physique. Selon plusieurs études, la toxicité de l'arsenic diminue selon l'ordre suivant : Arsines > As(III) > Arsenoxides OrgAs(III) > As(V) > les composés d'arsonium [11].

En solution, l'arsenic (III) est considéré comme la forme la plus toxique. Elle est soixante fois plus toxique que l'arsenic (V). La toxicité de l'arsenic (III) s'explique par son affinité envers les groupes sulfhydriles ce qui lui permet d'interagir avec de nombreux enzymes dont il inhibe l'activité. Les ions arsénates sont considérés comme une forme analogue du phosphate. Elles interfèrent avec les mécanismes ATP-ADP et inhibent la phosphorylation oxydative, provoquant ainsi une chute du métabolisme. La forme organique de l'arsenic est considérée moins toxique que la forme inorganique. Selon de nombreuses études, la méthylation de l'arsenic peut être même une voie de désintoxication vue l'affinité réduite de l'arsenic organique envers les tissus humains [12,13]. Cependant, en parallèle avec

ces études, il y a eu d'autres recherches qui ont montré l'effet toxique des composés méthylés particulièrement les espèces dérivées de l'As (III) sur les cellules humaines.[14,15].

L'empoisonnement par l'arsenic est dû essentiellement à la consommation des aliments, de l'eau contaminée ou de l'inhalation des poussières. Il en résulte des symptômes précoces comme la sécheresse de la bouche et de la gorge, la dysphagie, les douleurs anormales des coliques, la diarrhée profuse, l'œdème facial et des anomalies cardiaques [16]. Toutefois, une consommation à long terme de l'eau contaminée par l'arsenic provoque des maladies très graves notamment la conjonctivite, l'hyperkératose, l'hyperpigmentation, les maladies cardiovasculaires, la gangrène, la leucomelanosis, ... [17]. Après plusieurs études effectuées dans des zones endémiques une relation entre la prévalence des lésions cutanées et l'exposition à l'eau potable contaminée par l'arsenic a été détectée [17]. Aussi des cancers de la vésicule, du foie, des poumons et des reins ont été observés chez des populations au Taiwan exposées depuis des années à de fortes concentrations de l'arsenic [18].

I-4 Distribution de l'arsenic

L'émission de l'arsenic dans l'environnement est due principalement aux activités volcaniques, aux réactions géochimiques, à l'érosion éolienne, à la volatilisation à basse température des sols et aérosols marins. Ajoutons aussi l'impact important provoqué par les activités humaines telles que l'agriculture, les combustibles fossiles [4], l'application des herbicides, l'utilisation des additifs pour la conservation du bois [19] et les fonderies particulièrement la fonte du cuivre, du plomb et du zinc [20].

La principale source de l'arsenic naturel se trouve dans les roches avec une teneur qui varie entre 0,5 et 2,5 mg/Kg. Il se présente sous forme de minerais dont les plus importants sont l'arsénopyrite (FeAsS), l'orpiment As_2S_3 et le réalgar As_4S_4 . On le trouve aussi associé aux autres métaux tels que le cuivre, le nickel, le plomb... . Dans les sédiments le niveau naturel de l'arsenic est en général inférieur à 10 mg/Kg [1,21]. La concentration la plus forte a été trouvée dans les sédiments argileux et les phosphorites [1]

Dans l'atmosphère, le niveau de l'arsenic est généralement faible. Elle est entre 10^{-5} et $10^{-3} \mu\text{g}/\text{m}^3$ [4]. Alors que dans les zones qui connaissent des activités industrielles, la concentration de l'arsenic est plus élevée. Selon l'organisation mondiale de la santé, la concentration moyenne de l'arsenic est de l'ordre de 3 à 200 ng/m^3 dans des zones citadines. Alors que dans les zones industrielles, sa concentration dépasse les 1000 ng/m^3 [22].

L'impact créé par les activités humaines est considéré comme un facteur majeur de l'émission de l'arsenic dans l'atmosphère. Il représente environ 70 % du flux majeur de l'arsenic [23].

La teneur en arsenic dans les sols varie d'un pays à un autre. Elle est généralement de l'ordre de 5 à 10 mg/Kg dans les conditions naturelles [24]. Les principaux facteurs qui influencent la mobilité de l'arsenic dans les sols sont les constituants des sols, le pH et le potentiel d'oxydoréduction [1]. Dans les conditions oxydantes, l'arsenic (V) est l'espèce la plus stable et peut être fortement adsorbée par les sols riches en oxyde et hydroxyde de fer, de magnésium, d'aluminium, des argiles et des matières organiques. La présence d'autres anions comme le phosphate dans le milieu peut affecter la rétention de l'arsenic par certaines de ces phases porteuses ce qui peut provoquer sa libération. Dans les conditions réductrices, l'espèce la plus stable est l'As (III), qui peut être générée dans les sols par voie biotique et abiotique. Elle est considérée plus toxique et plus mobile que l'As (V) [25]

L'arsenic existe dans le sol aussi sous forme organique suite à la méthylation de la forme inorganique d'arsenic sous des conditions oxydantes par des microorganismes en formant le monomethylarsonique (MMA), l'acide diméthylarsinique et le trimethylarsine [26].

La teneur en arsenic dans les eaux varie selon la nature du système aquatique (les eaux de surface, les eaux souterraines, les eaux d'estuaires...). Les concentrations en As dans les eaux souterraines sont en générale inférieures à $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans la plupart des pays. Toutefois. Les valeurs citées dans la littérature montrent une grande variation de cette teneur et qui peut atteindre une valeur de $5000 \mu\text{g/L}$ dans les conditions naturelles [4]. L'interaction eau-roche et la mobilisation de l'arsenic sont à l'origine de cette teneur élevée. La contamination des eaux souterraines par ce polluant est un problème mondial qui est due principalement à des activités industrielles et à des opérations minières qui libèrent l'arsenic par oxydation des minéraux sulfurés. Dans les eaux de surface notamment les eaux de rivière la concentration de l'arsenic est de l'ordre de $0,1-0,8 \mu\text{g/L}$ [4]. Cette variation dépend principalement de la composition chimique des roches et des sédiments drainés par ces eaux. Selon leur localisation les rivières peuvent avoir des niveaux d'arsenic plus élevés dues à des sources géothermiques [27], les déchets de mines [28] et les rejets des effluents des eaux usées [29]. Toutefois la variation saisonnière a montré aussi une influence sur la teneur en arsenic puisque durant les mois d'été, une augmentation remarquable de l'arsenic a été détectée dans certaines rivières due à la réduction microbienne contrôlée par la température de l'As (V) à As (III) [30]. Le flux des rivières aussi affecte la concentration de l'arsenic

puisque dans des rivières à flux faible comme les zones arides, la concentration de l'arsenic serait plus élevée (smedley and kimibrough, 2002). Dans les lacs, la concentration de l'arsenic sous les conditions naturelles est en générale très faible. Dans les zones minières, la concentration de l'arsenic se situe entre 100-500 $\mu\text{g/L}$ [31]. Par contre dans des zones géothermiques une concentration supérieure à 1000 $\mu\text{g/L}$ à été évoquée [32]. La concentration moyenne de l'arsenic dans les eaux océaniques est de l'ordre de 0,5-2 $\mu\text{g/L}$ [9]. Il est donc clair que la teneur de l'arsenic dans l'environnement est étroitement liée à la nature du milieu et les activités environnantes.

I-5 Remédiation des sols et des sédiments

La remédiation est une opération qui a pour objectif la décontamination des sols et des sédiments pollués. On y parvient par l'utilisation de plusieurs techniques. La phyto-remédiation est considérée comme l'une des techniques les plus rentables, elle consiste à utiliser des plantes et des microorganismes pour un traitement in situ des sols et des sédiments. Les plantes sont capables de remédier à la pollution par trois mécanismes : le piégeage, la dégradation et par la volatilisation à la surface des feuilles des végétaux. Les microorganismes sont également capables de remédier à la pollution par la génération d'une grande quantité de réactions. Ils sont capables de transformer des contaminants à des formes moins toxiques, comme le cas des espèces As(V) et As(III). Ces dernières peuvent être transformées sous l'action des microorganismes aux groupes méthylés moins dangereux. L'oxydation chimique est un processus basé sur l'incorporation d'un oxydant dans le sol ce qui mène à la destruction totale des polluants ou à la formation des composés plus biodégradables. Cette technique est largement utilisée ; son efficacité dépend de la nature de l'oxydant et du mode de son application. La réduction de la mobilité des polluants par adsorption est considérée comme une technique de grande importance, particulièrement pour les métaux lourds. Les oxydes de fer possèdent une grande capacité d'immobilisation des deux espèces inorganiques de l'arsenic [10]. Egalement Mamindy-Pajany [33] a montré l'efficacité de l'hématite et du fer métallique pour la stabilisation des sédiments marins. Les oxydes de magnésium et les argiles sont aussi considérés comme des adsorbants efficaces pour l'immobilisation des polluants.

I-6 Traitement des eaux

Le traitement de l'eau contaminée par l'arsenic est toujours d'un grand intérêt scientifique et environnemental. Le risque que représente cette catégorie d'eau envers de

larges populations autour du monde est à l'origine de nombreuses études citées dans la littérature. Dans cette partie, on va présenter le principe, les avantages et les inconvénients des différentes méthodes utilisées pour éliminer l'arsenic en solution aqueuse.

I-6-1 Précipitation et coprécipitation

La précipitation est une technique classique utilisée pour l'élimination de l'arsenic. Le principe de cette méthode consiste à faire réagir l'arsenic avec un sel de fer ou d'aluminium, ce qui aboutit à la formation d'un précipité d'arséniates de fer ou d'aluminium. Seuls les ions As (V) peuvent être éliminés efficacement à cause de sa grande capacité d'établir une forte liaison avec les ions de fer et d'aluminium. Pour l'arsenic (III) un prétraitement par oxydation est nécessaire. De nombreux agents d'oxydation ont été utilisés et ont montré une capacité considérable à oxyder l'As(III). Citant par exemple l'ozone, l'eau oxygénée, l'oxygène, le permanganate de potassium et le sable de quartz enrobé de dioxyde de manganèse [34].

I-6-2 Coagulation-floculation

La coagulation-floculation est une méthode physico-chimique de traitement des eaux. Elle est largement utilisée pour l'élimination de l'arsenic. Son principe est basé sur la neutralisation et l'agglomération des particules colloïdales. Ces particules sont caractérisées par un diamètre très faible et une charge négative ce qui engendre une répulsion intercolloïdale. Ces deux propriétés produisent un système colloïdal stable difficile à décanter. L'ajout d'un coagulant qui est souvent un sel de fer ou d'aluminium permet la neutralisation de ces colloïdes et la formation des agglomérats qui peuvent être ensuite éliminés par décantation et filtration. Plusieurs facteurs affectent l'élimination de l'arsenic par cette technique. Parmi lesquels on trouve la nature du coagulant. Cheng et al et Scott et al [35,36] ont montré que le fer (III) est plus efficace que l'aluminium. En outre, la spéciation de l'arsenic et le pH de coagulation influencent aussi l'efficacité de cette technique puisque l'arsenic (III) se caractérise par une faible élimination par rapport à l'arsenic (V). Ceci a été lié à sa charge neutre [37,38]. L'augmentation du pH défavorise l'élimination de l'arsenic et ceci indépendamment de la nature du coagulant utilisé [39,40]

I-6-3 Electrocoagulation

L'électrocoagulation est une méthode électrochimique de traitement des eaux. Elle est utilisée comme une alternative à la méthode physicochimique de coagulation-floculation. Le

principe de cette technique repose sur la libération des coagulants in situ par l'électrodissolution de l'anode métallique. Lors du passage du courant à travers l'eau à traiter, une libération des ions métalliques se produit à l'anode et un dégagement d'hydrogène se produit au voisinage de la cathode. Les ions métalliques libérés vont réagir avec l'eau pour former des hydroxydes métalliques et des oxy-hydroxydes métalliques qui sont capables de déstabiliser les colloïdes en suspension en formant des floes faciles à éliminer par précipitation ou filtration. Cette technique présente plusieurs avantages par rapport à la méthode classique de coagulation-floculation car elle se réalise sans ajout de réactif chimique. Par conséquent, elle n'engendre pas de pollution secondaire. En outre l'électrocoagulation est capable d'éliminer des colloïdes très fins [41]. Elle provoque ainsi la formation rapide des ions métalliques ce qui rend le temps de traitement plus court [42]. Cependant, ce procédé présente un inconvénient majeur qui est lié à la conductivité de l'eau polluée qui est souvent faible et insuffisante pour permettre le passage du courant entre les électrodes sans consommation irrationnelle d'électricité. C'est ainsi que l'ajout du chlorure de sodium est nécessaire pour débloquer ce dysfonctionnement [43]. L'utilisation de cette technique pour l'élimination de l'arsenic est largement documentée. Les résultats obtenus sont importants surtout pour l'As (V). Parfois le taux d'élimination de l'arsenic dépasse les 90% [44]. Par contre pour l'As(III) le taux d'élimination est assez faible ; il atteint à peine les 10% [45]. Un prétraitement d'oxydation s'impose donc afin de contribuer à une augmentation de son taux d'élimination.

I-6- 4 Echanges ioniques

L'échange d'ions est une technique utilisée généralement pour éliminer les contaminants chargés (anion et cation). Le principe de cette méthode consiste à faire circuler l'eau contaminée sur une série de résines capable d'échanger ces ions inoffensifs contre les contaminants chargés de l'eau. L'utilisation de cette technique est un peu limitée à cause de la présence d'autres anions compétitifs comme les sulfates, les nitrates, les fluorures ou les phosphates.

I-6-5 Techniques membranaires

Les techniques membranaires sont considérées parmi les méthodes les plus importantes dans le domaine du traitement des eaux grâce à leurs efficacités et leurs respects de l'environnement puisque ce genre de traitement se fait sans addition de produits chimiques. Les membranes sont des filtres extrêmement fins capables de filtrer l'eau et par conséquent

d'éliminer les contaminants existants. Leur utilisation dans l'élimination de l'arsenic permet d'obtenir des concentrations assez réduites en cet élément. Les inconvénients de cette technique c'est qu'elle est très onéreuse et nécessite des moyens importants d'opération et de maintenance, outre la nécessité de reminéralisation de l'eau après le traitement.

I-6-6 Adsorption sur les phases solides

L'adsorption sur les phases solides est une technique qui consiste à fixer des molécules sur la surface des solides par des liaisons covalentes ou par des interactions spécifiques. Cette technique est largement utilisée pour piéger les polluants soit de nature organique soit inorganique. Pour l'arsenic, on trouve de nombreuses études qui ont montré l'efficacité de son élimination par cette méthode sur des solides commerciaux, synthétiques ou naturels. Le charbon actif est parmi les adsorbants qui ont été largement étudiés pour l'adsorption de l'arsenic.[46,47]. Mais le problème de sa régénération additionné à son coût élevé étaient derrière la recherche d'autres alternatives.

Les oxydes minéraux ont aussi donnés des résultats prometteurs. Le mécanisme d'adsorption de l'arsenic sur ces oxydes peut être interprété en termes d'interactions électrostatiques et de réactivité chimique. Ces oxydes sont caractérisés par une charge variable. Selon le pH, la surface peut être chargée positivement, négativement ou être neutre permettant ainsi l'échange d'anion ou de cation. L'adsorption de l'arsenic sur des adsorbants à base de fer est largement documentée. Raven et al. [48] ont comparé l'adsorption de l'arsénite et l'arséniate sur le ferrihydrite. Les résultats obtenus montrent la rapidité de l'adsorption de ces deux ions. L'équilibre a été atteint après quelques minutes. Les deux ions ont montré une forte affinité envers le ferrihydrite. Mamindy-Pajany et al. [49] ont étudié l'adsorption de l'arsenic (V) sur la goethite, l'hématite, la magnétite et le fer métallique. Les résultats obtenus ont révélé une capacité importante d'adsorption de l'arsenic. Celle-ci est favorisée à pH acide. Les interactions entre l'arsenic et les différentes variétés des oxydes de fer ont été étudiées par plusieurs techniques d'analyse de surface. Une formation d'un complexe de sphère interne a été relevée [50,51]. Dans le cas des oxydes et les hydroxydes d'aluminium, le mécanisme d'adsorption est similaire à celui des oxydes de fer. Selon les résultats cités par Manning and Goldberg [52], les deux ions d'arsenic sont fortement adsorbés sur les hydroxydes d'aluminium amorphes avec un maximum d'adsorption à un pH compris entre 5,5 et 9 pour l'arsénite et pH compris entre 7,5 et 9,5 pour L'arséniate.

Les sols et les matériaux argileux peuvent être de bons alternatives pour l'adsorption de l'arsenic. Leurs faibles coûts et leurs abondances sont à l'origine de nombreuses études focalisées sur leurs capacités à retenir l'arsenic. Manning and Goldberg [53] ont étudié l'adsorption de l'arsenic sur trois type de sols appartenant à des zones arides en Californie. Ces études ont été effectuées en fonction du pH, de la force ionique et de la concentration initiale de l'arsenic. Les résultats trouvés montrent que le sol qui contient un niveau élevé du fer est le plus efficace pour la rétention de l'arsenic.

Les argiles possèdent plusieurs propriétés physico-chimiques qui leurs confèrent généralement une grande capacité d'adsorption grâce à la grande surface spécifique, une capacité d'échange des cations élevée et la capacité de piéger les molécules d'eau dans l'espace interfoliaire. En outre, la présence des minéraux associés tels que les oxydes de fer, d'aluminium et de calcium peut augmenter sa capacité d'adsorption particulièrement pour l'arsenic. Mohapatra et al. [54] ont étudié l'adsorption de l'arsenic sur la kaolinite, l'illite et la montmorillonite en fonction des différents paramètres et ont constaté que l'adsorption est favorable à pH acide et que la température possède un effet négative sur l'adsorption ce qui signifie que les interactions sont de nature exothermique. Manning et Goldberg [55] ont étudié l'effet de la compétition des ions phosphate et molybdène sur l'adsorption de l'arsenic sur la kaolinite, la montmorillonite et l'illite et ont conclut que la présence du phosphate diminue la capacité d'adsorption de l'arsenic sur ces solides alors que pour le molybdène aucun effet remarquable n'a été détecté.

II Propriétés physico-chimiques et toxicité des colorants synthétiques

II-1 Généralité sur les colorants Organiques

L'utilisation des colorants dans la vie humaine date de l'antiquité. Des populations primitives ont utilisé les peintures pour les décors corporels. Les anciens égyptiens et prussien ont aussi utilisé les colorants pour teindre les rupestres et les céramiques. A l'époque, les matières colorantes utilisées étaient d'origine naturelle extraites soit des végétaux comme l'indigo ou d'animaux comme le carmin qui est extrait de la cochenille. L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX^{ème} siècle. Après, ils ont été remplacés progressivement par les colorants synthétiques. Aujourd'hui les colorants constituent une matière de base dans de nombreuses industries comme le textile, le cuir, le papier, le plastique, la pharmaceutique, la cosmétique...etc. La production mondiale des colorants est d'environ 7.10^5 tonnes/ans [56,57].

Le déversement des colorants dans l'environnement constitue un énorme problème. La présence de ces types de contaminants dans l'eau est très visible et indésirable même à l'état de trace. De nombreuses études ont montré que l'exposition aux colorants engendre des effets négatifs sur la santé humaine.

Dans la suite de ce chapitre on va présenter les différentes familles des colorants chimiques, leurs risques sur l'environnement et l'organisme vivant et les principales techniques de dépollution des rejets industriels.

II-2 Les colorants synthétiques

Un colorant design un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il est caractérisé par un assemblage de groupements chromophores, autochromes et des structures aromatiques conjuguées. Ces groupements possèdent la propriété de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée. Les chromophores sont des groupements d'atome qui portent ou moins une double liaison et ils forment avec le reste de la molécule une séquence conjuguée. Ces groupements sont les responsables de la coloration de la molécule. Le tableau (I-1) présente une liste des principaux groupements chromophores classés par intensité croissante. Les autochromes sont des groupes d'atomes ionisables capables de changer la fréquence d'adsorption d'un chromophore. Ils permettent la fixation des colorants sur la substance

Tableaux I-1. Les principaux groupements chromophores classés par intensité croissante [58]

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

II-2-1 Classification des colorants

Généralement il existe deux modes de classification des colorants. Une classification chimique qui se base sur la constitution chimique des colorants et une classification tinctoriale qui repose sur la méthode d'application des colorants sur les substrats (textile, papier, cuir....)

II-2-1-1 Classification chimique

Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore.

- Les colorants azoïques

Les colorants azoïques (figure I-2) sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Ce type de colorant est largement utilisé dans l'industrie textile grâce à sa propriété résistive à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène [59]. La présence de ces composés dans les effluents industriels présente un impact dangereux sur l'environnement et sur la santé humaine puisqu'ils sont stables et résistants à la biodégradation [60]

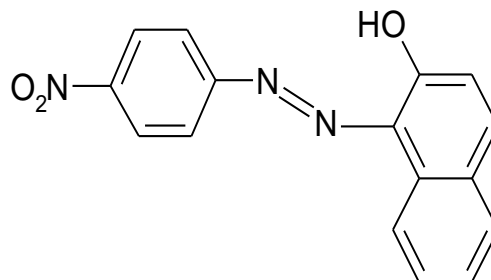


Fig.I-2 : structure du rouge para

- Les colorants triphénylméthanés

Le triphénylméthane (figure I-3) est un dérivé du méthane. Il est composé de trois cycles phényle liés à un carbone central. Cet hydrocarbure constitue une structure de base dans des nombreux colorants.

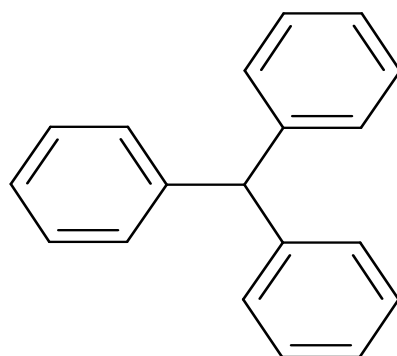


Fig I-3 structure de triphénylméthane

Le triphénylméthane et ses dérivés possèdent une valeur commerciale important car ils sont utilisés intensivement dans l'industrie du papier et du textile. On les retrouve aussi dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique pour les poissons et la volaille.

- Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes (figure I-4) tirent leur appellation de l'indigo. Ce composé est considéré comme l'un des plus anciens des colorants connus avec la pourpre, qui est un dérivé dibromo-6,6-indigo. Plusieurs dérivés de ce colorant ont été synthétisés par fixation des substituants sur la molécule de l'indigo. Les homologues sélénisés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes se caractérisent par une remarquable résistance aux traitements de lavage, alors que la solidité à la lumière est très moyenne. Ils sont utilisés en textile, en industrie pharmaceutique, en confiserie et dans les diagnostics médicales.

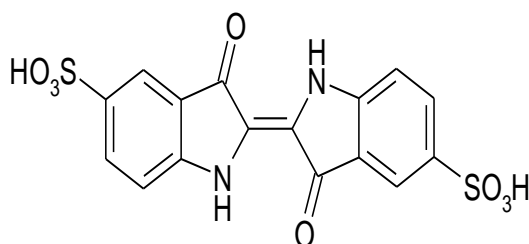


Fig. I-4 : structure du carmin d'indigo

- Les colorants xanthènes

Les xanthènes (figure I-5) sont des composés organiques tricycliques. Ils sont constitués d'un cycle de pyrane encadré par deux cycles de benzène. Les colorants de cette famille sont caractérisés par une intense fluorescence. Ils sont utilisés comme colorants alimentaire, cosmétique, textile et pour l'impression [61]

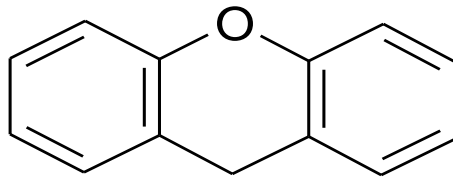


Fig. I-5 : structure du xanthène

- Les colorants anthraquinoniques

L'anthraquinone (figure I-6) est un dérivé de l'anthracène. Il existe à l'état naturel dans certaines plantes (la bourdaine, le séné, l'aloès, la rhubarbe). La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ($>C=O$) sur un noyau quinonique. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose.

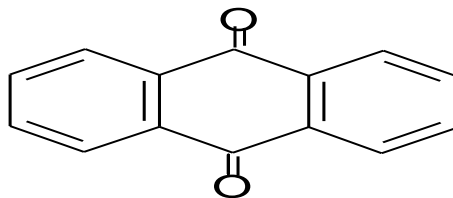


Fig. I-6 structure d'anthraquinone

- Les phtalocyanines

Ce type de colorants est caractérisé par une structure complexe possédant un atome central métallique. Ils sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique. Ils sont principalement utilisés dans la fabrication des encres.

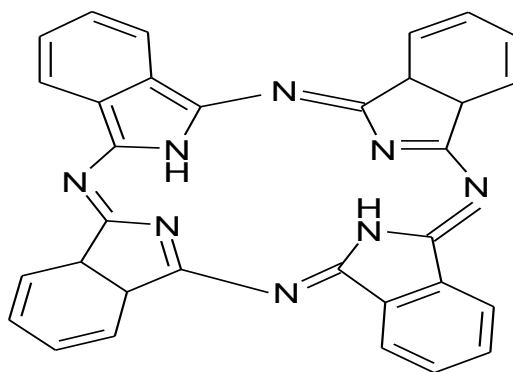


Fig. I-7 : Structure de la phtalocyanine

- Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés (figure I-8) possèdent une structure simple caractérisée par la présence d'un groupement nitro (-NO₂) en position ortho d'un électro-donneur. Ces composés nitrés sont à la base des colorants anioniques dispersés ou à des pigments dans des nuances limitées au jaune et au brun. Ces colorants sont moins répandus et présentent un faible intérêt industriel.

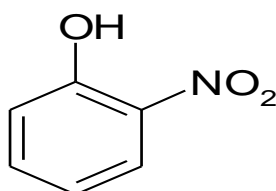


Fig.I-8 : Structure de colorant Nitrosés

II-2-1-2 Classification tinctoriale

Ce type de classification nous renseigne sur le domaine d'application des colorants. Il s'intéresse essentiellement à la solubilité des colorants dans le bain de teinture et de son affinité pour les différentes fibres textiles.

- Les colorants acide ou anionique

Ces composés sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates. Ils sont appliqués sur des fibres animales telles que la laine et la soie et sur quelques fibres acryliques modifiées. Leurs interactions avec la fibre sont basées principalement sur des liaisons ioniques entre les anions sulfonates et les groupes d'ammonium de la fibre. La figure I-9 représente un exemple de ces colorants.

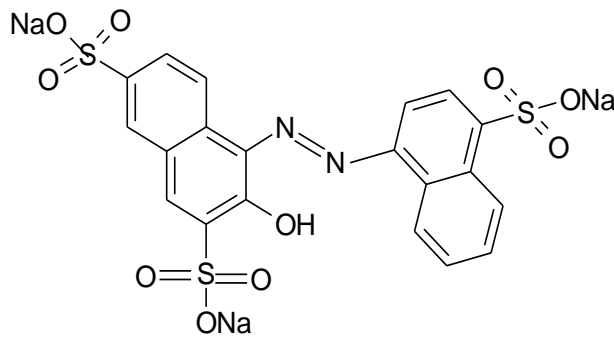


Fig.I-9: Structure du colorant C.I. Acid red 27

- Les colorants basique ou cationique

Les colorants basiques ou cationiques (figure I-10) sont des sels d'amines organiques. Ils sont solubles dans l'eau et ils établissent des liaisons solides avec les fibres. De nombreux colorants basiques présentent un impact dangereux sur l'environnement. Leurs manipulations doivent se faire correctement. Ce type de colorants peut être appliqué sur le coton, sur certains types de polyamides et de polyester modifiés.

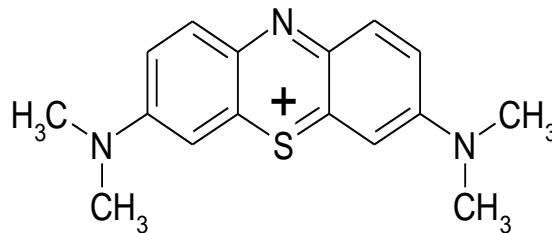


Fig. I-10 : Structure du bleu de méthylène

- Les colorants développés ou azoïques insolubles

Ce type de colorants est insoluble. Il se développe directement sur la fibre grâce à une réaction de couplage qui se produit entre une base diazotée et un agent de couplage. Cette classe de colorant permet d'obtenir des teintures très solides de manière générale sur les fibres cellulosiques.

- Les colorants de cuve

Ce type de colorants est insoluble dans l'eau. Son action se déroule en deux étapes. La première étape est une réduction alcaline du colorant qui permet la formation de leuco-dérivé (forme soluble) et la deuxième étape est une ré-oxydation in situ du colorant sous sa forme

insoluble initiale qui permet sa fixation sur la fibre (figure I-11). Les colorants de cuve permettent de teindre les fibres cellulosiques (notamment le coton) et les fibres animales.

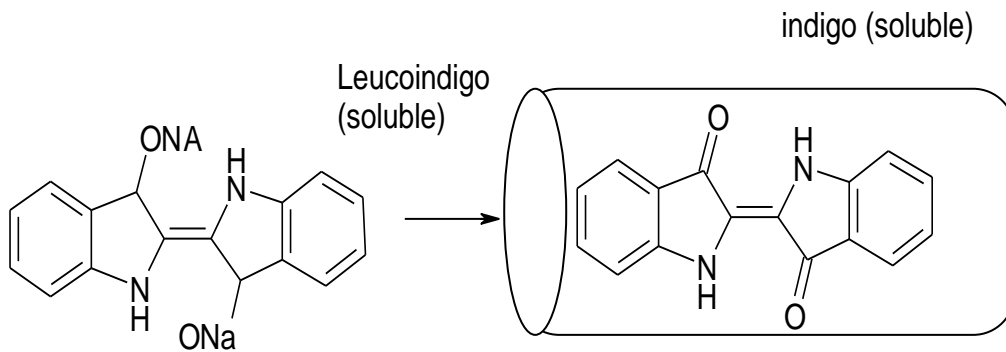


Fig.I-11 : Schéma de la formation du colorant cuve soluble

- Les colorants réactifs

Ce type de colorants est caractérisé par la présence des groupements fonctionnels capables de former des liaisons covalentes fortes avec les fibres. Ils sont capables de teindre les fibres cellulosiques, les fibres d'origine animale et les fibres polyamides. Un exemple représentatif de cette famille est illustré sur la figure I-12.

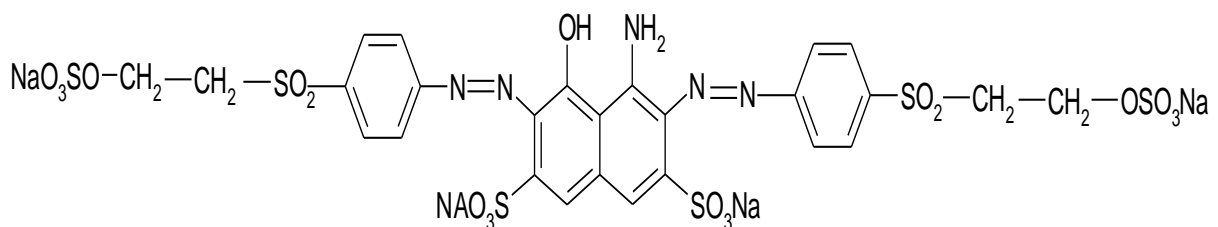


Fig.I-12 : Structure du Noir Réactif 5

- Les colorants directs ou substantifs

Il s'agit de colorants anioniques solubles dans l'eau. Ils se fixent sur les fibres par des liaisons faibles ce qui explique leurs résistances limitées aux épreuves humides (eau, lavage, sueur....). Ce sont les moins chers des colorants utilisés pour teindre les fibres cellulosiques, comme le coton.

- Les colorants à mordant

Les colorants à mordant sont caractérisés par la présence des groupements fonctionnels capables de réagir avec des sels métalliques qui ont été fixé après un traitement préalable sur la fibre. Il en résulte la formation d'un complexe très solide et stable. En teinturerie industrielle, les sels les plus utilisés sont à base de bichromate, c'est pourquoi on parle de colorants au chrome.

- Les colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau. Ils sont appliqués sous forme d'une poudre fine dispersée dans le bain de teinture. La fixation de ces colorants sur la fibre peut être le résultat soit des interactions hydrogène, interactions dipôle-dipôle ou forces de van der Waals. Ces molécules sont appliquées dans la teinture des fibres artificielles et synthétiques.

II-3 Toxicité des colorants synthétique

Le déversement des effluents chargés en colorants dans les milieux aquatiques constitue un énorme problème. En effet, ces composés sont connus par leur toxicité liée principalement à leurs structures complexes et leurs poids moléculaires important qui leurs permettent de résister à la biodégradation, outre leur accumulation. Les colorants diazo sont considérés les plus toxiques. D'après de nombreuses études, les colorants azoïques possèdent des effets cancérigènes pour l'homme [62-66]. Cet effet cancérigène est dû principalement à la formation des amines aromatiques par rupture chimique ou enzymatique des liaisons azoïque [60,67-69]. Ces amines aromatiques peuvent être absorbées par voie percutanée, par inhalation de poussières et éventuellement par ingestion. Le risque d'absorption de ces composés est accru du fait qu'ils sont pratiquement toutes liposolubles.

La toxicité des colorants azoïques et leurs dérivés est aggravée par la substitution dans le noyau aromatique notamment par le groupement méthylé, nitro et halogène[70,71]. En revanche la présence d'autres substitutions telles que les groupes sulfonates (SO_3H) diminue leur toxicité [72].

Les colorants Indigoïdes peuvent aussi causer des irritations cutanées, oculaires et respiratoires et également des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive, en particulier durant la manipulation de la poudre colorante. Des réactions cutanées allergiques,

asthme ou rhinite d'origine professionnelle sont fréquemment observés. De leur parts, les dérivés du triphénylméthane présentent un risque aussi important que celui des autres colorants mentionnés ci-dessus. Il entrain l'eczéma et des troubles gastriques. Leur injection répétée peut provoquer même des effets cancérologènes [73,74]

II-4 Les procédés d'élimination des colorants

L'utilisation intense et irrationnelle des colorants et l'énorme risque que représente pour la qualité de l'environnement et pour la santé humaine, ont été à l'origine de plusieurs travaux visant l'élimination de ces polluants. Des procédés biologique, physique et chimique ont été développés pour éradiquer ces colorants des milieux aquatiques.

II-4-1 Méthode biologique

Cette méthode consiste à décomposer les polluants organiques présents dans l'eau par des microorganismes. On distingue deux modes pour ce type de traitement :

- Mode de traitement aérobie qui se déroule dans un bassin constitué de boues actives sur lesquelles les polluants organiques vont subir une biodégradation par les bactéries et les autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Cette opération se caractérise par une efficacité vis-à-vis de certains polluants organiques. Par contre les colorants possédants une structure chimique complexe et un poids moléculaire important tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs exhibent une forte résistance à la biodégradation [75,76].

- Le mode de traitement anaérobie est basé sur la dégradation des polluants organiques par des microorganismes en absence d'oxygène. Il conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce mode de traitement présente une efficacité important pour la décoloration des effluents particulièrement ceux qui ont une DCO relativement élevé. Par contre pour certains colorants notamment les azoïques, la dégradation anaérobie provoque la formation des amines qui sont plus toxique que les composés initiaux [77].

II-4-2 Méthode physique

II-4-2-1 Adsorption sur les phases solides

L'adsorption sur les phases solides est une méthode qui a donné des résultats prometteurs pour l'élimination des colorants. De nombreux matériaux ont montré des

capacités considérables de rétention de ces polluants. Le charbon actif est parmi les adsorbants le plus utilisé. Sa surface spécifique importante riche en sites actifs permet d'adsorber la plupart des colorants [78,79]. Cependant, cette famille de matériaux reste onéreuse et difficile à régénérer d'où la nécessité de trouver d'autres alternatives. Rafatullah et al. [80] ont répertorié dans une mise au point, les différents adsorbants de faible coût utilisés pour adsorber le bleu de méthylène. Parmi ces supports on cite les argiles, les bio-adsorbants et les déchets solides agricoles.

II-4-2-2 La coagulation-floculation

Le principe de cette méthode est expliqué dans la section (I-6-2). Plusieurs travaux se sont intéressés à l'utilisation de cette technique pour réduire le pourcentage des colorants dans les eaux usées. Tan et al. [81] l'ont appliquée pour le traitement des colorants réactifs et les effluents industriels en utilisant $MgCl_2$ comme coagulant. Les résultats trouvés montrent l'influence du pH sur la coagulation. Un taux maximum d'élimination a été détecté à pH compris entre 10 et 11. Kim et al. [82] ont utilisé le chlorure ferrique comme coagulant et ils ont montré une grande capacité d'élimination des matières colorantes surtout pour les colorants dispersés. Sanghi et al. [83] ont utilisé un coagulant naturel extrait à partir des plantes et ils ont conclu que le pH, la dose du coagulant et la structure des matières colorantes ont une grande influence sur l'efficacité de cette opération.

L'électrocoagulation est un procédé électrochimique de la coagulation. Son principe est expliqué en section (I-6-3). Yang et McGarrahan. [84] ont montré son efficacité pour l'élimination des colorants qui sont caractérisés par une structure chimique très complexe comme les colorants azoïques et les colorants anthraquinoniques.

II-4-2-3 Les techniques membranaires

Le principe de ce procédé a été introduit dans la section (I-6-5). On distingue quatre types de membranes utilisées pour l'élimination des colorants synthétiques. Elles sont appliquées dans la microfiltration, la nanofiltration, l'osmose inverse et l'ultrafiltration. La microfiltration est généralement utilisée pour la rétention des colorants dispersés ou de cuve (insoluble dans l'eau) [85]. L'ultrafiltration est généralement utilisée pour la purification de l'eau souterraine. Elle possède une grande efficacité en combinaison avec la méthode coagulation/floculation. Petrova et Stoychev [86] ont expérimenté cette technique pour la rétention des colorants bifonctionnels. La nanofiltration donne souvent des taux d'élimination importants des colorants présents dans des effluents de l'industrie textile. Le taux de

rétenion dépasse les 97% [87]. L'osmose inverse est la technique la plus répandue en relation avec son efficacité vis-à-vis de la rétenion de matières colorantes [88].

II-4-3 Méthode chimique

Les techniques chimiques d'oxydation sont généralement appliquées pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et aussi pour les polluants organiques dangereux présents en faible concentration. On distingue deux types d'oxydation : l'oxydation classique et l'oxydation avancée.

- Le procédé d'oxydation classique consiste à ajouter un agent oxydant dans l'eau à traiter. Parmi les oxydants les plus utilisés, on trouve le chlore, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'oxygène (O_2) et l'ozone (O_3). Il s'est avéré que ce procédé est parfois insuffisant pour éliminer certains colorants persistants. En outre l'utilisation des agents comme le chlore peut engendrer la formation des sous produits cancérogènes pour l'homme.

- Le procédé d'oxydation avancée est basé sur la génération d'un radical $\cdot OH$ qui est un oxydant très fort ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$ à $25^\circ C$) et très réactif capable d'oxyder des contaminants organiques qui sont réfractaires. Ci-dessous les principales méthodes de génération de ce radical :

- Procédé Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) : Ce procédé est une combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} (réactif fenton). Il en résulte la formation du radical hydroxyle. Selon de nombreuses études ce procédé possède une grande efficacité pour l'élimination des colorants synthétiques. Mais il est influencé par plusieurs paramètres comme le temps de contact, la température, la concentration en peroxyde d'hydrogène et en fer et le pH [89,90].

- Peroxonation (O_3/H_2O_2) : La décomposition de l'ozone (O_3) en présence du peroxyde d'hydrogène favorise la formation du radical hydroxyle. Ce procédé est considéré plus efficace que l'ozonation simple. Il est capable de fonctionner même dans les eaux de forte turbidité. Mais son efficacité est tributaire de la nature du polluant [91].

- Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV- H_2O_2) : ce procédé consiste à irradier le peroxyde d'hydrogène par des rayons UV (longueurs d'onde UV de 200 à 280 nm) afin de générer le radical hydroxyle. Shu et al. [92] ont étudié l'élimination des colorants azoïques par la combinaison des rayonnements UV avec H_2O_2 . Ils ont atteint une décoloration de 90% de ce colorant après seulement 20 min de traitement. Pour avoir une efficacité suffisante de l'oxydation des polluants par ce procédé, il est nécessaire d'opérer à une dose élevée en

peroxyde d'hydrogène et aussi en intensité de la lumière UV. Le pH du milieu doit être optimisé afin d'éviter la formation de précipités.

- Photocatalyse du peroxyde d'hydrogène ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) : Plusieurs facteurs sont à l'origine de la large utilisation du TiO_2 comme photocatalyseur tels que son faible coût et son stabilité aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique. En outre, ce semi-conducteur est biologiquement et chimiquement inerte. Zhang et al. [93] ont appliqué ce procédé pour l'élimination du bleu de méthylène avec un pourcentage de décoloration de 98% après seulement 10 s de traitement.

III Argiles et minéraux argileux

III-1 Les argiles

L'argile design un matériau naturel composé principalement de minéraux à cristallites très fines (en général inférieur de $2\mu\text{m}$). Sa formation est liée aux altérations physiques, chimiques et biologiques qui affectent les roches massives mères. La composition chimique des argiles est très semblable à la décomposition moyenne de la surface terrestre. Celle-ci est composée d'au moins de 50% de silicates d'alumine plus ou moins hydratés, avec la présence de quelques minéraux associés comme des oxydes et hydroxydes de fer, carbonates, quartz.... Les argiles sont aussi souvent associées avec la matière organique sous forme de complexes argilo-humiques. Les argiles sont caractérisées par une structure feuilletée (phyllosilicates) ou une structure fibreuse (sépiolite et palygorskite). Grace à divers propriétés physico-chimiques comme la grande surface spécifique, la plasticité, la capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, la faible perméabilité, les argiles peuvent être appliquées dans plusieurs domaines comme la fabrication de matériaux de construction, la cosmétique, la dépollution des eaux ou le stockage des déchets y compris les déchets nucléaires.

III-2 Structure des minéraux argileux

Les minéraux argileux se caractérisent principalement par une structure en feuillets dans la plus part des cas, d'où leur appellation de phyllosilicates. Ces feuillets sont constitués de deux types de couches, octaédrique et tétraédrique, dont les sommets sont occupés par les ions O^{2-} et OH^- . Ces ions chargés négativement ont tendance à se repousser et forment une charpente où peut être logée des cations qui assurent la stabilité électrostatique de l'ensemble de la structure. La représentation structurale des minéraux argileux peut être schématisée

comme une unité qui associe un feuillet et un espace interfoliaire. Généralement le feuillet est formé par deux types de couches :

- La couche tétraédrique formée par un atome centrale A, en principe le silicium, entouré de quatre atomes d'oxygène (figure I-2). Chaque tétraèdre est lié aux autres tétraèdres voisins en partageant trois angles. L'association de six tétraèdres forme une cavité hexagonale. L'épaisseur de la couche tétraédrique est de 4,6 Å.

- La couche octaédrique est formée par un atome centrale A, souvent l'aluminium, entouré par des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles (figure I-13). Chaque octaédrique est connecté aux autres octaèdres voisins en partageant uniquement les arrêts entre eux. L'épaisseur de cette couche octaédrique est de 5,05 Å.

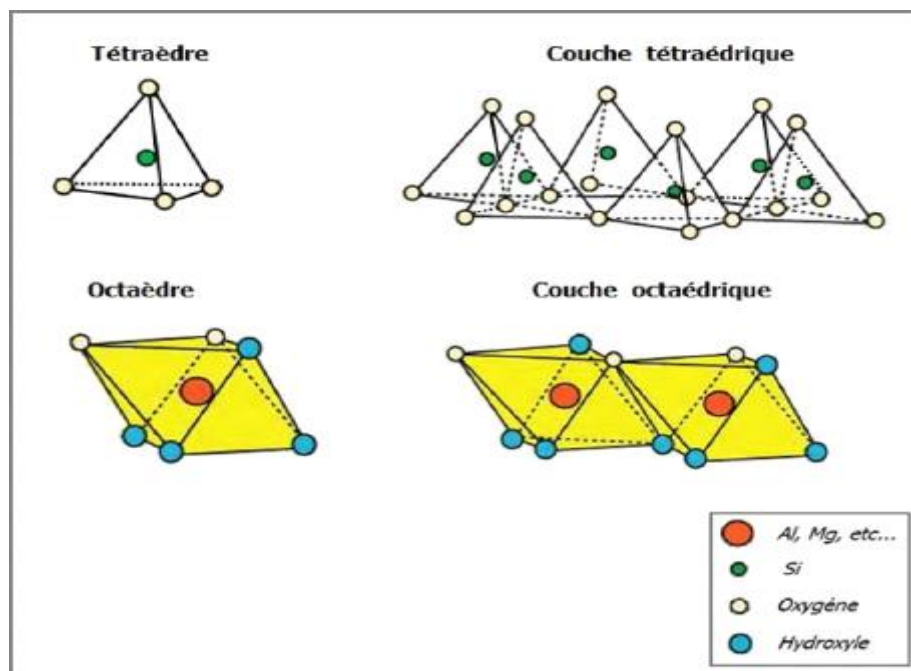


Fig. I-13 : représentation des couches tétraédrique et octaèdre

III-3 Classification des minéraux argileux

La classification des minéraux argileux est généralement basée sur les deux critères suivants [94] :

- Type de feuillet ;
- Charge globale du feuillet.

III-3-1 Type de feuillet

Selon le l'épaisseur du feuillet ou sa constitution, on distingue trois familles principales des argiles [95]

- Minéraux à 7Å ou de type 1 :1 (TO)

Le feuillet élémentaire de ces phyllosilicates est formé par la combinaison d'une couche tétraédrique (T) et une couche octaédrique (O), son épaisseur est d'environ 7Å (figure I-14). A ce type correspond la kaolinite qui est l'un des minéraux argileux le plus courant. Les argiles riches en ce type de minéraux sont souvent valorisés en céramique notamment dans la fabrication de la porcelaine. Le feuillet de la kaolinite est souvent neutre dioctaédrique et alumineux de composition $(Si_2)(Al_2)O_5(OH)_4$. La distance entre les feuillets est faible vue la forte attraction due aux liaisons hydrogènes établies entre les hydrogènes des groupements hydroxyles de la couche octaédrique et les oxygènes de la couche tétraédrique, outre les liaisons de Van der Waals, ce qui rend les feuillets difficilement séparables. La kaolinite est répertoriée parmi les argiles non gonflantes. Les substitutions isomorphiques sont faibles d'où l'absence de déficit de charge. La capacité d'échange cationique CEC est donc faible vue qu'elle provient seulement du caractère amphotère des groupements de surface. La kaolinite est parmi les rares argiles qui peuvent développer une capacité d'échange anionique appréciable selon le pH. Elle possède un point isoélectrique généralement situé entre pH 2 et 3. Cette famille d'argile est caractérisée par les réflexions suivantes : d_{001} aux environs de 7,14 Å et d_{002} aux environs de 3,57 Å, et leurs raies dérivées. La première correspond à la distance interlamellaire.

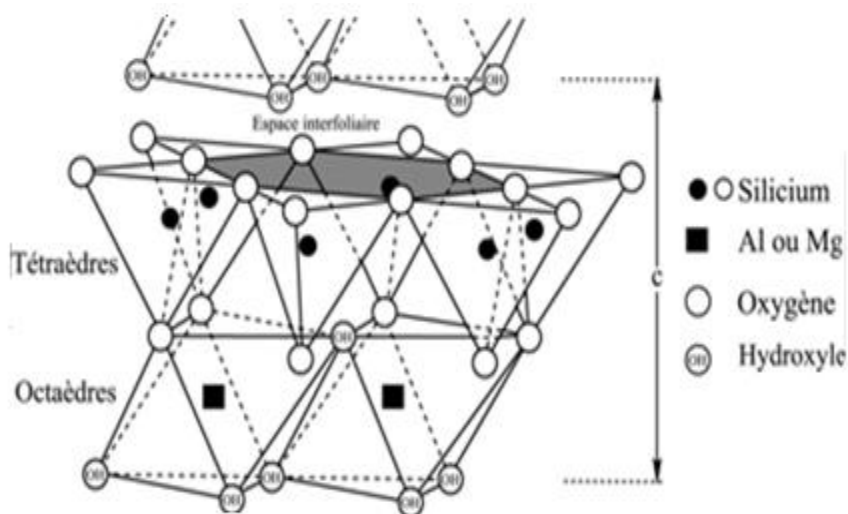


Fig. I-14 : Représentation schématique de la structure de la kaolinite

- Minéraux a 10 Å ou de type 2:1 (TOT)

Ce type de minéraux est constitué d'une couche octaédrique située entre deux couches tétraédriques. L'épaisseur de base du feuillet est de 10Å (figure I-15). Cette épaisseur varie en générale selon la nature du cation interfoliaire et sa sphère d'hydratation. On distingue deux grandes familles pour ce type de minéraux à savoir l'illite et les smectites.

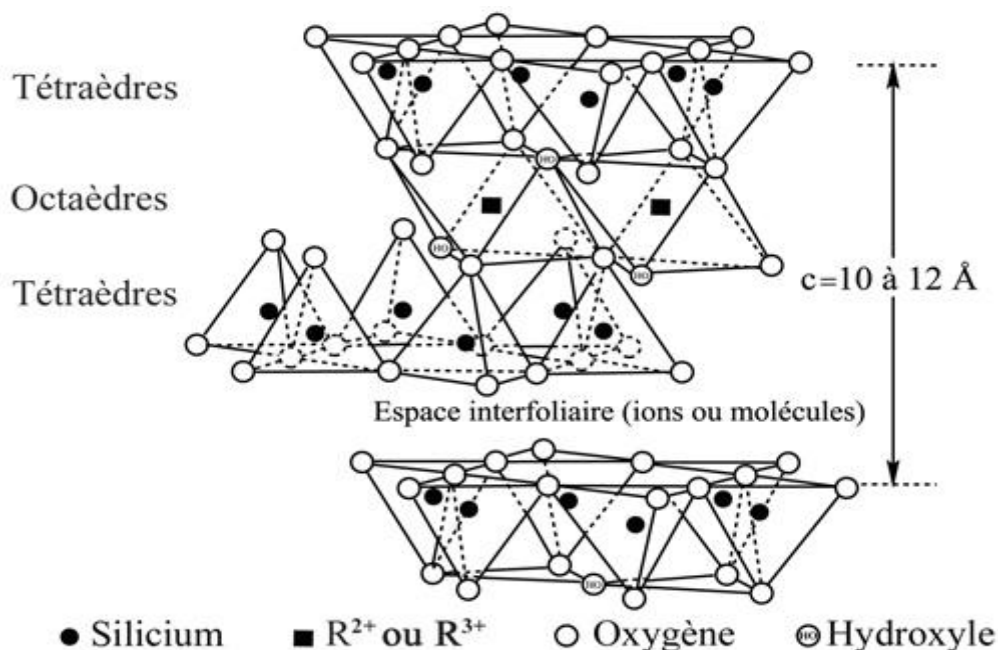
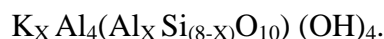


Fig. I-15 : représentation schématique de la structure d'une argile de type TOT

a) L'illite

L'aluminium de la couche octaédrique de l'illite est partiellement substitué par les ions Mg^{2+} ou Fe^{2+} . Le déficit, souvent important, de charge crée par cette substitution est compensé par les ions K^+ . La présence du potassium, cation anhydre, dans l'espace interfoliaire assure une rigidité de la liaison entre les feuillets ce qui empêche le gonflement de ces minéraux en présence de l'eau. Ces ions potassium sont difficilement échangeables ce qui est à l'origine d'une faible CEC. Parmi les formules chimiques proposées, on admet la suivante :



Les trois premières réflexions caractéristiques de ce minéral sont :

- La réflexion d_{001} aux environs de 10 Å. Elle correspond à l'épaisseur du feuillet.
- La réflexion d_{002} aux environs de 5 Å
- La réflexion d_{003} aux environs de 3,33 Å. Cette réflexion est souvent confondue avec celle du quartz qui est omniprésent dans la plupart des échantillons argileux.

b) Les smectites

Ce type de minéraux est caractérisé par une capacité d'échange cationique très élevée due à des substitutions isomorphiques. Cette charge négative est compensée par des cations qui vont se placer dans l'espace interfoliaire. L'attraction électrostatique entre les feuillets est faible ce qui permet à ce type d'argile d'incorporer les molécules d'eau dans leur espace interfoliaire. Les smectites sont donc des argiles gonflantes. L'épaisseur est donc tributaire du taux d'hydratation des cations compensateurs.

Les minéraux les plus importants de cette famille sont : la montmorillonite et la stevensite. La montmorillonite est une argile dioctaédrique de charge superficielle négative due essentiellement à la substitution du silicium Si de la couche tétraédrique par l'aluminium Al et de la substitution de l'aluminium de la couche octaédrique par Mg, Fe, Zn, ou Ni. Le défaut de charge créé par cette substitution sera neutralisé par des cations mobiles et facilement échangeables comme Na^+ , Ca^{2+}

La formule générale de la montmorillonite est :



La bentonite est une argile naturelle constituée essentiellement de la montmorillonite. Elle est soit sodique soit calcique. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement. La région nord orientale du Maroc se distingue par la présence de vastes gisements de bentonite.

- Minéraux à 14 Å ou de type 2 : 1 : 1 (TOTO)

Le feuillet de type 2 : 1 : 1 est constitué de l'alternance de feuillet T-O-T et d'une couche octaédrique interfoliaire. L'équidistance caractéristique est d'environ 14 Å. A ce type de minéraux appartient la famille de la chlorite.

Les chlorites se subdivisent en deux feuillets : un feuillet hydroxyde qui forme un octaèdre [(Mg, Fe)(OH)6] et un feuillet TOT. Le déficit de charges du feuillet TOT est compensé par des cations qui se logent dans les cavités hexagonales sous le feuillet hydroxyde ce qui provoque la pénétration des molécules d'eau entre ces deux types de feuillets et par conséquent l'accroissement de l'équidistance fondamentale.

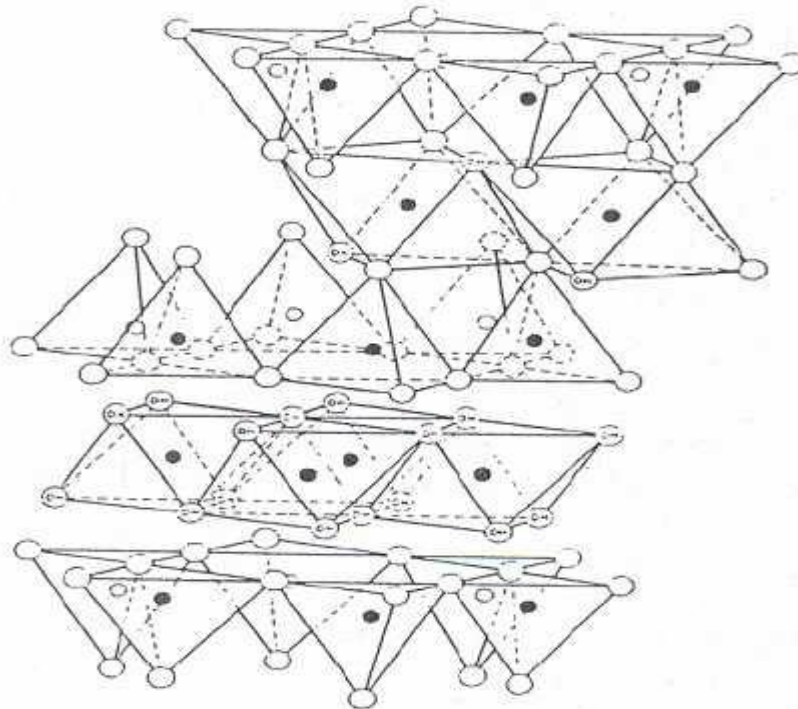


Fig. I- 16 : représentation schématique de la structure d'une argile de type TOTO

Minéraux interstratifiés

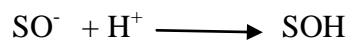
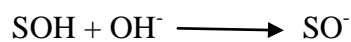
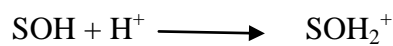
Ces minéraux interstratifiés se caractérisent par la superposition de deux ou plusieurs feuillets de nature différente dans une séquence verticale. Il existe deux types d'interstratification : interstratification régulière caractérisée par une périodicité d'empilement des différents feuillets et interstratification irrégulière qui correspond à un empilement aléatoire des feuillets de nature différente.

Par ailleurs il existe une cinquième catégorie d'argiles qui n'est pas répertoriée parmi les argiles phyllosilicatés. Il s'agit des argiles fibreuses à savoir la sépiolite et la palygorskite.

III-3-2 Charge globale du feuillet

Les minéraux argileux se caractérisent par deux types de charge :

- Une charge structurelle ou permanente de signe négatif délocalisée sur les surfaces basales due aux déficits de charges positives créé par les substitutions isomorphiques au sein de la maille cristalline. La substitution isomorphique est le remplacement d'un cation dans la cavité tétraédrique ou octaédrique de la structure argileuse par un autre cation de valence inférieure. Ce remplacement crée un déficit de charge qui sera compensé par les cations logés dans l'espace interfoliaire.
- Une charge de surface liée aux sites réactionnels au bordure du feuillet. Il s'agit des groupements silanols Si-OH et aluminols Al-OH qui peuvent être ionisés selon la valeur du pH du milieu comme le montre les équations suivantes.



La présence des charges électriques sur la surface des particules d'argiles attire les ions de charges opposées, présents dans le milieu, de manière à conserver la neutralité électrique de l'ensemble. L'adsorption de ces ions sur la surface solide forme une double couche ionique, composée d'une couche compacte à proximité de la surface du solide et d'une couche diffuse. 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. Cette approche correspond à la théorie dite de DLVO (Derjaguin et Landau [96], Verwey et Overbeek [97]). C'est une théorie qui permet l'estimation de l'énergie potentielle entre les particules chargées et les ions dans une solution diluée. La répartition des charges sur la surface des colloïdes est décrite par plusieurs modèles. La figure (I-17) représente le modèle de Stern qui est considéré comme le modèle le plus avancé aujourd'hui. D'après cette représentation, on distingue trois domaines :

- La couche compacte est divisée en deux parties. La première constituée par une couche de surface où les ions sont fortement adsorbés et la deuxième est une couche intermédiaire appelée aussi plan interne de Helmholtz où les ions sont faiblement adsorbés.
- La couche diffuse contient les contre-ions de la solution qui assurent l'électroneutralité en compensant l'excès de charges électriques apporté par la surface du solide. Cette couche

début au niveau du plan externe d'Helmholtz (PEH) et se termine dès que le potentiel électrique redevient nul

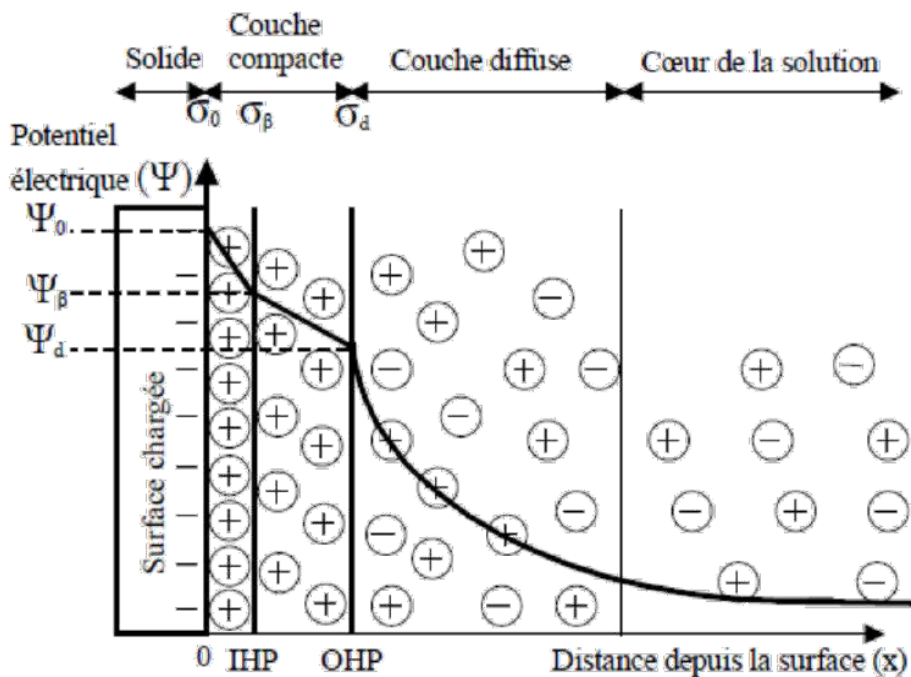


Fig.I-17 : représentation du modèle de Stern

. III-4 Propriétés des minéraux argileux

Les minéraux argileux se caractérisent par plusieurs propriétés physico-chimiques dont les principales sont:

- La surface spécifique
- La capacité d'adsorption d'eau et de gonflement
- La capacité d'échange cationique

III-4-1 La surface spécifique

Malgré leur taille fine, les argiles possèdent une grande surface spécifique qui dépend de la nature du minéral argileux. La surface totale des argiles comprend une surface externe facilement accessible et une surface interne qui correspond à celle développée par l'espace interfoliaire durant son expansion. Les minéraux de la famille des smectites se caractérisent par une surface spécifique très importante par rapport à celle des autres types d'argiles due à leurs propriétés de gonflements. Elle peut atteindre les $800 \text{ m}^2/\text{g}$ si les particules sont complètement hydratés. Parmi les méthodes les plus utilisées pour déterminer la surface

spécifique, on cite la volumétrie d'adsorption d'azote exploitée par la méthode Brunnauer, Emmett et Teller (BET). Cette approche consiste à faire adsorber sur une surface argileuse préalablement activée par un traitement thermique, des molécules dont on connaît leur dimension et leurs possibilités d'arrangement. L'azote N₂ est le gaz le plus utilisé dans cette méthode car aucune interaction spécifique n'intervient durant son mécanisme d'adsorption. Mais ce gaz inerte présente une faible affinité pour les liaisons au niveau de l'espace interfoliaire et par conséquent, il nous permet de mesurer juste la surface externe. Le tableau (I-2) résume les valeurs standards caractéristiques des surfaces de quelques familles argileuses.

Tableau I-2 : Valeurs de la surface spécifique de quelques familles argileux

Argiles	Surface interne (m ² /g)	Surface externe (m ² /g)	Surface total (m ² /g)
Kaolinite	0	15	15
Illite	5	25	30
Smectite	750	50	800
Vermiculite	750	1	751
Chlorite	0	15	15

III-4-2 La capacité de gonflement et d'adsorption d'eau

Généralement, toutes les argiles possèdent une capacité de rétention des molécules d'eau plus au moins importantes. Mais seulement quelques uns sont capables d'incorporer des quantités appréciables de molécules d'eau dans leur espace interfoliaire. Les smectites, les vermiculites et les minéraux interstatifiés sont parmi les argiles qui se caractérisent par une forte capacité d'adsorption d'eau entre les feuillets de leur structure ce qui provoque une variation de leurs volumes et provoque ainsi leur gonflement. Il est à préciser que le gonflement des argiles est tributaire aussi de sa composition puisque ces matériaux sont constituées par des minéraux argileux et d'autres minéraux associés. La texture des argiles joue aussi un rôle primordial dans ce processus d'expansion. Pour les argiles naturelles, cette propriété est liée aussi au site d'échantillonnage ce qui génère une spécificité pour chaque type d'argile selon sa genèse et son milieu de formation.

Les minéraux gonflants ont une structure de base à 10 Å. Cette distance est variable selon l'état d'hydratation. Ainsi, elle est d'environ 12,5 Å pour l'incorporation d'une couche d'eau au tour du cation interfoliaire et de 15 Å pour deux couches. Cette hydratation conduit à une augmentation du volume pouvant atteindre les 95 %. Par ailleurs, il y a des minéraux argileux contenant de l'eau adsorbée mais qui n'ont pas pour autant de propriétés de gonflement, il s'agit des argiles fibreuses.

III-4-3 Capacité d'échange cationique

Afin d'établir l'électroneutralité au niveau de l'interface solide-liquide, les charges de surface seront compensées par des ions de charge opposées provenant de la solution, généralement des cations pour les argiles. La capacité d'échange cationique CEC est définie comme la concentration totale des sites superficiels disponibles aux cations. Ce paramètre est exprimé en quantité de charge par unité de masse (meq/100g). Le principe général d'évaluation de la CEC consiste à mesurer la quantité totale fixée d'un cation indicateur introduit en excès dans une suspension argileuse. Cette mesure est souvent réalisée à pH fixe puisque la CEC est tributaire aussi du pH suite à la présence des groupements silanols et aluminols sur les surfaces latérales susceptibles de se protoner ou de se déprotoner.

IV Mécanisme et cinétique d'adsorption

IV-1 Généralité

La rétention des polluants par la surface des solides correspond en général à trois phénomènes possibles :

- L'absorption qui correspond à l'incorporation de contaminant à l'intérieur de la matrice solide.
- La précipitation qui correspond à la formation d'une nouvelle phase solide grâce aux interactions entre les deux phases solide et liquide.
- L'adsorption qui correspond à la fixation des molécules du contaminant sur la surface du solide.

On distingue deux types d'adsorption :

-l'adsorption physique (physisorption) qui est due à des forces électrostatiques entre le soluté et la surface solide. Elle met en jeu des énergies faibles. Ce type d'adsorption est réversible et exothermique.

- l'adsorption chimique (chimisorption) qui met en jeu des liaisons chimiques covalentes ou de type hydrogène entre l'adsorbat et l'adsorbant. Contrairement à l'adsorption physique la chimisorption est irréversible puisque les énergies mises en jeu sont importantes.

IV-2 Facteurs influençant le processus d'adsorption

Le processus d'adsorption dépend de plusieurs paramètres qui peuvent influencer la capacité et la cinétique de la rétention d'un soluté sur un adsorbant. Il s'agit des paramètres suivants :

- Structure des adsorbants

La structure et la nature des adsorbants jouent un rôle important pour le piégeage des différents composés organique et inorganique présent dans les eaux. La taille des particules, la surface spécifique et la porosité sont les principales propriétés qui affectent l'affinité d'un adsorbant vis-à-vis du soluté.

Parmi les adsorbants naturels qui ont fait l'objet de nombreuses études d'adsorption, on trouve les argiles. La taille de leurs particule fine, leur structure en feuillet et leur grande surface spécifique sont les principales propriétés qui leur confère une importante capacité d'adsorption. Les zéolites sont aussi parmi les adsorbants naturels qui sont caractérisés par une grande capacité de rétention qui est due essentiellement à leurs structures fibreuses et à leurs surfaces spécifiques importante.

Les adsorbants industriels font aussi partie des solides qui possèdent des propriétés considérables d'adsorption ; notamment le charbon actif qui est caractérisé par une surface spécifique importante et par une très forte microporosité. D'autres adsorbants comme les hydroxydes métalliques ont aussi une grande surface spécifique. Cette catégorie de solides sont essentiellement utilisés pour adsorber les métaux lourds vu l'affinité qu'ils ont envers ces éléments.

- Influence de l'adsorbat

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont déterminantes et jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant. La structure moléculaire est l'un des principaux paramètres qui influence la rétention des adsorbats. Plus la structure moléculaire est volumineuse plus sa rétention par certaines phases solides est difficile. Par ailleurs, l'adsorption des solutés est conditionnée par la composition de la

solution puisqu'en présence simultanée de plusieurs espèces génère une concurrence vis-à-vis des sites d'adsorption surtout pour celles qui possèdent une structure similaire.

- Influence du pH

Le pH est un paramètre prédominant dans le processus d'adsorption. Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Son effet sur la rétention des contaminants est souvent étudié. Dans la plupart des cas, le pH faible favorise l'adsorption des anions alors que le milieu alcalin favorise celle des cations.

- Influence de la température

L'adsorption est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solide-liquide. Elle peut être exothermique, endothermique ou athermique. Elle est donc conditionnée par la température. Ainsi, l'augmentation de la température favorise les processus de chimisorption alors que son abaissement favorise l'adsorption physique[98].

IV-3 Mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption est généralement dû à plusieurs forces physico-chimiques qui se produisent à l'interface solide-liquide tels que :

- Les forces de van der Waals : une attraction dipôle-dipôle qui se produit entre les atomes ou les molécules grâce à des perturbations électriques de faible intensité. Ce type d'attraction a une grande importance pour l'adsorption des espèces organiques
- Les forces coulombiennes : force électrostatique qui se produit entre une surface chargée et une espèce de charge opposée. La charge de surface peut être le résultat d'une substitution isomorphique ou d'une protonation ou déprotonation des groupes fonctionnels de surface sous l'effet du pH. Ce genre de forces se manifeste essentiellement dans le cas de l'adsorption des ions inorganiques et des molécules organique ionisées.
- Les liaisons hydrogène : il s'agit de liaison intermoléculaire qui se produit entre un atome d'hydrogène et un atome électronégatif (O, F, S, Cl).
- Les interactions hydrophobes : ce type d'effet concerne les molécules non polaires. La nature exacte de l'adsorption par ce type d'interaction reste incertaine. Il y a des chercheurs qui proposent que les molécules apolaires occupent les sites hydrophobes de la surface sans aucune compétition avec les molécules d'eau. D'autres pensent qu'il s'agit d'une simple

partition. Les composés apolaires ont tendance à diffuser de la phase aqueuse vers les sites hydrophobe de la surface des adsorbants [99,100].

IV-4 Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une représentation graphique de la quantité adsorbée par unité de masse ou unité de surface en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre. Cette représentation permet de caractériser les interactions adsorbant/adsorbat en étudiant l'effet de la concentration initiale du soluté sur la capacité d'adsorption des adsorbants.

La quantité adsorbée par unité de masse peut être calculée selon l'équation suivante :

$$q = (C_i - C_e)V/m \quad \text{Eq 1}$$

Avec :

q : Quantité adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant (mg/g).

C_i : Concentration initiale de soluté en (mg/l)

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

V : volume du soluté en litre (L)

m : masse d'adsorbant en gramme (g).

Plusieurs modèles mathématiques ont été développés pour la caractérisation des interactions adsorbant-adsorbat. Pour notre étude, nous avons eu recours à deux modèles empiriques les plus sollicités. Le modèle de Freundlich et celui de Langmuir. Ces deux modèles donnent dans la pluparts des cas une représentation correcte des isothermes d'adsorption.

IV-4-1 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich suppose que la surface de l'adsorbant est hétérogène avec une distribution énergétique non uniforme des sites d'adsorption sur la surface [101].

La forme non linéaire de ce modèle est exprimée par l'équation suivante :

$$q = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq 2}$$

Avec :

q : Quantité d'adsorption en mg/g ;

K_f : Constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption ;

C_e : Concentration à l'équilibre du soluté en mg/L ;

$1/n$: Constante de Freundlich qui traduit l'intensité d'adsorption.

Les constantes K_f et $1/n$ peuvent être déterminées à partir de la forme linéaire suivante :

$$\text{Log}(q) = \log(K_f) + 1/n \log(C_e) \quad \text{Eq 3}$$

Une valeur de K_f élevée signifie que le pouvoir adsorbant de la phase solide est importante. Tandis qu'une valeur de $1/n$ inférieure à 1 indique que le processus d'adsorption est favorable.

IV-4-2 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est basé sur les approximations suivantes :

- La surface de l'adsorbant est idéalement uniforme, c'est à dire que tous les sites d'adsorption ont les mêmes propriétés d'adsorption ;
- Il n'y a pas d'interactions entre le soluté adsorbé et celui en solution ;
- L'adsorption est limitée à la monocouche.

Le modèle de Langmuir est exprimé par l'équation suivante :

$$q = \frac{K_L M C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq 4}$$

Avec:

K_L : constant de Langmuir

M : quantité d'adsorption maximale du soluté sur la phase solide en (mg/g)

Les deux constantes K_L et M peuvent être calculées à partir de la forme linéaire suivante :

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{K_L M} + \frac{C_e}{M} \quad \text{Eq 5}$$

IV-5 Cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre entre le soluté et l'adsorbant. Elle permet d'avoir aussi une idée sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert entre les deux phases liquide et solide. Plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour décrire la cinétique d'adsorption et pour spécifier la nature des interactions à l'interface solide-liquide.

Dans le présent travail, trois modèles cinétiques ont été sélectionnés pour étudier le comportement cinétique des polluants à la surface des argiles, à savoir le modèle cinétique pseudo premier ordre, le modèle cinétique pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire

IV-5-1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Ce modèle cinétique a été proposé par Lagergren [102] et suppose que la vitesse d'adsorption à un instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle à l'instant t .

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad \text{Eq 6}$$

Avec:

q_t : Quantité adsorbée à l'instant t en mg/g ;

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre en mg/g ;

K_1 : Constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}) ;

Après intégration, l'équation 6 devient:

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log q - \frac{k_1}{2,303} t \quad \text{Eq 7}$$

La quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la constante de vitesse K_1 peuvent être obtenues à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

IV-5-2 Modèle cinétique du pseudo-second ordre

Ce modèle permet de caractériser la cinétique d'adsorption en admettant une adsorption rapide du soluté sur les sites d'énergie élevée et une adsorption relativement lente sur les sites d'énergie faible.

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre est exprimé selon l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq 8}$$

Avec K_2 constante de vitesse du pseudo-second ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Après intégration, l'équation 8 devient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Eq 9}$$

La quantité adsorbée q_e et la constante de vitesse K_2 peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe t/q en fonction de t .

IV-5-3 Modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire ou le modèle de Weber et Morris suppose que le processus de diffusion est la seule étape limitative qui contrôle l'adsorption [103]. L'expression mathématique de ce modèle est la suivante [104,105] :

$$q_t = k_3 t^{0,5} + C \quad \text{Eq 10}$$

Avec

k_3 : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire.

C : constante.

Les valeurs de k_3 et de la constante C peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe de q_t en fonction de $t^{0,5}$.

Références

- 1 Mandal BK, Suzuki KT: Arsenic round the world: A review. *Talanta* 2002;58:201-235.
- 2 J.O. Nriagu JMA: Arsenic in the environment. Part 1: Cycling and characterization. New York, 1990
- 3 Mohan D, Pittman Jr CU: Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - a critical review. *Journal of Hazardous Materials* 2007;142:1-53.
- 4 Smedley PL, Kinniburgh DG: A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied geochemistry* 2002;17:517-568.
- 5 El Amari K, Valera P, Hibti M, Pretti S, Marcello A, Essarraj S: Impact of mine tailings on surrounding soils and ground water: Case of kettara old mine, morocco. *Journal of African Earth Sciences* 2014;100:437-449.
- 6 Chofqi A, Younsi A, Lhadi EK, Mania J, Mudry J, Veron A: Environmental impact of an urban landfill on a coastal aquifer (el jadida, morocco). *Journal of African Earth Sciences* 2004;39:509-516.
- 7 Khalil A, Hanich L, Bannari A, Zouhri L, Pourret O, Hakkou R: Assessment of soil contamination around an abandoned mine in a semi-arid environment using geochemistry and geostatistics: Pre-work of geochemical process modeling with numerical models. *Journal of Geochemical Exploration* 2013;125:117-129.
- 8 Koukal B, Dominik J, Vignati D, Arpagaus P, Santiago S, Ouddane B, Benaabidate L: Assessment of water quality and toxicity of polluted rivers fez and sebou in the region of fez (morocco). *Environmental Pollution* 2004;131:163-172.
- 9 Michel P: L'arsenic en milieu marin. *Biogéochimie et écotoxicologie*. 1993.
- 10 Lombi E, Wenzel WW, Sletten RS: Arsenic adsorption by soils and iron-oxide-coated sand: Kinetics and reversibility. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 1999;162:451-456.
- 11 Hindmarsh JT, McCurdy RF, Savory J: Clinical and environmental aspects of arsenic toxicity. *Critical reviews in clinical laboratory sciences* 1986;23:315-347.
- 12 Styblo M, Del Razo LM, Vega L, Germolec DR, LeCluyse EL, Hamilton GA, Reed W, Wang C, Cullen WR, Thomas DJ: Comparative toxicity of trivalent and pentavalent inorganic and methylated arsenicals in rat and human cells. *Archives of toxicology* 2000;74:289-299.
- 13 Petrick JS, Ayala-Fierro F, Cullen WR, Carter DE, Aposhian HV: Monomethylarsonous acid (mma iii) is more toxic than arsenite in chang human hepatocytes. *Toxicology and applied pharmacology* 2000;163:203-207.

- 14 Lin S, Cullen WR, Thomas DJ: Methylarsenicals and arsinothiols are potent inhibitors of mouse liver thioredoxin reductase. *Chemical Research in Toxicology* 1999;12:924-930.
- 15 Vega L, Styblo M, Patterson R, Cullen W, Wang C, Germolec D: Differential effects of trivalent and pentavalent arsenicals on cell proliferation and cytokine secretion in normal human epidermal keratinocytes. *Toxicology and applied pharmacology* 2001;172:225-232.
- 16 Done AK, Peart AJ: Acute toxicities of arsenical herbicides. *Clinical Toxicology* 1971;4:343-355.
- 17 Jain CK, Ali I: Arsenic: Occurrence, toxicity and speciation techniques. *Water Research* 2000;34:4304-4312.
- 18 Chen C-J, Kuo T-L, Wu M-M: Arsenic and cancers. *The Lancet* 1988;331:414-415.
- 19 Matschullat Jr: Arsenic in the geosphere - a review. *Science of The Total Environment* 2000;249:297-312.
- 20 Wang S, Mulligan CN: Occurrence of arsenic contamination in canada: Sources, behavior and distribution. *Science of The Total Environment* 2006;366:701-721.
- 21 E.A. Crecelius. Seattle, Washington, University of Washington, 1974,
- 22 World Health O: Arsenic and arsenic compounds (environmental health criteria 224), Geneva: International Programme on Chemical Safety, 2001: 224, 2001,
- 23 Nriagu JO, Pacyna JM: Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 1988;333:134-139.
- 24 Boyle RW, Jonasson IR: The geochemistry of arsenic and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *Journal of Geochemical Exploration* 1973;2:251-296.
- 25 Woolson EA: Fate of arsenicals in different environmental substrates. *Environmental health perspectives* 1977;19:73.
- 26 Reichert F, Trelles R: Yodo y arsénico en las aguas subterráneas. *Anal Asoc Quim Argent IV* 1920;80
- 27 Nimick DA, Moore JN, Dalby CE, Savka MW: The fate of geothermal arsenic in the madison and missouri rivers, montana and wyoming. *Water Resources Research* 1998;34:3051-3067.
- 28 Williams M, Fordyce F, Paijitprapapon A, Charoenchaisri P: Arsenic contamination in surface drainage and groundwater in part of the southeast asian tin belt, nakhon si thammarat province, southern thailand. *Environmental Geology* 1996;27:16-33.
- 29 Andreae MO, Andreae TW: Dissolved arsenic species in the schelde estuary and watershed, belgium. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 1989;29:421-433.

- 30 McLaren SJ, Kim ND: Evidence for a seasonal fluctuation of arsenic in new zealand's longest river and the effect of treatment on concentrations in drinking water. *Environmental Pollution* 1995;90:67-73.
- 31 Bright DA, Dodd M, Reimer KJ: Arsenic in subarctic lakes influenced by gold mine effluent: The occurrence of organoarsenicals and "hidden"™ arsenic. *Science of The Total Environment* 1996;180:165-182.
- 32 Benson LV, Spencer RJ: A hydrochemical reconnaissance study of the walker river basin, california and nevada, US Geological Survey, 1983,
- 33 Mamindy-Pajany Y: Traitement des sédiments portuaires méditerranées contaminés en arsenic et en métaux : Géochimie et écotoxicologie Nice, Université Nice Sophia Antipolis, 2010, pp 274.
- 34 Bissen M, Frimmel FH: Arsenic — a review. Part ii: Oxidation of arsenic and its removal in water treatment. *Acta hydrochimica et hydrobiologica* 2003;31:97-107.
- 35 Cheng RC, Liang S, Wang H-C, Beuhler MD: Enhanced coagulation for arsenic removal. *Journal of the American Water Works Association;(United States)* 1994;86
- 36 Scott KN, Green JF, Do HD, McLean SJ: Arsenic removal by coagulation. *Journal of the American Water Works Association* 1995;87
- 37 Hering JG, Chen P-Y, Wilkie JA, Elimelech M, Liang S: Arsenic removal by ferric chloride. *Journal of the American Water Works Association* 1996;88
- 38 Lakshmanan D, Clifford D, Samanta G: Arsenic removal by coagulation with aluminum, iron, titanium, and zirconium (pdf). *Journal-American Water Works Association* 2008;100:76-88.
- 39 Chwirka J, Thompson BM, Stomp Iii JM: Removing arsenic from groundwater. *Journal of the American Water Works Association* 2000;92:79-88.
- 40 Ghurye G, Clifford D, Tripp A: Iron coagulation and direct microfiltration to remove arsenic from groundwater. *Journal (American Water Works Association)* 2004:143-152.
- 41 Kannan N, Karthikeyan G, Tamilselvan N: Comparison of treatment potential of electrocoagulation of distillery effluent with and without activated areca catechu nut carbon. *Journal of Hazardous Materials* 2006;137:1803-1809.
- 42 Cenkin EV, Belevstev NA: Electrochemical treatment of industrial wastewater. *Effl water treat Jour* 1985;25:243-247.
- 43 Yang C-L, Dluhy R: Electrochemical generation of aluminum sorbent for fluoride adsorption. *Journal of Hazardous Materials* 2002;94:239-252.
- 44 Maldonado-Reyes A, Montero-Ocampo C, Solorza-Feria O: Remediation of drinking water contaminated with arsenic by the electro-removal process using different metal electrodes. *Journal of Environmental Monitoring* 2007;9:1241-1247.

- 45 Hansen HK, NÚÑEZ P, Grandon R: Electrocoagulation as a remediation tool for wastewaters containing arsenic. *Minerals Engineering* 2006;19:521-524.
- 46 Eguez H, Cho E: Adsorption of arsenic on activated charcoal. *JOM* 1987;39:38-41.
- 47 Lorenzen L, van Deventer JSJ, Landi WM: Factors affecting the mechanism of the adsorption of arsenic species on activated carbon. *Minerals Engineering* 1995;8:557-569.
- 48 Raven KP, Jain A, Loeppert RH: Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environmental science & technology* 1998;32:344-349.
- 49 Mamindy-Pajany Y, Hurel C, Marmier N, Roméo M: Arsenic (v) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: Effects of pH, concentration and reversibility. *Desalination* 2011;281:93-99.
- 50 Hsia T-H, Lo S-L, Lin C-F, Lee D-Y: Characterization of arsenate adsorption on hydrous iron oxide using chemical and physical methods. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 1994;85:1-7.
- 51 Lumsdon DG, Fraser AR, Russell JD, Livesey NT: New infrared band assignments for the arsenate ion adsorbed on synthetic goethite (α -FeOOH). *Journal of Soil Science* 1984;35:381-386.
- 52 Manning BA, Goldberg S: Adsorption and stability of arsenic (iii) at the clay mineral-water interface. *Environmental science & technology* 1997;31:2005-2011.
- 53 Manning BA, Goldberg S: Arsenic(iii) and arsenic(v) adsorption on three California soils. *Soil Science* 1997;162:886-895.
- 54 Mohapatra D, Mishra D, Chaudhury G, Das R: Arsenic adsorption mechanism on clay minerals and its dependence on temperature. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2007;24:426-430.
- 55 Manning BA, Goldberg S: Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite. *Clays and clay minerals* 1996;44:609-623.
- 56 McMullan G, Meehan C, Conneely A, Kirby N, Robinson T, Nigam P, Banat I, Marchant R, Smyth W: Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. *Applied Microbiology and Biotechnology* 2001;56:81-87.
- 57 Lee J-W, Choi S-P, Thiruvengatachari R, Shim W-G, Moon H: Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. *Dyes and Pigments* 2006;69:196-203.
- 58 Guivarch E: Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-fenton": Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Marne-la-Vallée, 2004,

- 59 Shu H-Y, Chang M-C: Decolorization effects of six azo dyes by O_3 , UV/O_3 and UV/H_2O_2 processes. *Dyes and Pigments* 2005;65:25-31.
- 60 Pagga U, Brown D: The degradation of dyestuffs: Part ii behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere* 1986;15:479-491.
- 61 Nestmann ER, Douglas GR, Matula TI, Grant CE, Kowbel DJ: Mutagenic activity of rhodamine dyes and their impurities as detected by mutation induction in salmonella and DNA damage in chinese hamster ovary cells. *Cancer research* 1979;39:4412-4417.
- 62 Combes RD, Haveland-Smith RB: A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes. *Mutation Research/Reviews in genetic toxicology* 1982;98:101-243.
- 63 Chen B-Y: Toxicity assessment of aromatic amines to pseudomonas luteola: Chemostat pulse technique and dose-response analysis. *Process Biochemistry* 2006;41:1529-1538.
- 64 Percy AJ, Moore N, Chipman JK: Formation of nuclear anomalies in rat intestine by benzidine and its biliary metabolites. *Toxicology* 1989;57:217-223.
- 65 Tsuda S, Matsusaka N, Madarame H, Ueno S, Susa N, Ishida K, Kawamura N, Sekihashi K, Sasaki YF: The comet assay in eight mouse organs: Results with 24 azo compounds. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* 2000;465:11-26.
- 66 Heiss GS, Gowan B, Dabbs ER: Cloning of DNA from a rhodococcus strain conferring the ability to decolorize sulfonated azo dyes. *FEMS Microbiology Letters* 1992;99:221-226.
- 67 Brown MA, De Vito SC: Predicting azo dye toxicity. *Critical reviews in environmental science and technology* 1993;23:249-324.
- 68 Chung K-T, Fulk GE, Andrews AW: Mutagenicity testing of some commonly used dyes. *Applied and Environmental Microbiology* 1981;42:641-648.
- 69 Rafii F, Hall JD, Cerniglia CE: Mutagenicity of azo dyes used in foods, drugs and cosmetics before and after reduction by clostridium species from the human intestinal tract. *Food and chemical Toxicology* 1997;35:897-901.
- 70 Sandhu P, Chipman JK: Bacterial mutagenesis and hepatocyte unscheduled DNA synthesis induced by chrysoidine azo-dye components. *Mutation Research/Genetic Toxicology* 1990;240:227-236.
- 71 Guivarch E, Oturan MA: Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques: Comment les détruire? Application du procédé électro-fenton. *L'Actualité chimique* 2004:65-69.
- 72 Jung R, Steinle D, Anliker R: A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic aminosulphonic acids. *Food and chemical Toxicology* 1992;30:635-660.

- 73 Fernandes C, Lalitha VS, Rao KVK: Enhancing effect of malachite green on the development of hepatic pre-neoplastic lesions induced by n-nitrosodiethylamine in rats. *Carcinogenesis* 1991;12:839-845.
- 74 Srivastava S, Sinha R, Roy D: Toxicological effects of malachite green. *Aquatic Toxicology* 2004;66:319-329.
- 75 Hitz HR, Huber W, Reed RH: Publication sponsored by etad the adsorption of dyes on activated sludge. *Journal of the Society of Dyers and Colourists* 1978;94:71-76.
- 76 Pagga U, Taeger K: Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge. *Water Research* 1994;28:1051-1057.
- 77 Weber EJ, Lee Wolfe N: Kinetic studies of the reduction of aromatic azo compounds in anaerobic sediment/water systems. *environmental toxicology and chemistry* 1987;6:911-919.
- 78 Kannan N, Sundaram MM: Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons -a comparative study. *Dyes and Pigments* 2001;51:25-40.
- 79 Wang L: Application of activated carbon derived from waste bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Management* 2012;102:79-87.
- 80 Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, Ahmad A: Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials* 2010;177:70-80.
- 81 Tan BH, Teng TT, Omar AKM: Removal of dyes and industrial dye wastes by magnesium chloride. *Water Research* 2000;34:597-601.
- 82 Kim T-H, Park C, Shin E-B, Kim S: Decolorization of disperse and reactive dye solutions using ferric chloride. *Desalination* 2004;161:49-58.
- 83 Sanghi R, Bhattacharya B, Dixit A, Singh V: Ipomoea dasysperma seed gum: An effective natural coagulant for the decolorization of textile dye solutions. *Journal of Environmental Management* 2006;81:36-41.
- 84 Yang C-L, McGarrah J: Electrochemical coagulation for textile effluent decolorization. *Journal of Hazardous Materials* 2005;127:40-47.
- 85 Van der Bruggen B, Lejon L, Vandecasteele C: Reuse, treatment, and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. *Environmental science & technology* 2003;37:3733-3738.
- 86 Petrova SP, Stoychev PA: Ultrafiltration purification of waters contaminated with bifunctional reactive dyes. *Desalination* 2003;154:247-252.
- 87 Akbari A, Desclaux S, Remigy JC, Aptel P: Treatment of textile dye effluents using a new photografted nanofiltration membrane. *Desalination* 2002;149:101-107.

- 88 Calabro V, Pantano G, Kang M, Molinari R, Drioli E: Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis. *Desalination* 1990;78:257-277.
- 89 Kuo WG: Decolorizing dye wastewater with fenton's reagent. *Water Research* 1992;26:881-886.
- 90 Lin SH, Peng CF: Treatment of textile wastewater by fenton's reagent. *Journal of Environmental Science & Health Part A* 1995;30:89-98.
- 91 Slokar YM, Majcen Le Marechal A: Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes and Pigments* 1998;37:335-356.
- 92 Shu H-Y, Chang M-C, Fan H-J: Decolorization of azo dye acid black 1 by the uv/h₂o₂ process and optimization of operating parameters. *Journal of Hazardous Materials* 2004;113:201-208.
- 93 Zhang Q, Li C, Li T: Rapid photocatalytic decolorization of methylene blue using high photon flux uv/tio₂/h₂o₂ process. *Chemical Engineering Journal*;217:407-413.
- 94 Caillere S, Henin S, Rautureau M: *Minéralogie des argiles: 1. Structures et propriétés physico-chimiques. 2. Classification et nomenclatures*, Masson, Paris, 1982,
- 95 Caillère S: *Minéralogie des argiles. 2. Classification et nomenclature. Actualités scientifiques et agronomiques. Minéralogie des argiles 2 Classification et Nomenclature Actualités scientifiques et agronomiques* 1982
- 96 Derjaguin BV, Landau L: Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta physicochim URSS* 1941;14:633-662.
- 97 Werwey EJ, Overbeek JTG: *Theory of the stability of lyophobic colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1948,
- 98 Errais E: *Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques*, Strasbourg, 2011,
- 99 Dzombak DA, Luthy RG: Estimating adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils. *Soil Science* 1984;137:292-308.
- 100 Chiou CT, Peters LJ, Freed VH: A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds. *Science* 1979;206:831-832.
- 101 Freundlich H: *Ueber die adsorption in loesungen*. Engelmann, Leipzig, 1906.
- 102 Lagergren S: *Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe*. *Kunliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 24 1-39
- 103 Weber WJ, Morris JC: Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division* 1963;89:31-60.

104 Jain CK, Sharma MK: Adsorption of cadmium on bed sediments of river hindon: Adsorption models and kinetics. *Water, Air, and Soil Pollution* 2002;137:1-19.

105 Basibuyuk M, Forster CF: An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (maxilon red bl-n) on to live activated sludge system. *Process Biochemistry* 2003;38:1311-1316.

Chapitre II Matériel et Méthode

I- Echantillonnage des argiles étudiées

Nous avons sélectionné cinq argiles naturelles échantillonnées dans la région nord du Maroc. L'argile rouge et l'argile jaune ont été collectées dans la région d'Oued Laou située à 40 km de la ville de Tétouan. Les argiles A et E ont été échantillonnées dans la région de Tétouan. Ces quatre types d'argiles n'avaient jamais fait l'objet d'une étude structurale et minéralogique permettant la connaissance de leur nature. Ce travail permettra donc la détermination de leurs propriétés physicochimiques et par conséquent l'identification de leur domaine d'utilisation. La carte présentée dans la figure (II-1) montre la localisation de ces échantillons.

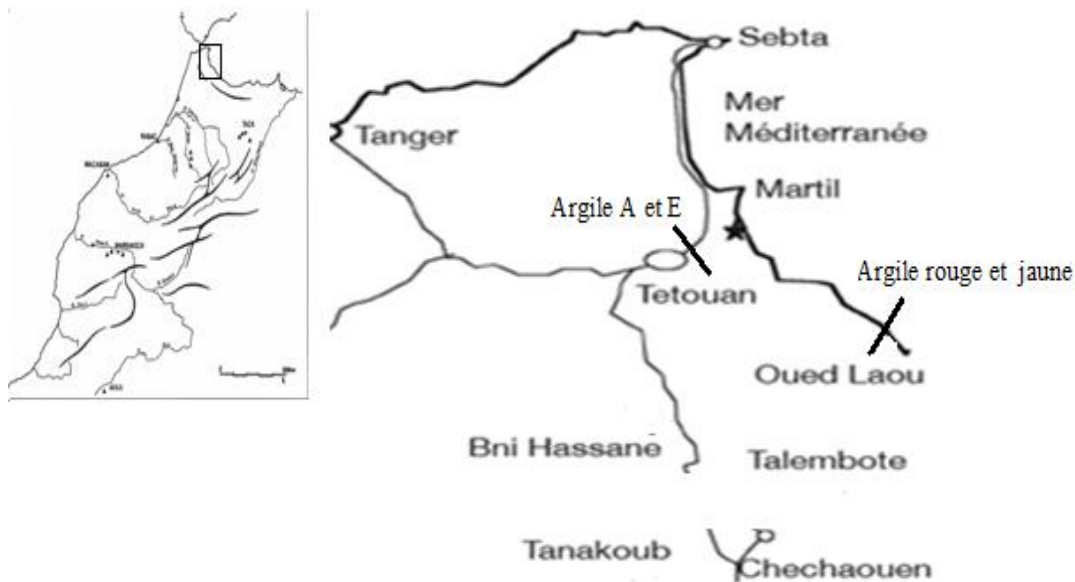


Fig. II-1 : Localisation des argiles naturelles (argile jaune, argile rouge, argile A et argile E)

Le cinquième type d'argile est le Rhassoul dont l'unique gisement connu actuellement au monde se trouve au Maroc. Il est situé en bordure du sud-est du bassin tertiaire de Missour dans la vallée de Moulouya à 200 km de la ville de Fès comme le montre la figure II-2. Ce type d'argile est caractérisé par une grande capacité d'adsorption d'eau et de gonflement ce qui justifié son utilisation comme un nettoyant en cosmétique.

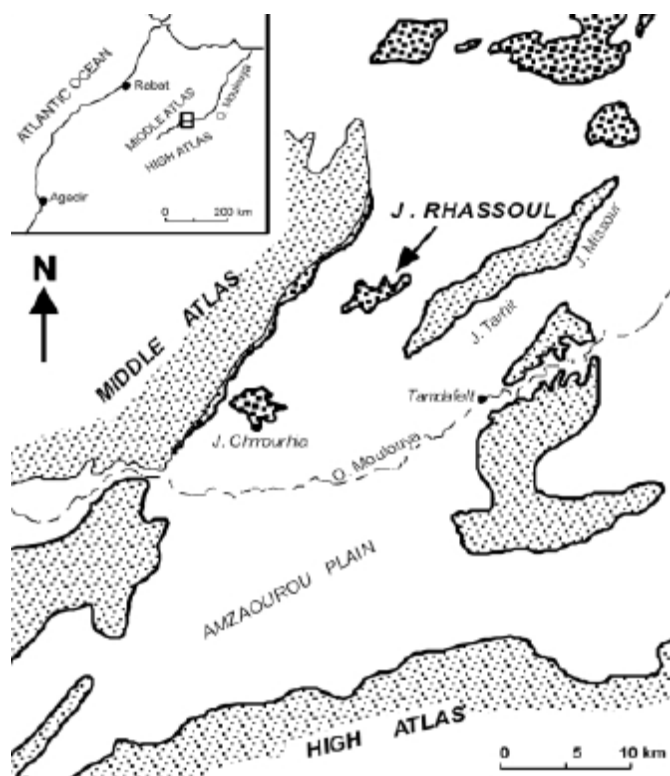


Fig. II-2 : Localisation du gisement naturel du Rhassoul

II Techniques de caractérisations

Plusieurs techniques ont été utilisées dans ce travail pour déterminer les propriétés physico-chimiques des argiles à savoir :

La diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer la minéralogie des argiles, la spectrométrie de fluorescence X (FX) pour estimer leur composition chimique, la spectroscopie infrarouge (IR) pour détecter les carbonates (CaCO_3) et les groupements structuraux présents, l'analyse thermogravimétrique (ATG) pour suivre le comportement thermique des argiles, la capacité d'échange cationique (CEC) pour estimer le pouvoir théorique de fixation des cations, le carbone organique total (COT) pour détecter la présence ou non de la matière organique, l'électrophorèse pour déterminer la charge de surface et l'analyses par volumétrie d'adsorption d'azote pour déterminer la surface spécifique.

II-2 Diffraction des rayons X (DRX)

II-2-1 Théorie de la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique puissante pour l'étude des cristaux à l'état solide. Elle permet d'accéder à leur structure cristalline. Elle est indispensable à l'identification des minéraux argileux des argiles naturelles ainsi que les minéraux (« impuretés ») associés. Le principe de cette technique est basé sur la diffusion des rayons X par la matière. Ce phénomène de diffusion est le résultat d'une interaction entre le faisceau de rayons X et la matière. La propriété cristalline de cette dernière exige des directions privilégiées au faisceau de rayons X incident. Ce phénomène a été découvert par Max Von Laue (prix Nobel en 1914).

Le processus de diffraction des rayons X par la matière est interprété par la loi de Bragg qui consiste à déterminer les directions selon lesquelles les interférences des rayons diffusés sont constructives (pics de diffractions). Cette loi est exprimée par l'équation suivante :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

Avec :

d_{hkl} : Distance inter-réticulaire exprimé en Å.

n : Nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion.

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm) lié à la nature de l'anticathode.

θ : Angle de diffraction (°).

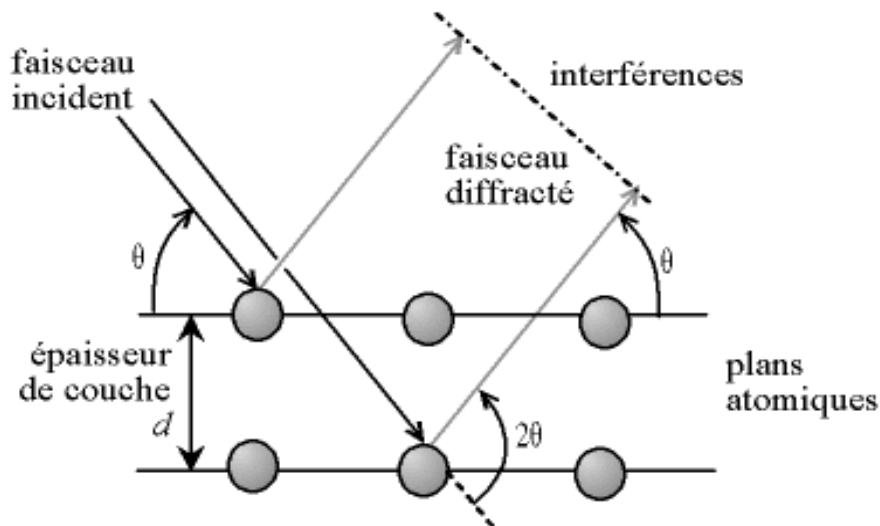


Fig. II-3 : Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X.

II-2-2 Etude des argiles par la diffraction des rayons X

L'étude des argiles par la technique de diffraction des rayons X permet la détermination de la composition minéralogique de ces matériaux. Elle permet ainsi de connaître les différentes phases argileuses et celles des minéraux associés. Pour y parvenir, il faut se baser sur une étude comparative et une interprétation complète des spectres. En outre, il y a d'autres facteurs qu'il faut en tenir compte notamment la présence des défauts à l'intérieur du réseau du feuillet qui sont dus essentiellement à des mouvements d'atomes et de substitutions isomorphiques, la faible dimension des cristaux et leur forme géométrique, l'arrangement des feuillets de nature différentes et le désordre d'empilement des feuillets[1]. Plusieurs étapes sont généralement requises pour une identification complète voir la détermination de la structure du minérale argileux.

Les cinq types d'argile qui font l'objet de ce travail ont été broyés et tamisés à travers un tamis dont la dimension des pores est de 0,177 mm, ce qui permet d'obtenir une granulométrie homogène. Les poudres obtenues ont été compactées sur une lame de verre à afin d'obtenir une surface bien plane. Les enregistrements des diagrammes de DRX ont été réalisés à l'aide d'un diffractomètre de rayons X Phillips Xpert-pro (figure II-4), équipé d'une anticathode en cuivre, utilisant une radiation monochromatique $K\alpha$ de longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, sous une tension de 45 kV et une intensité de 30 MA. La vitesse de balayage est de 0,039 °/s.



Fig. II-4 : Diffractomètre de Rayons X modèle Phillips Xpert-pro

II-3 Spectrométrie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire qui permet la détermination des espèces chimiques contenues dans un échantillon. Le principe de cette méthode consiste à bombarder la matière à analyser par un faisceau de rayons X, ce qui aboutit à une émission secondaire des rayons X. On obtient donc un spectre de rayons X émis qui présente les pics caractéristiques des différents éléments existant dans l'échantillon. L'analyse du spectre peut se faire de deux manières : analyse dispersive en longueur d'onde et analyse dispersive en énergie. La position des pics renseigne sur la nature de l'élément (analyse qualitative) alors que son intensité permet de quantifier la teneur de chaque élément.

La spectrométrie par fluorescence à rayons X dispersive à longueurs d'ondes (WDXRF) est une application très précise et très fiable. Elle s'est implantée dans

plusieurs applications industrielles en particulier, l'industrie du ciment, les polymères, les exploitations minières, les raffineries et les minéraux industriels.

La fluorescence à rayons X dispersive de l'énergie (EDXRF) est une application spéciale de contrôle de la qualité et des procédés qui ont besoin d'une utilisation simple et d'un dispositif compact. Elle offre une grande flexibilité analytique dans le cadre de tâches de recherche et de surveillance.

La fluorescence X permet la caractérisation chimique de plusieurs matières comme les céramiques, les argiles, les aluns, les minéraux, les métaux, les huiles... Dans le cadre de ce travail, on a utilisé cette technique pour déterminer la composition chimique des argiles. Cette analyse a été effectuée à l'aide de l'appareil WDXRF, S4 Pioneer fourni par BRUKER.



Fig II-5: Analyseur fluorescence X (S4 Pioneer)

II-4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infra rouge mesure l'excitation vibrationnelle des atomes autour des liaisons qui les unissent. Seule la zone centrale de l'infrarouge dont les longueurs d'ondes s'étendent de 2,5 à 16 μm (4000 à 625 cm^{-1}) est habituellement explorée. L'absorption d'une radiation infrarouge aura pour effet de faire vibrer les différentes liaisons chimiques en modifiant les distances interatomiques et les angles normaux de liaisons. On distingue deux modes de vibrations:

- Les vibrations d'élongation (stretching), dites vibration de valences. Elles ont lieu quand deux atomes se rapprochent ou s'éloignent périodiquement le long de leur axe commun. Ces vibrations sont observées habituellement dans le domaine d'énergie élevée.
- Les vibrations de déformation (bending) correspondent à une modification de l'angle de liaison. Il y a quatre vibrations possibles (rocking, scissoring, wagging et twisting).

Concernant notre travail, nous avons utilisé cette technique pour déterminer la présence ou non de la matière organique dans les matériaux argileux et aussi la présence éventuelle des groupements carbonates.

Pour collecter les spectres IR, un appareil Bruker 70 Vertex / v spectromètre équipé d'un D-LaTGS-détecteur (sulfate de triglycine dopée L-alanine) a été utilisé (figure II-6). Environ 1 mg d'échantillon a été mélangé avec 300 mg de KBr séché pour obtenir des granulés. Les pastilles ont été obtenues après avoir exercé une pression de 145 000 psi pendant deux minutes. Les mesures ont été effectuées dans le domaine 4000-400 cm^{-1} en mode de transmission, avec un nombre de scans de 64 et une résolution de 4 cm^{-1} .

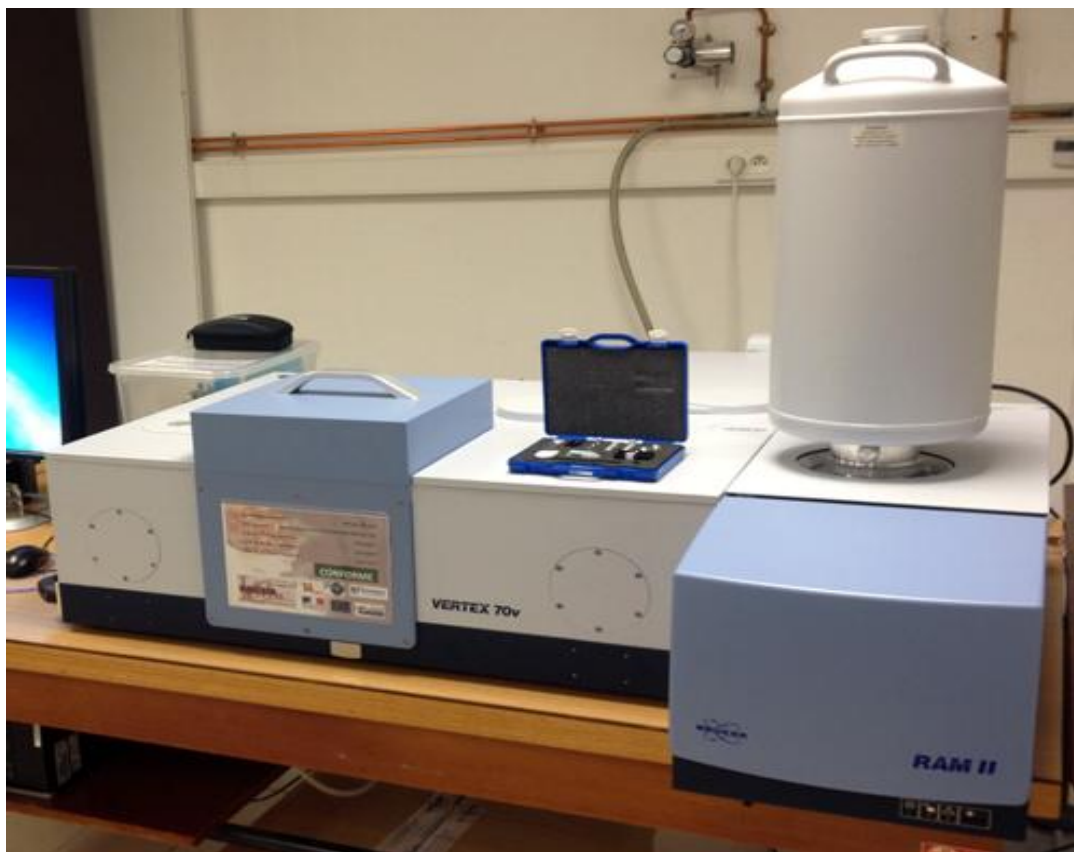


Fig. II-6 : Spectrophotomètre infrarouge IR

II-5 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique qui consiste à suivre la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température de traitement. Ce qui permet le suivie des réactions chimiques susceptibles de se produire au sein de la substance. Dans notre travail, les analyses thermogravimétriques ont été effectuées à l'aide d'un appareil analyseur thermogravimétrique modèle Mettler Toledo (figure II-7). L'échantillon subit un traitement thermique à partir de 40 °C jusqu'à 800 °C avec une vitesse constante programmée à 20 °C par minute. Le flux d'azote est de 50 ml/min. La masse utilisée pour chacune des échantillons varie de 22 à 30 mg.



Fig II-7 : Analyseur thermogravimétrique modèle Mettler Toledo

II-6 Analyse d'adsorption volumétrique d'azote

Cette méthode permet la détermination de la surface spécifique en se basant sur le phénomène d'adsorption de gaz ou de vapeur à une température donnée pour un certain domaine de pression. Le principe de cette technique consiste à faire adsorber sur une surface de la substance à étudier, un gaz dont on connaît la dimension et l'arrangement de ses molécules. Le gaz le plus utilisé dans cette méthode est l'azote car il ne présente aucune interaction spécifique pendant le processus d'adsorption.

La surface spécifique peut être déterminée à partir de la capacité de recouvrement V_m selon l'équation suivante :

$$S_{\text{BET}} = \frac{a \cdot V_m \cdot N}{W}$$

Avec

a : Surface occupée par une molécule d'adsorbât.

N : Nombre d'Avogadro.

W : Volume occupé par une mole de gaz.

V_m : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide.

Cette grandeur peut être déterminée par l'équation de BET suivante :

$$\frac{p}{V(p_0-p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{c-1}{V_m C} \frac{p}{p_0}$$

Avec p : Pression d'équilibre de la substance adsorbée.

p_0 : Pression de la saturation à la température d'adsorption.

V : Volume du gaz adsorbé.

C : Constante caractéristique du système gaz-solide étudié.

V_m et C peuvent être déterminés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe représentant $\frac{p}{V(p_0-p)}$ en fonction de $\frac{p}{p_0}$.

Cette équation est valable seulement dans le domaine pour lequel la pression relative $\frac{p}{p_0}$ est inférieure à 0,30.

Pour ce travail, la mesure de la surface spécifique des échantillons étudiés a été effectuée à l'aide d'un appareil de volumétrie d'adsorption d'azote automatisé de type Multipoints Beckman Coulter surface analyzer SA 3100 (figure II-8).



Fig II-8 : Appareil de volumétrie d'adsorption d'azote automatisé de type Multi-points Beckman Coulter surface analyzer SA 3100.

II-7 Mesure du potentiel zêta

La mesure du potentiel zêta permet la détermination de la charge électrique d'une particule en suspension. Cette grandeur indique la nature des interactions entre les particules chargées et ceux des états colloïdaux.

Nous avons mesuré le potentiel zêta des argiles afin de pouvoir déterminer leur charge de surface et par la suite, prédire le type d'interaction entre les particules argileuses et les molécules adsorbées. Ces mesures ont été réalisées à l'aide de l'appareil Malvern zetameter modèle Zetasizer Nano Z (figure II-9), sur des suspensions agitées d'argiles dans une solution 0,01 M de NaNO_3 à pH libre de suspension et dans l'eau Milli Q en fonction du pH. De même, des mesures supplémentaires du potentiel zêta ont été effectuées après la saturation des argiles par l'arsenic.



Fig II-9 : Appareil Malvern zetameter (Zetasizer Nano Z)

II-8 Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange ionique est liée principalement aux substitutions isomorphiques et aux phénomènes de bordure qui se produisent suite à l'hydrolyse des liaisons Si-OH et Al-OH. Dans ce cas, le pH joue un rôle très important. A pH faible, les ions H^+ se lient d'avantage par rapport à OH^- . Une charge positive se développe. Dans ces conditions, les argiles se caractérisent donc par une capacité d'échange anionique CEA. A pH basique, les fonctions silanols et aluminols se déprotonent et donne naissance au développement d'une charge négative à la surface. Les argiles se caractérisent alors par une capacité d'échange cationique CEC

La mesure de la capacité d'échange cationique des argiles est importante puisqu'elle permet la prédiction du mécanisme d'adsorption des molécules cationiques. Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la CEC. Dans ce travail, on a utilisé la méthode du cobalthexamine [2]. Cette méthode consiste à mesurer par colorimétrie la concentration des ions cobalthexamine restant dans le surnageant après adsorption par les argiles en utilisant la spectrométrie UV/ visible. On a mis en contact 100 mg d'argile avec 25 ml de solution 5.10^{-3} M en ion cobalthexamine. Les suspensions ont été agitées pendant 2h à l'aide d'un agitateur rotatif puis centrifugées et filtrées à travers une membrane de porosité égale à 0,45 μm . Les filtrats récupérés ont été analysés par spectrophotométrie visible ($\lambda = 476$ nm). La quantité retenue de cobalthexamine est déterminée par la différence entre la concentration initiale et la concentration finale. La CEC est exprimée en meq/100g d'argile.

II-9 Carbone organique total

La mesure du carbone organique total a été réalisée par la méthode d'oxydation par le sulfochromique (norme NF ISO14235). Les expériences ont été menées au laboratoire d'environnement de Nice côte d'azur.

III Protocole expérimental d'adsorption

Nous nous sommes intéressé à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques (bleu de méthylène BM et violet de méthylène VM) par des argiles naturelles. Les expériences d'adsorption ont été effectuées selon le protocole décrit par l'Agence de Protection Environnementale des États-Unis (US EPA). La solution de l'arsenic employée dans les expériences d'adsorption a été préparée par dissolution du sel $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\leq 98,5$ %, Fluka). Le bleu de méthylène et le violet de méthylène utilisé dans ce travail ont été fournis par Fisher Scientific. L'ajustement du pH a été effectué par l'ajoute d'acide nitrique dilué (69 %, Fulka) ou par une solution de soude diluée (98%, Fulka). Toutes les solutions utilisées dans ces expériences ont été préparées dans de l'eau ultra pure (résistance 18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$, COT <10 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$). Les analyses de la teneur en arsenic ont été réalisées par spectrométrie d'émission optique couplée au plasma inductif (ICP-OES Perkin Elmer- Optima 7300 DV). Tandis que la concentration des colorants cationiques a été déterminée à l'aide de la spectrophotométrie visible modèle Metertech.

III-1 Le protocole d'adsorption de l'arsenic par des argiles

III-1-1 Expériences en batch

L'adsorption de l'arsenic a été étudiée en fonction du temps, du pH et de la concentration initiale de l'arsenic. Les expériences ont été réalisées dans des réacteurs fermés (batch) à température ambiante. Le pH de suspension a été ajusté soit par l'acide nitrique dilué soit par l'hydroxyde de sodium dilué. A la fin de l'adsorption, la suspension a été centrifugée à une vitesse de 5000 rpm pendant 20 min puis filtrée à travers une membrane de 0,45 μm de porosité. Enfin, les filtrats ont été acidifiés avant l'analyse par ICP-OES (Perkin Elmer- Optima 7300 DV).

III-1-2 Cinétique d'adsorption

Une quantité donnée de chaque solide a été mise en contact avec 40 ml de solution contenant 1mg/L de l'arsenic. La force ionique est maintenue constante par une solution de NaNO_3 à 0.01M. Les rapports solide-liquide utilisés sont 1,25 g.L^{-1} pour l'argile rouge, 2,5 g.L^{-1} pour l'argile A, 5 g.L^{-1} pour l'argile E, 12,5 g.L^{-1} pour le Rhassoul et 25 g.L^{-1} pour l'argile jaune. Cette masse a été estimée après quelques testes d'adsorption. Le pH des solutions a été ajusté à 7 par micro-ajouts d'acide nitrique (HNO_3 0.1M) ou de soude (NaOH 0.1M). Les échantillons ont été agités pendant 15 jours à l'aide d'un agitateur rotatif avec une vitesse de 50 rotations par minute. Après chaque jour d'agitation, un batch a été collecté, centrifugé et filtré puis analysé à l'aide de l'ICP –OES comme il a été indiqué ci-dessus.

III-1-3 Effet du pH

L'influence du pH sur l'adsorption de l'arsenic par les argiles a été étudiée en utilisant les mêmes rapports solide-liquide et les mêmes conditions expérimentales mentionnées dans la section (II-3-1-1). La concentration initiale de l'arsenic utilisée est 1 mg.L^{-1} . Les valeurs du pH explorées varient de 2 à 12. Les suspensions ont été agitées pour une durée de temps qui correspond au temps d'équilibre déterminé par l'étude cinétique d'adsorption.

III-1-4 Isothermes d'adsorption

La construction des isothermes d'adsorption consiste à suivre l'influence de la concentration initiale du soluté sur la quantité adsorbée par l'adsorbant. C'est un outil simple et puissant pour caractériser l'affinité adsorbant-adsorbat. Les résultats peuvent

être modélisés par des modèles empiriques, ce qui permet la compréhension du mécanisme d'adsorption. Dans ce travail, on a étudié l'influence de la concentration initiale de l'arsenic sur les argiles en faisant varier la concentration initiale de l'arsenic de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ à 40 mg.L^{-1} . Les rapports solide-liquide utilisés sont les mêmes indiqués précédemment. Le pH a été fixé à 7. La force ionique a été maintenue constante en utilisant une solution $0,01\text{M}$ de NaNO_3 . Le temps de contact correspond au temps d'équilibre déterminé par la cinétique d'adsorption.

III-1-5 Dosage de l'arsenic

Le dosage de l'arsenic a été fait à l'aide de la spectrométrie d'émission optique à plasma inductif. C'est un appareil d'analyse multi élémentaire il permet l'analyse des échantillons liquides en phase aqueux ou organique et des échantillons solides. Le principe de cette technique consiste à ioniser l'échantillon liquide à analyser en l'injectant dans un plasma d'argon ($8000 \text{ }^\circ\text{K}$). Les atomes de l'échantillon sont excités à un niveau d'énergie supérieur. Leur retour à l'état fondamental est accompagné de l'émission d'une série d'ondes électromagnétiques spécifiques pour chaque élément. Ces ondes sont transmises par l'intermédiaire d'un système optique vers un détecteur qui permet le dosage des éléments présents dans l'échantillon.

Dans ce travail deux types d'ICP-OES ont été utilisés. ICP-OES Perkin Elmer-Optima 7300 DV (figure II-10) pour le dosage des échantillons contenant une forte concentration d'arsenic. Il est caractérisé par une limite de détection de $50 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$; et l'ICP-OES, Jobin-Yvon 238 qui est caractérisé par une limite de détection de $5 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$. Il est utilisé pour doser les échantillons contenant une faible teneur en arsenic. Pour une utilisation fiable de cette technique, une droite d'étalonnage s'impose à chaque série d'analyse. Cette droite est obtenue par la dilution de la solution standard monoélémentaire d'arsenic.



Fig II-10 : Spectromètre d'émission optique couplée à un plasma inductif

III-2 Protocole d'adsorption des colorants cationiques

III-2-1 Les colorants étudiés

Les colorants sélectionnés pour notre travail sont le bleu de méthylène et le violet de méthylène. Ces deux colorants appartiennent à la grande famille des colorants cationiques. Ils sont largement utilisés dans le domaine du textile. Le bleu de méthylène est caractérisé par la formule chimique $C_{16}H_{18}ClN_3S$, un poids moléculaire de 320 g.mol^{-1} . Sa structure est donnée dans la figure (II-11).

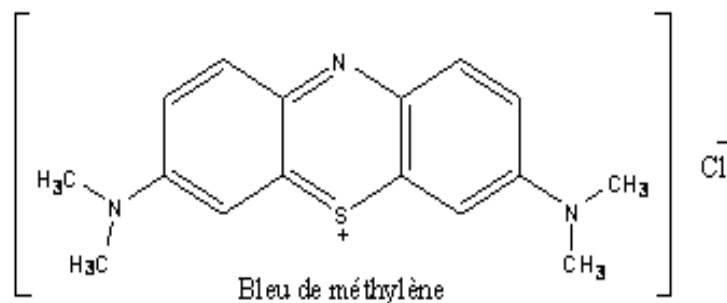


Fig II-11 : structure chimique du bleu de méthylène

Le violet de méthylène est caractérisé par la formule chimique $C_{25}H_{30}ClN_3$, un poids moléculaire de 408 g.mol^{-1} . Sa structure chimique est présentée dans la figure II-12

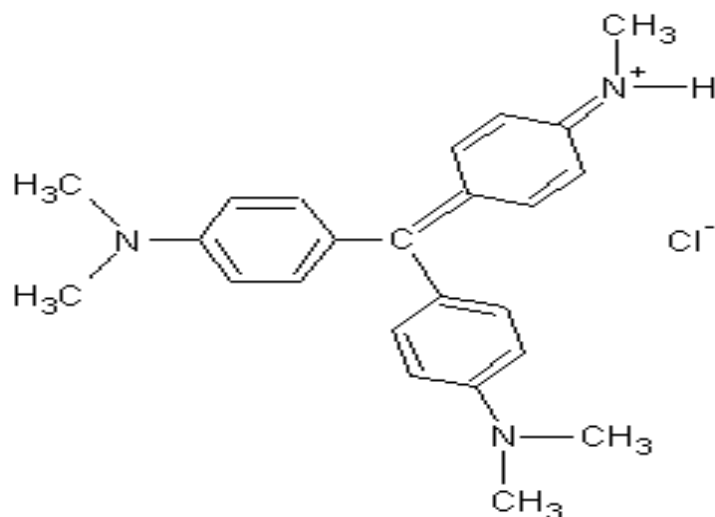


Fig II-12 : structure chimique de violet de méthylène

III-2-2 adsorption des colorants

L'étude de l'adsorption des colorants cationiques par les argiles a été effectuée aussi en suivant la technique du réacteur fermé (batch). L'efficacité d'adsorption de ces colorants a été testée en fonction du temps, du pH, de la concentration initiale et de la température. Le pH de la suspension est ajusté, si nécessaire, par l'ajout de l'acide nitrique HNO_3 ou de la soude NaOH . L'agitation de la suspension se fait à l'aide d'un agitateur rotatif avec une vitesse de 50 rotations par minute pendant une durée déterminée. A la fin de l'adsorption, la suspension a été centrifugée à une vitesse de 5000 rpm pendant 5 min puis filtrée à travers une membrane de porosité égale à $0,45 \mu\text{m}$. Les filtrats obtenus sont analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible à une longueur d'onde de 660 nm pour le bleu de méthylène et 584 nm pour le violet de méthylène

III-2-2-1 Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène

Une quantité donnée de chaque type d'argile est introduite dans un tube en polypropylène de 50 ml contenant 40 ml du bleu de méthylène. Les rapports solides-liquides utilisés sont $1,25 \text{ g.L}^{-1}$ pour l'argile A, l'argile E et le Rhassoul, $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ pour l'argile rouge et 5 g.L^{-1} pour l'argile jaune. Les concentrations initiales du bleu de méthylène utilisées sont de 40 mg.L^{-1} pour les argiles A, E et rouge, 130 mg.L^{-1} pour le Rhassoul et 20 mg.L^{-1} pour l'argile jaune. L'étude cinétique a été effectuée sans ajustement du pH. Les suspensions ont été agitées à l'aide d'un agitateur rotatif à une vitesse de 50 rotations par minute pour une durée de 10, 20, 30, 40, 60, 120, 180 et 240

minutes. Le surnageant obtenu après centrifugation a été filtré puis analysé à l'aide du spectromètre UV visible à une longueur d'onde de 660 nm.

III-2-2-2 Effet de pH

L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène a été effectuée en utilisant les mêmes rapports solide-liquide et les mêmes concentrations initiales du bleu de méthylène pour chaque solide. Les valeurs du pH varient de 3 à 12. Le temps de contact correspond au temps d'équilibre déterminé par la cinétique d'adsorption.

III-2-2-3 Effet de la température

L'effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène a été étudié en utilisant les mêmes rapports solide-liquide et les mêmes concentrations initiales du bleu de méthylène indiquées précédemment pour chaque solide. Les expériences d'adsorption ont été réalisées sans ajustement du pH dans une chambre thermostatée. La vitesse d'agitation a été fixée à 50 rpm. L'étude de l'adsorption a été faite pour les températures suivantes : 20, 25, 30 et 35°C. Le temps de contact pour chaque solide correspond à celui de l'équilibre.

III-2-2-4 Effet de la concentration initiale du bleu de méthylène

L'étude de l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption du bleu de méthylène a été effectuée en utilisant les mêmes rapports solide-liquide mentionnés précédemment. Les expériences d'adsorption ont été menées sans ajustement du pH. La concentration initiale du bleu de méthylène est comprise entre 20 mg.L⁻¹ et 100 mg.L⁻¹ pour l'argile A, l'argile E, l'argile jaune et l'argile rouge. Pour le Rhassoul, la concentration initiale du bleu de méthylène varie de 100 mg.L⁻¹ à 200 mg.L⁻¹. Les échantillons obtenus après filtration ont été analysés par spectrométrie UV-visible à une longueur d'onde de 660 nm.

III-2-2-5 Cinétique d'adsorption du violet de méthylène

L'étude cinétique de l'adsorption du violet de méthylène sur les argiles a été effectuée en suivant le même protocole utilisé pour l'adsorption du bleu de méthylène. Nous avons retenus les mêmes rapports solide-liquide utilisés pour le de bleu de méthylène. Les concentrations initiales du violet de méthylène utilisées sont 200 mg.L⁻¹ pour le Rhassoul, 50 mg.L⁻¹ pour l'argile A et 40 mg.L⁻¹ pour les argiles jaune, rouge et E. Les solutions sont filtrées puis analysés par spectrométrie UV- visible.

III-2-2-6 Effet du pH sur l'adsorption du violet de méthylène

L'effet du pH sur l'adsorption a été étudié en utilisant les mêmes conditions indiquées dans la section de la cinétique d'adsorption. Les valeurs du pH varient de 3 à 12. Le temps de contact correspond au temps d'équilibre déterminé préalablement par l'étude cinétique.

III-2-2-7 Effet de la température sur l'adsorption du violet de méthylène

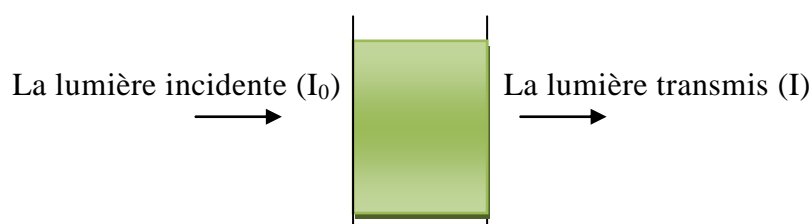
L'effet de la température sur l'adsorption de violet du méthylène par des argiles a été réalisé dans une chambre thermostatée. Les expériences d'adsorption ont été réalisées sans ajustement du pH. La vitesse d'agitation est de 50 rpm. Les températures explorées sont : 20, 25,30 et 35°C.

III-2-2-8 Effet de la concentration initiale de violet de méthylène

L'effet de la concentration initiale du violet de méthylène sur l'adsorption des argiles a été suivi en utilisant les mêmes rapports solide-liquides pour des concentrations allant de 40 mg.L⁻¹ à 100 mg.L⁻¹ pour les argiles A, E, rouge et jaune alors que pour le Rhassoul elle varie de 200 mg.L⁻¹ à 1000 mg.L⁻¹.

III-2-2-9 Dosage des colorants

La technique la plus utilisée pour la détermination de la teneur des colorants en solution est la spectroscopie UV-visible. C'est une technique basée sur la capacité de certaines molécules à adsorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. Elle est généralement utilisée pour déterminer l'entité quantitative des métaux de transition et les composés organiques fortement conjugués en utilisant la loi de Beer Lambert. La figure ci-dessous explique d'une manière simple le principe de cette méthode. La lumière monochromatique traverse une cuve contenant une solution absorbante. Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise.



La loi de Beer Lambert consiste à étudier la relation entre l'intensité de la lumière incidente et celle de la lumière transmise. Vu que l'intensité incidente décroît d'une manière exponentielle, on peut écrire :

$$I = I_0 e^{-KlC}$$

Avec:

I_0 est l'intensité de la lumière incidente ;

I est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise) ;

l est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve en cm) ;

C est la concentration des espèces absorbantes ;

K est une constante caractéristique de l'échantillon ;

L'équation peut être écrite de la façon suivante :

$$\log(I_0/I) = KlC/2.3 = \epsilon l C$$

$\log(I_0/I)$ est appelé absorbance (A)

$I/I_0 = T$ est la transmission

ϵ est le coefficient d'extinction molaire ; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Il est exprimé en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Donc l'équation connue sous le nom de Beer Lambert peut être écrite selon :

$$A = -\log(T) = \epsilon l C$$

Dans ce travail la détermination de la concentration des colorants cationiques a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre UV modèle Metertech mono faisceaux (figure II-13). Les longueurs d'onde du maximum d'absorption sont 660 nm et 583 nm respectivement pour le bleu de méthylène et le violet de méthylène. Une courbe d'étalonnage a été établie avant chaque série d'analyse.



Fig II-13 : Spectrophotomètre à mono faisceau UV-Visible modèle Metertech

Références

1. Caillere, S., S. Henin, and M. Rautureau, *Minéralogie des argiles: 1. structures et propriétés physico-chimiques. 2. Classification et nomenclatures*. 1982, Masson, Paris.
2. Mantin, I. and R. Glaeser, *Fixation des ions cobalt hexamine par les montmorillonites acides*. Bulletin du Groupe Français des Argiles, 1960. **50**: p. 83-88.

Chapitre III : Caractérisation physico-chimiques des argiles

Afin de connaître les propriétés des argiles étudiées dans ce travail et d'élucider les mécanismes d'interaction adsorbant/adsorbat, une caractérisation physico-chimique la plus fine possible est nécessaire. C'est l'objectif principal de ce chapitre. .

I Diffraction des rayons X.

L'étude radiocristallographique entamée dans le cadre de ce travail avait pour but de déterminer la composition minéralogique des argiles étudiées. Les mesures ont été réalisées selon la méthode de poudre. Elle permet une analyse qualitative des minéraux présents dans une poudre sèche et désorientée. La figure III-1 présente les diffractogrammes de l'argile rouge (a) et l'argile jaune (b) qui ont été échantillonnés dans la région de Ouad Laou, dans une même parcelle mais à des niveaux de profondeur différents. D'après les diagrammes DRX obtenus, ces deux types d'argile présentent une composition minéralogique pratiquement identique. Des réflexions caractéristiques des phyllosilicates ont été détectées à 10,14 Å, 7,29 Å, 3,59 Å, et 5 Å. Les pics apparaissant à 7,29Å et 3,59Å correspondent respectivement à la distance basale d_{001} et la réflexion (002) de la kaolinite. Tandis que Les pics vers 10,14 Å et à 5 Å correspondent respectivement aux réflexions (001), qui renseigne sur la distance basale, et (002) de l'illite. Le quartz est aussi présent dans les deux solides comme minéral associé. Il se manifeste avec un pic de forte intensité vers la réflexion 3,33 Å et un pic de faible intensité à 4,19 Å. La réflexion large vers 3,59 Å peut être aussi attribuée à la présence de la calcite.

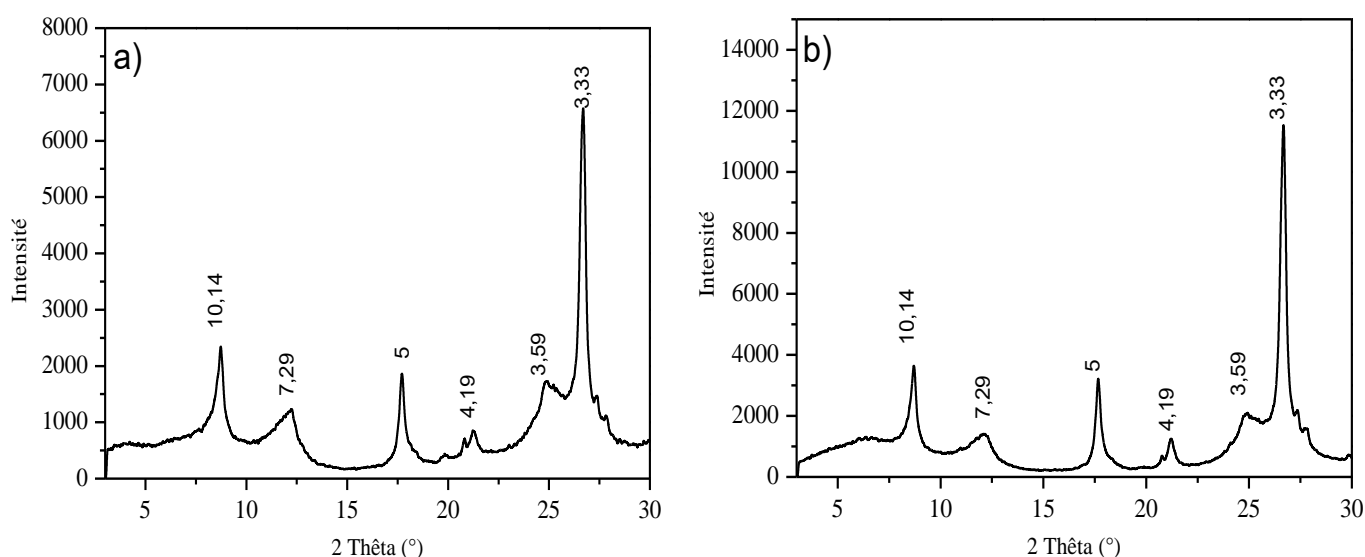


Fig III-1 : Digramme de diffraction des rayons X de l'argile rouge (a) et l'argile jaune

(b)

Le diagramme DRX de l'argile E est donné dans la figure III-2. Nous notons la manifestation des pics à 9,97 Å, 3,19 Å, 2,56 Å et 2,18 Å. Ces réflexions sont relatives à la muscovite. Les raies caractéristiques de la kaolinite ont été aussi détectées vers les réflexions 7,07 Å, 3,52 Å. Nous soulignons aussi la présence du quartz et de la dolomite comme minéraux associés. Les réflexions du quartz se manifestent vers 3,33 Å, 4,25 Å, 2,45 Å et 1,81 Å. Tandis que les pics de la dolomite apparaissent vers 2,98 Å et 2,19 Å.

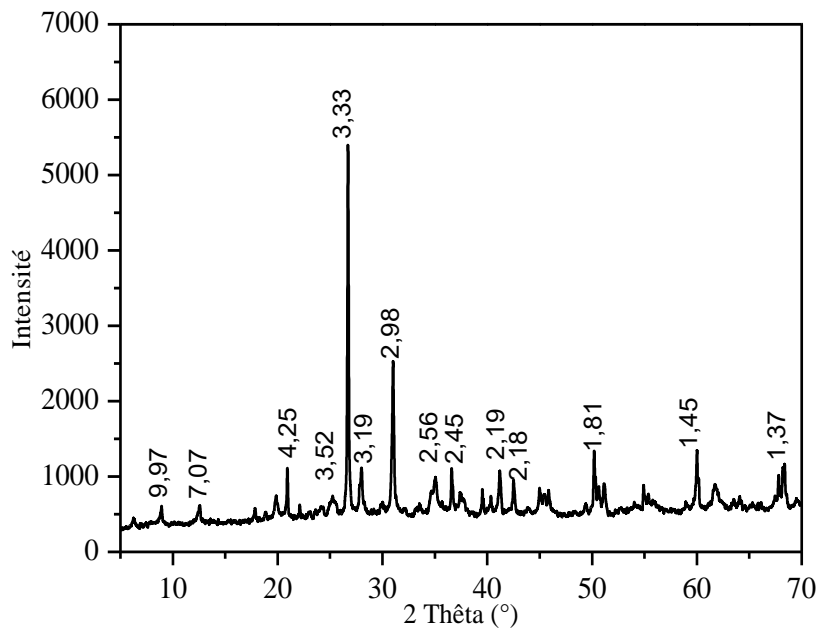


Fig III-2 Diagramme de diffraction des rayons X de l'argile E

Le diagramme DRX de l'argile A est présenté dans la figure III-3. Nous soulignons aussi la présence de la kaolinite dont les raies caractéristiques apparaissent vers 7,10 Å et 3,53 Å. Les raies caractéristiques de la muscovite ont été détectées vers les réflexions relatives aux pics qui se manifestent vers une distance d égale 3,19 Å et 2,12 Å. La présence des minéraux associés comme la dolomite et le quartz a été confirmée par la présence des réflexions vers 2,88 Å et 2,28 Å pour la dolomite et vers 3,33 Å, 4,26 Å, 2,45 Å, 1,81 Å, 1,54 Å et 1,37 Å pour quartz.

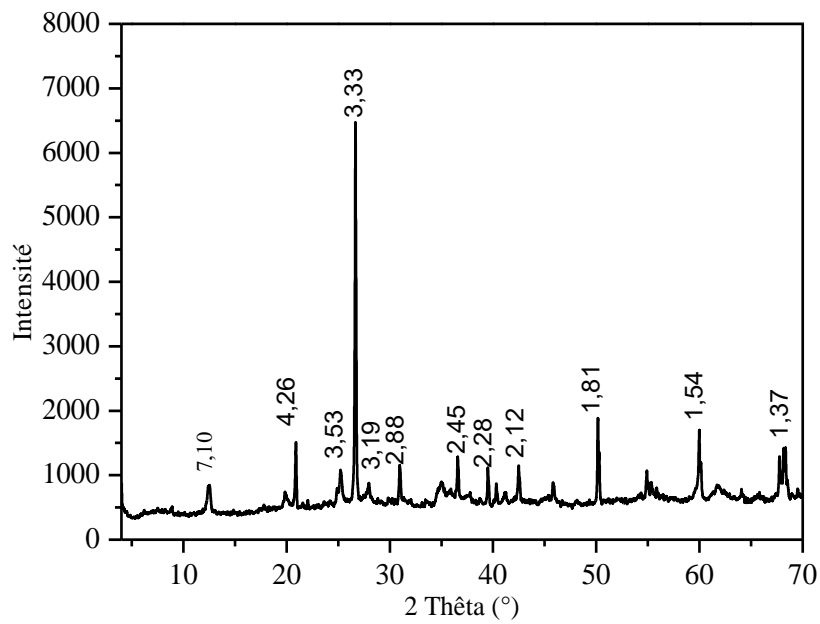


Fig III-3 Diagramme de diffraction des rayons X de l'argile A

Le diffractogramme du Rhassoul est présenté dans la figure III-4. Ce diagramme révèle la présence des raies caractéristiques de la stevensite vers 15,21 Å, 4,50 Å et 2,56 Å. Il s'agit d'une argile gonflante. La présence de la calcite a été aussi nettement observée vers les réflexions 3,03 Å, 2,48 Å, 2,28 Å, 2,09 Å et 1,87 Å. La dolomite se manifeste avec des raies de faible intensité vers 2,89 Å et 1,81 Å. Le Rhassoul contient aussi du quartz dont les raies se manifestent vers les réflexions 4,25 Å et 3,33 Å

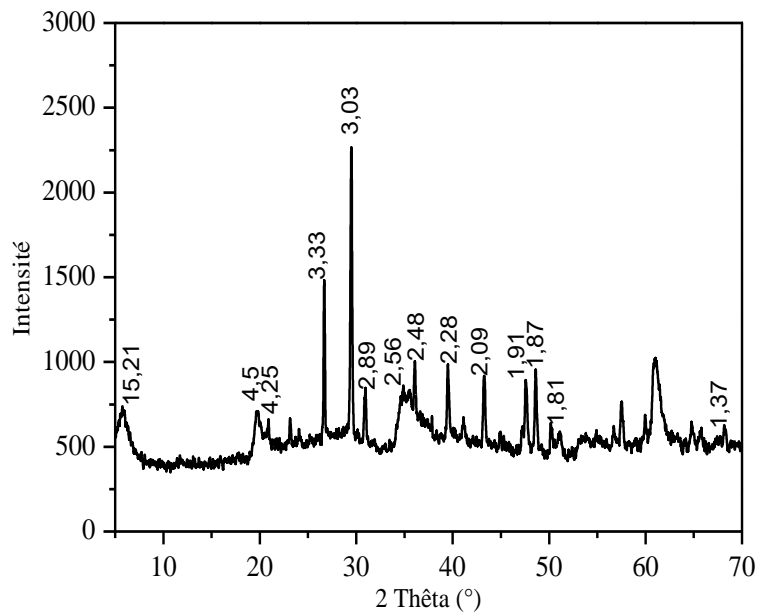


Fig III-4 Diagramme de diffraction des rayons X de Rhassoul

La composition minéralogique de ces cinq argiles a montré que les solides échantillonnés dans le même site possèdent une structure similaire. La fraction argileuse présente dans l'argile jaune et l'argile rouge est constituée essentiellement de l'illite et une faible teneur en kaolinite. L'argile E et l'argile A est un mélange de kaolinite et de muscovite. La kaolinite présente dans les 4 argiles est souvent rencontrée dans les sols et les milieux aquatiques naturels. Ce minéral appartient à la famille d'argile de structure TO. Il est caractérisé par la présence de cinq groupes fonctionnels : Les cavités siloxanes ditrigonales sur la face de la couche tétraédrique, les aluminols sur la face de la couche octaédriques, les groupes silanols, les groupes aluminols et les Sites (Al^{3+} , H_2O) acides de Lewis localisés en bordures des feuillets [1]. Ces trois dernières groupes sont des donneurs de proton et peuvent former des complexes avec les cations métalliques. Toutefois, les sites aluminols des bords du feuillet sont des sites accepteurs de proton et peuvent donc former des complexes avec les anions. L'illite et la muscovite appartiennent au groupe des argiles de structure TOT. L'illite est caractérisée par une couche octaédrique occupée par des cations trivalents (dioctaédrique). La couche octaédrique de la muscovite peut être dioctaédrique ou trioctaédrique (remplissage des cavités octaédriques par des cations divalents). La composition minéralogique de Rhassoul est totalement différentes des autres échantillons. Une présence de la stevensite a été détectée. C'est une argile appartenant à la famille des smectites qui se caractérise

généralement par une grande capacité de gonflement et une capacité d'échange cationique élevée ce qui lui permet de fixer des cations à sa surface. Le Rhassoul avait fait l'objet d'études dans de nombreux travaux qui se sont focalisés essentiellement sur ses propriétés géologiques et adsorptives [2-4]. En outre, on trouve d'autres études concernant la caractérisation cristalline de ce solide [5]. Les résultats rapportés dans ces travaux sont en bon accord avec ceux trouvés dans notre travail.

II Etude par spectroscopie infrarouge

L'étude des argiles par spectroscopie infrarouge FTIR a pour but de déterminer les différentes fonctions chimiques présentes à la surface de ces solides. Il s'agit d'une technique complémentaire qui se focalise en générale sur l'étude des échantillons à l'échelle moléculaire. Dans le cas des argiles, elle permet essentiellement de mettre en évidence la présence des carbonates et de la matière organique. Elle est souvent exploitée pour caractériser la nature des interactions adsorbant/adsorbat. La figure III-5 présente les spectres infrarouge des 5 argiles étudiées. 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 [6]. La position exacte de ces bandes et leurs intensités varient selon la nature des liaisons des molécules. Elles se manifestent dans l'argile rouge vers 3624 cm^{-1} , pour l'argile jaune vers 3697 cm^{-1} , pour l'argile E vers 3621 cm^{-1} et pour l'argile A vers 3624 cm^{-1} . Les bandes qui apparaissent approximativement vers 3430 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations d'élongation et de déformation du groupement OH de l'eau adsorbé [6-8]. Tandis que les bandes caractéristiques des carbonates ont été détectées dans le Rhassoul vers 873 cm^{-1} , 1436 cm^{-1} et 2521 cm^{-1} et pour l'argile E vers 1440 cm^{-1} [8]. Les bandes caractéristiques des vibrations de déformation de la liaison Si-O du quartz se manifestent pour l'argile rouge vers 470 cm^{-1} , 532 cm^{-1} , 694 cm^{-1} et 794 cm^{-1} , pour l'argile jaune vers 469 cm^{-1} , 532 cm^{-1} , 777 cm^{-1} et 693 cm^{-1} , pour l'argile A vers 470 cm^{-1} , 694 cm^{-1} et 798 cm^{-1} , pour l'argile E vers 470 cm^{-1} et 526 cm^{-1} , 797 cm^{-1} et pour le Rhassoul vers 467 cm^{-1} [9,10]. Les spectres infrarouge de ces solides montrent aussi les signaux correspondant à la vibration d'élongation de groupe Si-O-Si de la kaolinite ou de quartz à 1032 cm^{-1} pour l'argile rouge, l'argile jaune et l'argile A, vers 1024 cm^{-1} pour l'argile E et vers 1017 cm^{-1} pour Rhassoul [6]. On remarque l'absence totale des bandes caractéristiques des matières organiques pour les cinq solides (2920 et 2850 cm^{-1} pour la vibration d'élongation des liaisons C-H de la chaîne aliphatique, 1740-1720 cm^{-1} pour la

liaison C=O de l'esters) [8]. Les principales bandes obtenues sont résumés dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : Fréquences (cm-1) des bandes d'absorption caractéristiques du spectre FTIR des argiles

Echantillons	ν_{OH}	$\nu_{OH(H_2O)}$	$\delta_{OH(H_2O)}$	$\nu_{Si-O-Si}$
Argile rouge	3624	3434	1622	1032
Argile jaune	3697	3434	1630	1032
Argile A	3624	3430	1636	1032
Argile E	3621	3432	1628	1024
Rhassoul	-	3431	1636	1017

L'étude réalisée par infrarouge est en bon accord avec les résultats révélés par les analyses de diffraction des rayons X. La présence de la kaolinite a été confirmée dans l'argile rouge, l'argile jaune, l'argile E et l'argile A. Le quartz a été détecté pour les cinq argiles alors que les carbonates ont été observés dans l'argile E et le Rhassoul.

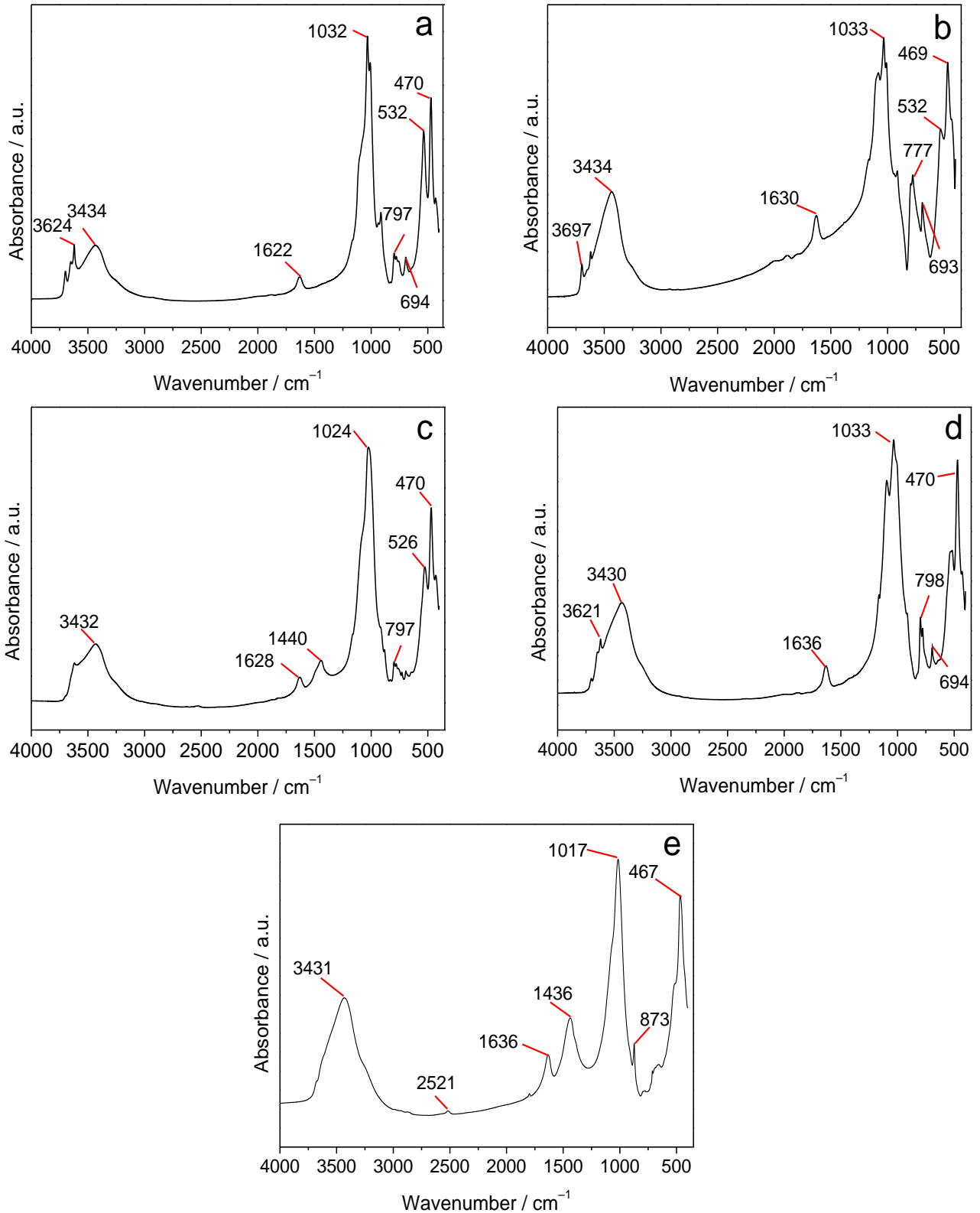


Fig III-5 : Spectres infra rouge des l'argile rouge (a), argile jaune (b), argile E (c), argile A (d) et Rhassoul (e).

III Etude par analyse thermique

La stabilité thermique des argiles a été suivie par analyse thermogravimétrique ATG qui permet de suivre la perte de masse de l'échantillon en fonction de la température. La figure III-6 représente les courbes d'analyse thermogravimétrique de l'argile rouge. Une perte de poids de 1,35 % a été observée pour un intervalle de température de 30°C à 100°C. Elle correspond à la perte d'eau d'humidité. Dans l'intervalle de température de 100°C à 300°C une perte de masse de 2,42 % a été détectée. Elle est attribuée à l'eau adsorbée et à l'eau interfoliaire. La quatrième perte de poids de 3,24 % se manifeste dans le domaine de 300°C à 500°C, correspondant à une déshydroxylation irréversible de la kaolinite [11,12]. Finalement une perte de masse inférieure à 2% a été observée entre 550°C et 800°C. Elle correspond à la déshydroxylation de l'illite [13] qui est le minéral majoritaire de cette argile d'après l'étude par DRX. La perte totale en masse dans l'intervalle exploré est estimée à 9%

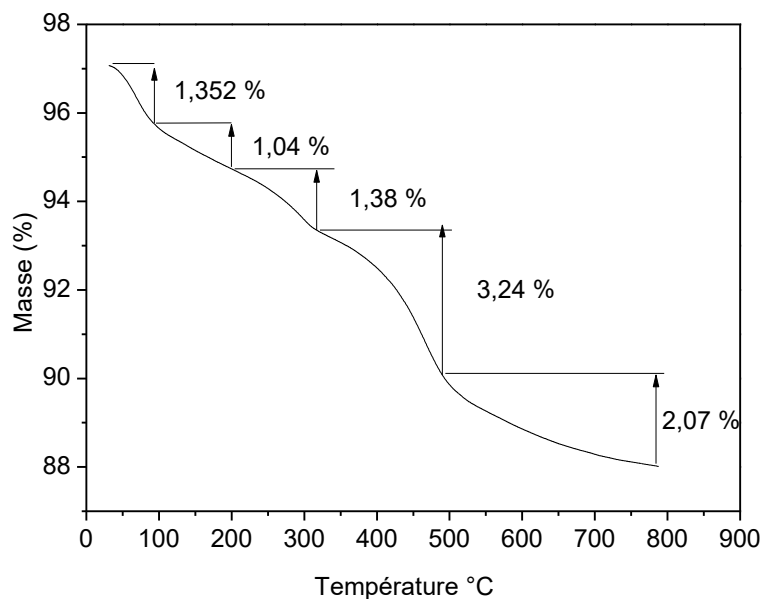


Fig III-6 Courbe d'analyse thermogravimétrique de l'argile rouge

La courbe d'analyse thermogravimétrique de l'argile jaune est présentée sur la figure III-7. Elle exhibe un comportement similaire que celui observé pour l'argile rouge. La première perte de masse relative à l'eau d'humidité est de l'ordre de 1,9 %. La deuxième perte de poids de 2,12 % a été observée dans l'intervalle de température de 100 à 300 °C. Elle est attribuée au départ de l'eau adsorbée et de l'eau interfoliaire. La perte de poids de 2,7

% qui se manifeste dans l'intervalle de température de 300 à 500°C correspond à une déshydroxylation de la kaolinite. Enfin on relève aussi une perte de poids de 2,15 % à partir de 500°C en accord avec la déshydroxylation de l'illite. La perte totale est environ 9 %. Le comportement thermique de l'argile jaune est donc similaire à celui de l'argile rouge.

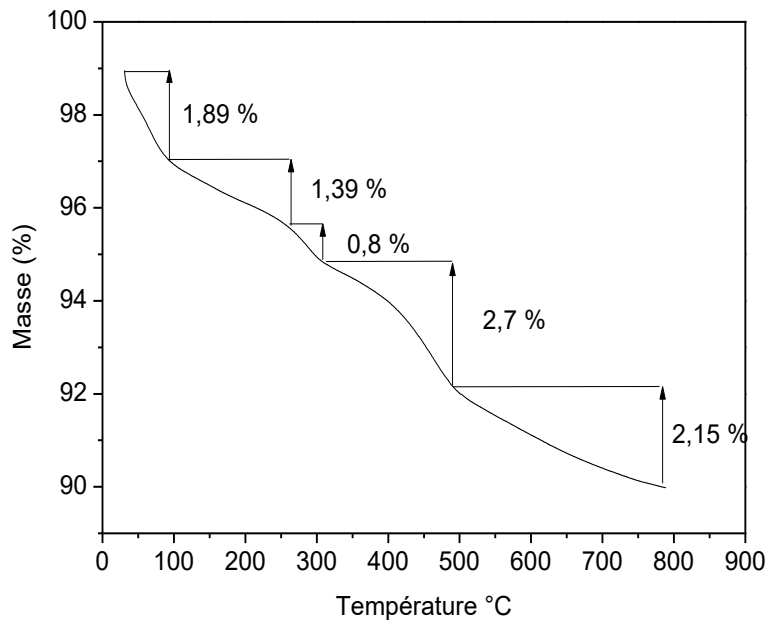


Fig III-7 Courbe d'analyse thermogravimétrique de l'argile jaune

La courbe d'analyse thermogravimétrique de l'argile E est donnée sur la figure III-8. On remarque une faible perte de masse dans le domaine de température de 100°C à 500°C. Elle est à peine de 1,2 % qui correspond à la perte d'eau d'humidité, à l'eau adsorbée sur la surface et de l'eau de la sphère d'hydratation des cations interfoliaires. La faible valeur de cette perte est synonyme de l'absence de matériaux gonflant. L'espace interfoliaire de cette argile est pratiquement anhydre. La deuxième perte de masse est de l'ordre de 2,36 % apparaît dans l'intervalle de température de 500-600°C, elle est attribuée à la déshydroxylation de la kaolinite. Après 600°C une perte importante de masse estimée à 7% a été observée. Elle correspond à la décomposition et de la dolomite [14,15], en accord avec les résultats de la DRX. La perte totale est estimée à 11%

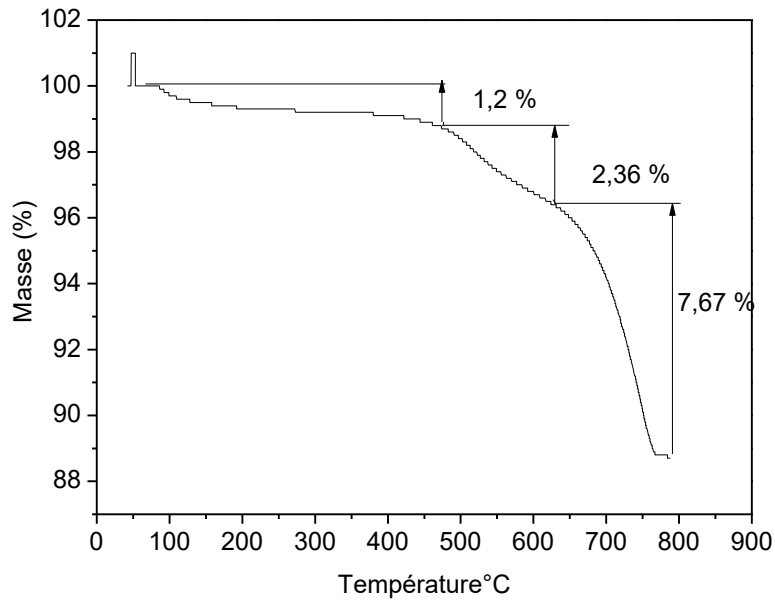


Fig III-8 : Courbe d'analyse thermogravimétrique de l'argile E

La courbe d'analyse thermogravimétrique de l'argile A est présentée dans la figure III-9. Trois pertes de masse ont été observées. La première apparaît dans le domaine de 70°C à 200°C. Elle correspond à la perte d'eau adsorbée et de l'eau interfoliaire. La deuxième perte de masse apparaît dans le domaine de 200 à 500°C elle est attribuée à la déshydroxylation de la kaolinite. La troisième perte de masse se manifeste dans l'intervalle de température de 500°C à 700°C. Elle est liée à la perte de l'eau cristalline. La perte totale pour cette argile est estimée à 6%.

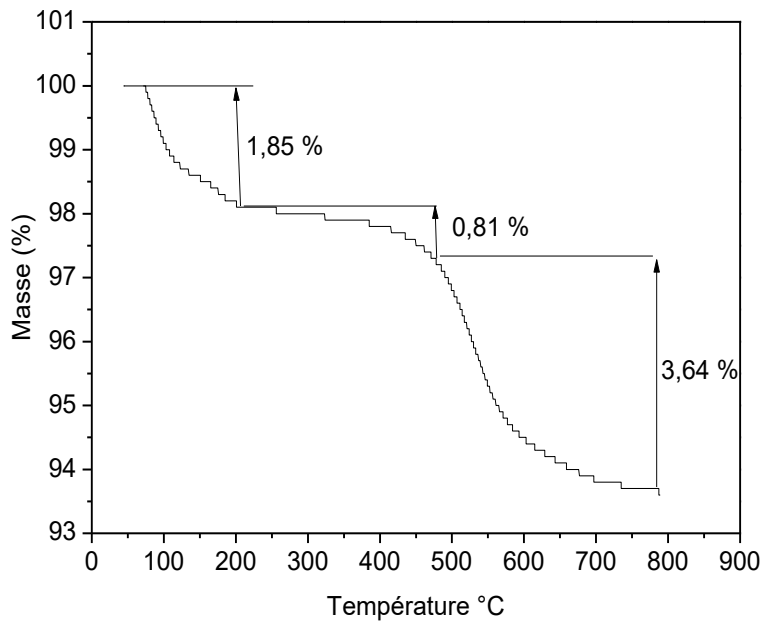


Fig III-9 La courbe d'analyse thermogravimétrique de l'argile A

Pour le Rhassoul, la courbe d'analyse thermogravimétrique de la figure III-10 montre deux pertes de masse importantes. La première est de 10%. Elle se manifeste dans l'intervalle de température allant de 50°C à 200°C. Elle correspond à la perte de masse liée au départ des molécules d'eau de l'espace interfoliaire. Cette importante perte de poids reflète la nature gonflante de cette argile et la forte hydratation des cations interfoliaires. C'est un comportement spécifique des smectites. La deuxième perte de poids, de l'ordre de 3,08 %, a été observée dans l'intervalle de température de 200 à 600°C. Elle correspond à la déshydroxylation de la structure argileuse. La troisième perte de masse est de l'ordre de 8 %. Elle se manifeste pour des températures supérieures à 600°C et correspond à la déshydroxylation de la stevensite et à la décomposition de la calcite et de la dolomite. La perte totale est estimée à 21%.

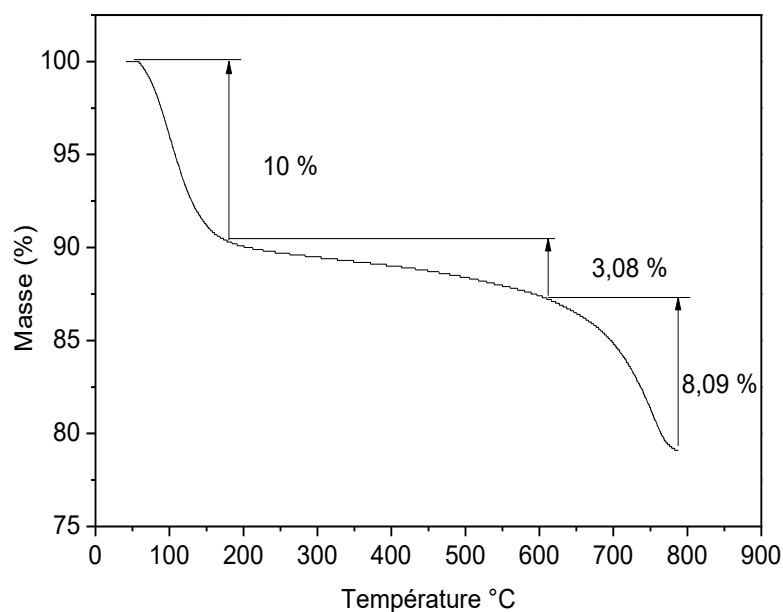


Fig III-10 : La courbe d'analyse thermogravimétrique de Rhassoul

IV Analyse par Fluorescence X

Une analyse par Fluorescence X a été effectuée pour les argiles étudiées afin de déterminer leur composition chimique. Le tableau III-2 regroupe la teneur des éléments chimiques présents dans chaque échantillon. L'oxyde de silicium est logiquement le constituant majeur pour les cinq argiles (> 42%). La quantité la plus élevée a été détectée pour l'argile A (60%). Ce pourcentage est justifié par la présence de la silice libre. L'oxyde d'aluminium est présent avec une quantité importante dans l'argile rouge, l'argile jaune, l'argile E et l'argile A (> 13%). Tandis que l'oxyde de magnésium est largement présent dans le Rhassoul avec un pourcentage de 20%. C'est une propriété particulière de l'argile Rhassoul due à la présence d'une smectite trioctaédrique magnésienne correspondant à la stevensite. La quantité la plus élevée de l'oxyde de fer correspond à l'argile rouge, l'argile E et l'argile A (> 6%). Une teneur modérée de l'oxyde de fer a été observée pour l'argile jaune. L'oxyde de calcium présent en quantité considérable dans l'argile rouge (7,61%) et l'argile jaune (11,04%), synonyme de la présence importante des carbonates. Ces résultats sont déterminants pour le choix du domaine d'application de ces matériaux. Les argiles riches en fer, en Al et en Ca peuvent être des bons candidats pour l'adsorption des anions comme l'arsenic grâce à l'affinité de ce derniers envers ces éléments [16]. La perte au feu ou LOI

présentés dans le tableau III-2 correspondent à la perte de masse qui résulte du traitement thermique d'un échantillon. C'est une opération qui consiste à mettre un solide sous haute température (500 à 1000°C) afin de générer des réactions physiques et chimiques et mettre ainsi l'échantillon dans un état de référence. La détermination de cette grandeur permet en principe d'estimer le taux des matières organiques et des carbonates présents dans un échantillon. On observe que la valeur la plus élevée de la perte au feu a été mesurée pour l'argile jaune (16%). Pour les autres argiles la valeur de perte au feu ne dépasse pas 12 %. Ce résultat reflète la faible valeur de la matière organique par rapport à la fraction minérale ce qui est en accord avec les analyses de l'infrarouge précédentes qui ont montré une absence totale des bandes caractéristiques de la matière organique pour les cinq solides.

Tableau III-2 : La composition chimique des argiles

Echantillons	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	LOI
Argile rouge	47.79	16.21	7.54	2.35	7.61	0.93	2.14	11.97
Argile E	48.95	16.58	7.38	4.95	4.75	0.63	3.47	10.87
Argile A	60.23	19.54	6.76	1.99	0.95	0.39	1.59	6.41
Argile jaune	42.75	13.39	5.25	5.32	11.04	0.43	2.69	16.36
Rhassoul	48.97	4.43	1.87	20.08	5.38	0.48	1.15	7.00

V Propriétés physico-chimiques des argiles

Les principales propriétés physico-chimiques des argiles déterminées dans ce travail sont la capacité d'échange cationique (CEC), le potentiel zêta, le carbone organique total (COT) et la surface spécifique par la méthode de BET. Les valeurs de la CEC, le COT et la surface BET sont présentées dans le tableau III-3. Les mesures relatives au potentiel zêta sont illustrées dans le tableau III-4. La mesure de la capacité d'échange cationique a été effectuée par la méthode de l'adsorption de l'hexaaminocobalt. La détermination de ce paramètre a été faite au pH libre des suspensions. Le tableau III-3 regroupe les valeurs de la CEC pour chaque solide. La première conclusion qu'on peut tirer de ce résultat c'est qu'elle est en accord avec les caractérisations physico-chimiques des argiles déterminées précédemment. Une valeur de CEC élevée (83 meq.100g⁻¹) a été notée pour le Rhassoul ce qui justifie son caractère gonflant attribué à la stevensite. Elle est moyenne pour l'argile rouge (35 meq.100g⁻¹). Pour les autres types d'argiles, la CEC est relativement faible. Elle ne dépasse

pas les 21 meq/100g. Ce qui justifie la présence des minéraux non gonflants tels que la kaolinite, l'illite et la muscovite.

Concernant la surface spécifique déterminée par la méthode BET. Le Rhassoul se caractérise par une grande surface spécifique ($119 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) qui est due à la présence majoritaire de la stevensite riche en cations interfoliaire hydratée. Cette surface est susceptible d'augmenter en solution aqueuse selon le rapport solide/liquide qui module le taux d'hydratation. L'argile rouge, l'argile E et l'argile A possèdent des surfaces spécifiques voisines entre 22 et $28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Par contre, l'argile jaune possède une très faible surface spécifique, elle est de l'ordre de $4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. La surface spécifique des argiles est principalement liée à la densité de charge. Les minéraux ayant un déficit de charge faible comme le cas des smectites sont caractérisés par une répartition au hasard des déficits de charge au niveau de la maille soit sur la couche tétraédrique soit sur la couche octaédrique. Il en résulte que l'attraction entre les feuillets sera faible et par conséquent les molécules d'eau et les composés polaires peuvent pénétrer entre les feuillets en provoquant le gonflement d'argile [17]. Pour les minéraux n'ayant pas un déficit de charge comme le cas de la kaolinite, la liaison entre les feuillets est assurée par la force de van der Waals. Elle dépend essentiellement de l'emplacement des feuillets. Dans ce type de minéraux il n'y a pas de sites d'attraction des molécules d'eau d'où l'absence des propriétés de gonflement [18]. Pour les minéraux ayant des déficits de charge importants comme l'illite et la muscovite, les déficits de charge et les ions compensateurs sont répartis régulièrement. Il s'en suit que l'attraction électrostatique entre les feuillets est très élevée et par conséquent l'accès des molécules polaires et de l'eau sont aussi relativement limités [19].

Pour le carbone organique total, une faible teneur a été trouvée dans tous les échantillons. Le pourcentage du COT ne dépasse pas les 3,5%.

Tableau III-3 : Propriétés Physico-chimiques des argiles

	Argile rouge	Argile E	Argile A	Argile jaune	Rhassoul
COT (g.kg^{-1})	2.64	1.79	3.84	1.68	3.42
CEC (meq.100g^{-1})	35	16	21	15	83
BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	22.4	26.6	27.2	4.66	119

Le potentiel zêta a été déterminé dans ce travail pour connaître la charge superficielle des particules argileuses et par conséquent prédire l'amplitude des interactions électrostatiques entre ces solides et les adsorbants. Les résultats trouvés montrent que toutes les argiles étudiées dans ce travail possèdent une charge superficielle globale négative ce qui est en bon accord avec plusieurs études antérieures qui ont montré que les minéraux argileux se caractérisent par une charge négative. Celle-ci dépend des facteurs comme le pH et la force ionique [20,21]. L'excès de charges négatives est lié aux substitutions isomorphiques dans les couches des argiles et aux groupements hydroxyles de faces latérales. Nous soulignons que l'argile A possède la densité de charge négative la plus importante alors que pour les autres argiles les valeurs du potentiel zêta trouvées sont voisines.

Tableau III-4 : Potentiel zêta des argiles (m/v= 1g/l, 0, 01. M de NaNO₃)

	Argile rouge	Argile E	Argile A	Argile jaune	Rhassoul
pH	5.6	8.8	5.3	6.0	9.0
Zeta potential (mV)	-25.3	-26.1	-36.5	-28.6	-25.1

Références.

- 1 Davis JA, Kent DB: Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 1990;23:177-260.
- 2 Chahi A: Comparaison des minéraux argileux des formations lacustres du jbel rhassoul et des phosphorites marines des ganntour au maroc. *Genèse des minéraux argileux magnésiens*, 1992,
- 3 Chahi A, Durringer P, Ais M, Bouabdelli M, Gauthier-Lafaye F, Fritz B: Diagenetic transformation of dolomite into stevensite in lacustrine sediments from jbel rhassoul, morocco. *Journal of Sedimentary Research* 1999;69
- 4 Durringer P, Ais M, Chahi A: Contexte géodynamique et milieu de dépôt du gisement de stevensite (rhassoul) miocène du maroc; environnement lacustre ou évaporitique? *Bulletin de la Société géologique de France* 1995;166:169-179.
- 5 Rhouta Bs, Kaddami H, Elbarqy J, Amjoud M, Daoudi L, Maury F, Senocq F, Maazouz A, Gerard JF: Elucidating the crystal-chemistry of jbel rhassoul stevensite (morocco) by advanced analytical techniques. *Clay minerals* 2008;43:393-403.
- 6 Farmer: *The infrared spectra of minerals*. London Mineralogical Society., 1974.
- 7 Van Olphen H, Fripiar JJ: *Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals*. Soil Science 1981;131:62.
- 8 Bellamy LJ: *The IR spectra of complex molecules*. Hall, London 1975
- 9 Van der Marel HW, Beutelspacher H: *Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures*. Elsevier Publishing Company., 1976.
- 10 Boulingui JE, Nkoumbou C, Njoya D, Thomas F, Yvon J: Characterization of clays from mezafé and mengono (né-libreville, gabon) for potential uses in fired products. *Applied Clay Science* 2015;115:132-144.
- 11 Arab PB, Araújo TP, Pejon OJ: Identification of clay minerals in mixtures subjected to differential thermal and thermogravimetry analyses and methylene blue adsorption tests. *Applied Clay Science* 2015;114:133-140.
- 12 Ptáček P, Kubátová D, Havlica J, Brandštetr J, Šoukal F, Opravil T: Isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite: The thermogravimetric study. *Thermochimica Acta* 2010;501:24-29.
- 13 AKÇAY G, Yurdakoc MK: Nonyl-and dodecylamines intercalated bentonite and illite from turkey. *Turkish Journal of Chemistry* 1999;23:105-114.
- 14 McIntosh RM, Sharp JH, Wilburn FW: The thermal decomposition of dolomite. *Thermochimica Acta* 1990;165:281-296.

- 15 Xie J, Chen T, Xing B, Liu H, Xie Q, Li H, Wu Y: The thermochemical activity of dolomite occurred in dolomite-palygorskite. *Applied Clay Science* 2016;119, Part 1:42-48.
- 16 Goldberg S: Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals contribution from the George E. Brown Jr., Salinity Laboratory. *Soil Science Society of America Journal* 2002;66
- 17 Pedro G: La classification des minéraux argileux (phyllosilicates): Étude historique et considérations critiques. Institut National de la Recherche Agronomique, 1965.
- 18 Caillere S, Henin S, Rautureau M: *Minéralogie des argiles: 1. Structures et propriétés physico-chimiques. 2. Classification et nomenclatures*, Masson, Paris, 1982,
- 19 Gatineau L: *Structure réelle de la muscovite: Répartition des substitutions isomorphes*, 1964,
- 20 Vane LM, Zang GM: Effect of aqueous phase properties on clay particle zeta potential and electro-osmotic permeability: Implications for electro-kinetic soil remediation processes. *Journal of Hazardous Materials* 1997;55:1-22.
- 21 Yukselen Y, Kaya A: Zeta potential of kaolinite in the presence of alkali, alkaline earth and hydrolyzable metal ions. *Water, Air, and Soil Pollution* 2003;145:155-168.

Chapitre IV : Adsorption de l'arsenic par les argiles Naturelles

I Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de l'étude de la capacité des argiles naturelles à piéger l'arsenic (V). Cet élément chimique constitue un danger majeur pour l'environnement et pour la santé humaine. C'est ainsi que de nombreux chercheurs ont porté un intérêt particulier à la mise en œuvre des méthodes permettant son élimination complète ou partielle des solutions aqueuses. Comme il a été indiqué dans le premier chapitre de ce travail, l'adsorption est l'une des méthodes les plus sollicitées par excellence. On trouve dans la littérature plusieurs matériaux de nature différente qui ont été appliqués comme adsorbants de l'arsenic. L'oxyde de fer et l'oxyde d'aluminium sont parmi les adsorbants qui ont montré une très bonne affinité vis-à-vis de l'arsenic [1,2]. D'après plusieurs analyses structurales, une formation de complexe de sphère interne se produit lors de l'adsorption de l'arsenic sur ces oxydes. L'adsorption de l'arsenic par les sols a été aussi investiguée. La capacité d'adsorption de ces adsorbants est principalement liée à la présence du fer et des matières organiques. Les argiles peuvent aussi constituer des candidats potentiels pour éliminer l'arsenic en raison de leur faible coût et leur large abondance dans la nature. Ces solides se caractérisent par de nombreuses propriétés favorables à l'élimination des polluants. Nous soulignons à titre d'exemple leur grande surface spécifique, leur capacité d'échange cationique, la tendance à incorporer les molécules d'eau à la surface et dans l'espace interfoliaire et leur structure lamellaire. En outre, la présence des sites réactionnels sur les faces latérales des feuillets qui résultent de l'hydrolyse des liaisons aluminols Al-OH et silanols Si-OH. Ces deux groupements hydroxyles peuvent capter ou céder un proton selon le pH de milieu. Ceci génère un excès de charges positives (pH acide) ou négative (pH alcalin) aux bords du feuillet. Généralement, la surface des argiles est caractérisée par un excès de charges négatives dû à la substitution isomorphique d'où en principe, une faible affinité vis-à-vis de la rétention des anions par ces solides[3]. Toutefois, la présence de l'aluminium, le fer ou le calcium, sous forme d'oxyde, sur la surface argileuse peut améliorer leur capacité d'adsorption de l'arsenic [4].

Les essais d'adsorption de l'arsenic sur les cinq types d'argile échantillonnés dans le nord et le centre du Maroc ont été réalisés selon la méthode du réacteur fermé « batch ». Plusieurs paramètres ont été étudiés à savoir le temps de la mise en équilibre, le pH et la concentration initiale de l'arsenic. Les résultats de la cinétique d'adsorption ont été analysés en appliquant les trois modèles cinétiques les plus utilisés dans la littérature [5-7]: modèle du

pseudo premier- ordre, modèle la cinétique du pseudo-second ordre et modèle de diffusion intraparticulaire. Les isothermes d'adsorption ont été modélisées en utilisant deux modèles empiriques : modèle de Langmuir et celui de Freundlich. A la fin de cette étude, une comparaison de la capacité d'adsorption de l'arsenic par ces argiles avec d'autres adsorbants a été réalisée afin de conclure sur l'efficacité de nos matériaux vis-à-vis de l'adsorption de l'arsenic.

II Cinétique d'adsorption

Le temps de la mise en équilibre est un paramètre important qui permet la détermination de la vitesse d'élimination de l'arsenic et par conséquent l'évaluation de l'efficacité de l'adsorbant. Dans ce travail, l'étude de la cinétique d'adsorption du système arsenic/ argile a été réalisée pour une durée maximal de quinze jours à température ambiante et à pH neutre. La force ionique a été maintenue constante par une solution de nitrate de sodium (NaNO_3 0,01 M). La concentration initiale de l'arsenic a été fixée à 1 mg.L^{-1} . L'agitation de la suspension se fait à l'aide d'un agitateur rotatif avec une vitesse de 50 rpm. Les rapports solide- liquide retenus sont de $1,25 \text{ g.L}^{-1}$ pour l'argile rouge, $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ pour l'argile A, 5 g.L^{-1} pour l'argile E, $12,5 \text{ g.L}^{-1}$ pour le Rhassoul et 25 g.L^{-1} pour l'argile jaune. La figure IV-1 représente la variation de la quantité adsorbée de l'arsenic par les cinq types d'argiles en fonction du temps. Les résultats obtenus révèlent que le temps nécessaire à l'équilibre est atteint au bout de 1 jour pour l'argile jaune et le Rhassoul, 4 jours pour l'argile A, 8 jours pour l'argile rouge et 10 jours pour l'argile E. Cette différence de la vitesse d'adsorption est liée à la nature hétérogène de ces surfaces et à la différence de leurs propriétés physico-chimiques. Nous remarquons que le temps de la mise en équilibre d'adsorption de l'arsenic est atteint rapidement pour l'argile jaune et le Rhassoul par rapport aux autres argiles. Ce comportement proviendrait de la limitation des sites réactionnels dans ces deux solides. En effet, l'argile jaune possède une très faible surface spécifique ($4,66 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Pour le Rhassoul, malgré sa surface spécifique élevée, il est caractérisé par une faible teneur en oxyde de fer qui joue, d'après la littérature, un rôle déterminant dans la rétention de l'arsenic [8,9]. La saturation est donc rapidement atteinte. Pour les argiles rouge, E et A le processus d'adsorption est très lent. Ceci est lié à la présence d'une forte charge négative, surtout pour l'argile A, à la surface. L'affinité envers l'arsenic à l'état anionique serait faible, d'où un temps de mise en équilibre important. La courbe relative à l'adsorption de l'arsenic sur l'argile rouge présente une allure non linéaire, ce qui reflète le comportement biphasique de l'adsorption de l'arsenic. Ce comportement a été déjà évoqué pour d'autres types

d'adsorbants[10]. Zhang et Selim [11] avaient suggéré que l'adsorption de l'arsenic sur des sols hétérogènes pourrait être attribué aux facteurs suivants :

- Hétérogénéité des sites d'adsorption,
- Lente précipitation à la surface minérale,
- Diffusion lente vers des sites à l'intérieur de la matrice du sol.

En comparant nos résultats avec ceux de la littérature, nous déduisons que le processus d'adsorption de l'arsenic sur nos adsorbants est relativement lent. Mar et al [12] avaient étudié l'adsorption de l'arsenic sur des matériaux géologiques comme la lignite, le schiste et la bentonite et ont montré que le temps d'équilibre d'adsorption de l'arsenic est atteint après quelques heures pour la plupart des adsorbants. Zhang et Selim [11] avaient étudié l'adsorption de l'arsenic par des sols et ils ont montré que la rétention de l'arsenic est rapide en phase initiale et elle devient graduellement lente avec le temps. Raven et al [10] avaient rapporté que la cinétique d'adsorption de l'arsenic par les oxydes de fer dépend de la concentration initiale de l'arsenic. A faible concentration, l'arsenic forme à la surface des oxydes de fer un complexe monodentate. Alors qu'à concentration élevée, l'arsenic serait lié à la surface de ces oxydes par la formation d'un complexe bidentate bi-nucléaire et bidentate mononucléaire dont les formations peuvent être lentes. Cette conclusion a été faite en se basant sur des résultats antérieurs d'analyse par EXAFS. O'Reilly et al [13] ont trouvé que plus de 90% de l'arsenic est adsorbé par la goethite après 24 heures de contact. L'étude cinétique de l'adsorption de l'arsenic par les minéraux argileux a été aussi entreprise par d'autres chercheurs, en particulier Mohapatra et al [14] qui ont mis en évidence que le temps d'équilibre de l'adsorption de l'arsenic par des minéraux argileux originaires de l'Inde est atteint après 3 heures de contact. Par ailleurs, l'adsorption de l'arsenic sur des montmorillonites modifiées par des polycations de fer et le bromure de cétyltriméthylammonium est rapide ; le temps de la mise en équilibre est atteint après 20 min de contact [15]. L'adsorption de l'arsenic par la kaolinite, la Montmorillonite et l'illite a été investiguée par Manning et Goldberg [16] qui ont trouvé que l'équilibre d'adsorption est atteint après 8 heures de contact. Il est clair donc que la cinétique de la mise en équilibre de l'arsenic est étroitement liée à la nature de l'adsorbant et peut être rapide ou lente.

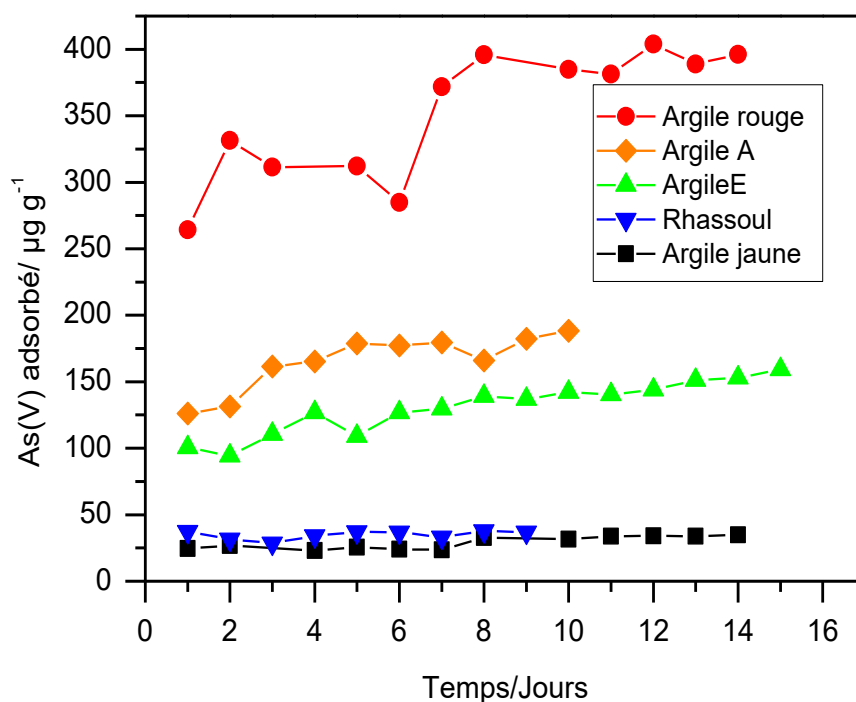


Fig IV-1 : La cinétique d'adsorption de l'arsenic par les argiles

II-1 Modèles cinétiques

Trois modèles cinétiques ont été appliqués pour décrire le mécanisme d'adsorption de l'arsenic par les argiles : Modèle cinétique pseudo premier ordre (Figure IV-2), modèle cinétique pseudo-second ordre (Figure IV-3) et modèle cinétique de diffusion intraparticulaire (Figure IV-4). Le but de l'application de ces modèles est de fournir des expressions générales capables de décrire la cinétique d'adsorption des solutés sur une surface solide.

L'utilisation des modèles pseudo première ordre et pseudo seconde ordre est largement répondue dans la littérature. On trouve leurs applications dans des différents systèmes d'adsorption. Ho et McKay [17] avaient repris l'étude de la cinétique d'adsorption de plusieurs systèmes liquide-solide rapportés dans des études précédentes. Ils ont souligné que le modèle cinétique de pseudo-premier ordre est le modèle le plus utilisé pour décrire le processus d'adsorption pour plusieurs systèmes tels que le phosphate/charbon active, Pb(II)/ mâchefers et Cu(II)/ mâchefers. Mais ce modèle dans la majorité des cas donne seulement une bonne corrélation au stade initial d'adsorption entre 20 et 30 minutes. Contrairement le modèle pseudo-second ordre est le plus adapté pour prédire le comportement cinétique

d'adsorption sur tout l'intervalle de concentration étudié. Ces deux modèles jouent un rôle primordial dans la prédiction des mécanismes d'adsorption [18]. Lorsqu'un système obéit au modèle du pseudo premier ordre, le mécanisme d'adsorption est souvent régi par le mode de diffusion alors que le modèle du pseudo-second ordre est basé sur l'hypothèse que le mécanisme d'adsorption est de nature chimique (chimisorption) mettant en jeu des forces de valence par le partage ou l'échange d'électrons entre le solide et le soluté. L'interaction et la rétention du soluté serait donc forte.

Le modèle de diffusion intraparticulaire a été aussi utilisé pour décrire le mécanisme d'adsorption de plusieurs systèmes solide-liquide [19-21]. Ce modèle suppose que le processus de la diffusion intraparticulaire est l'étape limitative qui contrôle le taux de transfert d'un soluté d'une phase aqueuse vers une phase solide. Le tracé du modèle de diffusion intraparticulaire présenté sur la figure IV-4 pour les cinq solides exhibe une forme pratiquement linéaire d'où un seul processus contrôle l'adsorption de l'arsenic par ces argiles. C'est le processus de diffusion intraparticulaire. D'après la littérature, on trouve que la courbe q_t en fonction de $t^{0,5}$ montre souvent une forme multilinéaire en accord avec l'existence de plusieurs processus contrôlant le mécanisme d'adsorption [22,23]

Le tableau IV-1 représente les différents paramètres cinétiques calculés à partir de la représentation graphique de ces trois modèles. Pour le modèle de diffusion intraparticulaire les paramètres calculés sont la constante de diffusion K_t ($\mu\text{g g}^{-1} \text{ jour}^{-1}$) et la constante C. Cette grandeur donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite de diffusion. Une valeur élevée de C correspond à un grand effet de la couche de diffusion [24]. Pour les deux autres modèles les paramètres cinétiques calculés sont K_1 , K_2 et q_e (quantité d'adsorption). Les valeurs de la quantité d'adsorption de l'arsenic calculée à partir de modèle pseudo seconde ordre sont les plus proches de celles déterminées expérimentalement pour tous les solides ce qui indique l'adéquation de l'utilisation de ce modèle à décrire l'adsorption de l'arsenic par ces supports. Les coefficients de corrélations du modèle pseudo- seconde ordre sont de l'ordre de 0,98. Pour le modèle pseudo-premier ordre, les coefficients de corrélation sont compris entre 0,69 et 0,91 pour toutes les argiles sauf pour le Rhassoul pour lequel on a une forme non linéaire. Pour le modèle de diffusion intraparticulaire, le coefficient de corrélation ne dépasse pas 0,95. Ces données confirment que le modèle cinétique pseudo-seconde ordre est le plus fiable pour décrire l'adsorption de l'arsenic par les argiles. Ce qui est en bon accord avec des travaux antérieurs cités dans la littérature [25-27].

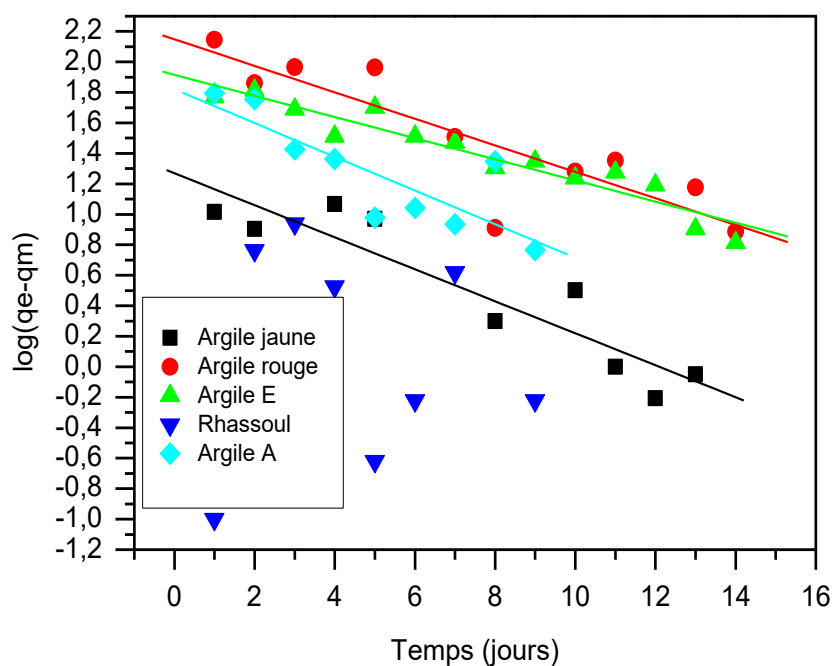


Fig IV-2 : Représentation du modèle cinétique ‘pseudo-premier-ordre’ pour l’adsorption de l’arsenic (V) par les argiles

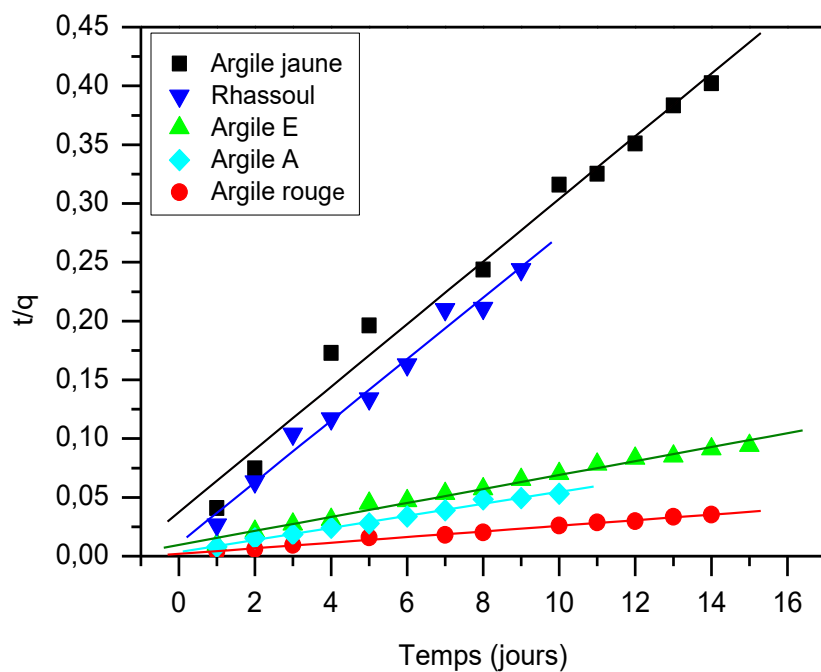


Fig IV-3: Représentation du modèle cinétique ‘pseudo-second-ordre’ pour l’adsorption de l’arsenic par les argiles

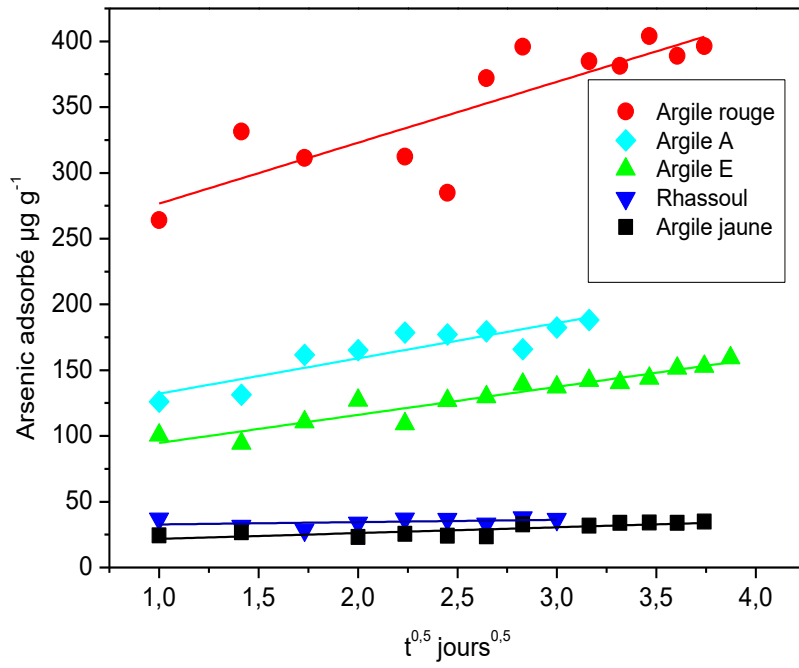


Fig IV-4: Représentation du modèle cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de l'arsenic par les argiles

Tableau IV-1 : Paramètres cinétiques de l'adsorption de l'arsenic par les argiles

	Pseudo première order		Pseudo second order		Diffusion intraparticulaire					
	q _e (experimental) (μg g ⁻¹)	K ₁ (jour ⁻¹)	q _e (μg.g ⁻¹)	R ²	K ₂ (g.μg ⁻¹ .jour ⁻¹)	q _e (μg.g ⁻¹)	R ²	K ₃ (μg g ⁻¹ jours ⁻¹)	C	R ²
Argile rouge	395.80	0.2	140.70	0.76	2.74.10 ⁻³	416.60	0.99	46,294	230,374	0,84
Argile E	159.33	0.159	82.35	0.91	3.63.10 ⁻³	166.66	0.98	21,348	73,331	0,95
Argile A	188.2	0.254	66.03	0.69	7.2.10 ⁻³	196.07	0.99	26,831	105,332	0,89
Argile jaune	34.81	0.241	18.59	0.85	18.10 ⁻³	37.59	0.98	4,412	17,349	0,80
Rhassoul	37.9	-	-	-	63.10 ⁻³	38.16	0.98	1,754	30,994	0,37

III Effet de pH

Le pH du milieu condition l'état de la charge superficielle aussi bien de l'adsorbant que de l'adsorbat. Son effet sur l'adsorption de l'arsenic a été abordé en utilisant les mêmes rapports solide-liquide que ceux de l'étude cinétique. La concentration initiale de l'arsenic a été fixée à 1 mg.L^{-1} . Le pH exploré varie de 2 à 12. Le temps d'agitation est celui correspondant au temps de la mise en équilibre de chaque solide. Selon la figure IV-5, qui représente la variation de l'adsorption de l'arsenic en fonction du pH, on observe que la rétention de l'arsenic par l'argile rouge, l'argile A et l'argile E est favorable à pH acide et commence à diminuer à partir du pH 8. Par contre, aucun effet appréciable n'a été enregistré pour l'argile jaune et le Rhassoul qui se caractérisent par une faible capacité d'adsorption sur tout l'intervalle de pH. Le comportement d'adsorption d'arsenic par l'argile rouge, l'argile A et l'argile E est similaire à celui observé pour plusieurs adsorbants minéraux notamment les oxydes d'aluminium et les oxydes de fer [28-30].

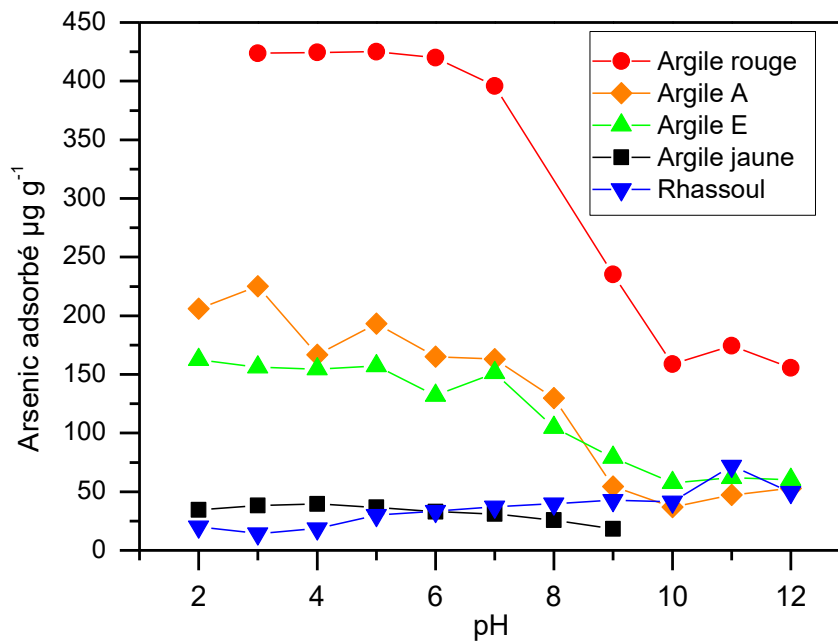


Fig IV-5 : Effet du pH sur l'adsorption de l'arsenic (V) par les argiles

L'influence du pH sur l'adsorption de l'arsenic est due particulièrement à la charge superficielle des adsorbants. A pH acide, une présence de charge positive favorise la rétention des anions et à pH basique, les ions hydroxyles entrent en compétition avec les

anions. Généralement les minéraux argileux sont caractérisés par deux types de charges : une charge négative permanente provenant de la substitution isomorphique indépendante du pH et une charge des groupes hydroxyles présents sur les faces latérales qui possèdent un caractère amphotère dépendant du pH. La charge de surface des particules argileuses est un paramètre important permettant la compréhension des interactions électrostatiques qui règnent à leur surface. La charge de la surface est nulle à pH correspondante au point de zéro charge. A ce pH, où les charges positives et négatives se compensent, il n'y a pas d'interactions électrostatiques entre les particules. Pour des pH en dessous du pH_{zpc} , la charge de surface est positive alors que pour des pH en dessus de pH_{zpc} , la surface prend une charge globale négative. Les minéraux argileux possèdent généralement un faible pH_{zpc} ce qui limite leurs capacité de rétention des anions [31]. A titre d'exemple, le point isoélectrique de la kaolinite est situé entre pH 2 et 3. L'existence de ce point isoélectrique est essentiellement liée à la proportion importante des faces latérales riches en groupement hydroxyles. L'adsorption des protons à la surface des sites réactionnels provoque une modification local de la charge nulle aux bordures des feuillets d'argile, c'est le PZC_{edge} [16]

Dans ce travail, nous avons mesuré la charge superficielle des argiles à pH 7 avant et après adsorption de l'arsenic dans le but de déterminer la nature du processus d'immobilisation. Les résultats obtenus (tableau IV-2) montrent que le potentiel zêta de la surface devient plus négative après adsorption de l'arsenic pour les cinq types d'argile ce qui confirme l'adsorption des entités anioniques supplémentaires à la surface

Tableau IV-2 : Mesure de potentiel zêta avant et après l'adsorption de l'arsenic

	Argile rouge	Argile A	Argile E	Argile jaune	Rhassoul
Zêta potentiel (mV) (avant l'adsorption de l'As(V))	-23,4	-35,9	-37,9	-27,3	-22,4
Zêta potentiel (mV) (après l'adsorption de l'As(V))	-38,2	-41,9	-43,2	-32,7	-29,4

La présence à la surface des argiles de l'oxyde de fer, l'oxyde d'aluminium et l'oxyde de calcium favorise en principe la rétention de l'arsenic qui ce caractérise par une bonne affinité vis-à-vis de ces oxydes. Plusieurs études ont montré que l'arsenic forme avec les oxydes d'aluminium et de fer une sphère de complexe interne [32]. En examinant la composition chimique de l'argile rouge, l'argile E et l'argile A, on remarque une présence

appréciable de l'oxyde de fer et d'aluminium par rapport aux autres solides. Ce qui peut justifier cette capacité considérable de rétention de l'arsenic par ces trois adsorbants.

Pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption de l'arsenic par les argiles, il est important de connaître la spéciation de l'arsenic en solution qui dépend aussi du pH. La figure IV-6 représente la répartition des espèces de l'arsenic (V) en fonction du pH. Selon ce diagramme on constate que la forme $H_2AsO_4^-$ est l'espèce majoritaire à pH acide ($3 < \text{pH} < 7$) alors que la forme $HAsO_4^{2-}$ est prédominante à pH basique ($7 < \text{pH} < 11$). Les données de la figure IV-5 et de diagramme de répartition des espèces de l'arsenic (V) nous permettent de conclure que l'argile rouge, l'argile A et l'argile E sont capables de piéger ces deux formes de l'arsenic. Ce comportement d'adsorption de l'arsenic par ces trois solides est différent du profil souvent observé pour les minéraux argileux. Puisque l'arsenic exhibe une adsorption maximale en milieu acide jusqu'à pH égal à 5 [16,33,34] et par conséquent la seule espèce adsorbée est le $H_2AsO_4^-$. Les argiles sont caractérisées généralement par la présence de trois principaux sites actifs localisés en bordure des feuillets, les deux groupements hydroxyles de surface qui sont les groupes silanols, les groupes aluminols et les acides de Lewis [35]. Les groupes aluminols constituent les sites les plus favorables pour l'adsorption des anions vue la présence importante des atomes d'oxygène par rapport aux sites silanols. En milieu acide, ces sites sont caractérisés par une présence des groupements fonctionnels chargés positivement ($AlOH_2^+$) permettant la rétention de l'arsenic sous forme de $H_2AsO_4^-$. Par contre en milieu basique la charge de ces sites devient négative ce qui entraîne une répulsion électrostatique entre ces sites et l'espèce de l'arsenic formée dans ce milieu ($HAsO_4^{2-}$). La présence des groupements fonctionnels $FeOH_2^+$ résultant de la substitution isomorphique de l'aluminium par le fer peut présenter aussi des sites favorables pour l'arsenic vue l'affinité de cet élément vis-à-vis de l'arsenic. Cette théorie est en accord avec les résultats cités par Huang [36] qui avait étudié l'adsorption de l'arsenic par la bentonite et la vermiculite. Il a mis en évidence que l'arsenic s'adsorbe principalement sur l'oxyde d'aluminium de la surface externe de ces deux argiles. L'efficacité des sites aluminols à piéger l'arsenic a été aussi rapportée par Xu et al [37] qui ont relevé que l'arsenic forme des complexes de sphère interne par réaction d'échange de ligand sur la kaolinite et l'alumine. L'arsenic peut aussi se fixer d'une manière indirecte sur les sites aluminols par l'intermédiaire des cations en solution qui peuvent s'adhérer sur les sites aluminols et apporter une charge positive supplémentaire favorisant ainsi l'adsorption de l'arsenic.

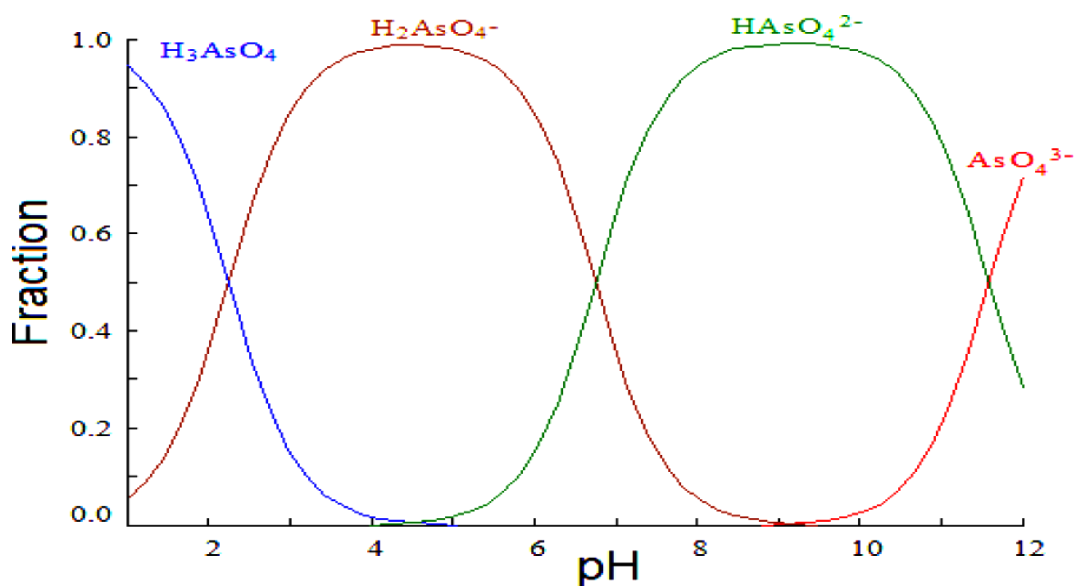


Figure IV-6 : Répartition des espèces de l'arsenic (V) en fonction du pH (calculée par logiciel Médusa) pour une concentration de 1mg.L^{-1}

Dans les conditions extrêmes de pH c'est-à-dire, à pH fortement acide ou fortement basique, une solubilisation des minéraux peut se produire ce qui provoque la diminution de la capacité d'adsorption des solides [38] ou l'amélioration de la coprécipitation de l'arsenic avec les minéraux dissouts comme le calcium, le magnésium et le fer [39,40]. Dans notre cas, nous remarquons qu'à pH inférieure à 3 une adsorption importante de l'arsenic par l'argile rouge, l'argile E et l'argile A. Cette adsorption peut être attribuée à la dissolution de la kaolinite qui était déjà détectée par la DRX dans les trois solides. Cette dissolution entraîne la libération des ions Al^{+3} qui forme avec l'arsenic le complexe $AlH_2AsO_4^{2-}$ [41]. A pH supérieure à 10 l'adsorption de l'arsenic par l'argile rouge, l'argile E et l'argile A diminue d'une manière remarquable. Toutefois, la capacité de la rétention de l'arsenic reste non négligeable. On peut justifier ce comportement par la coprécipitation de l'arsenic sous forme de scorodite stable ($FeAsO_4$) [39]. Pour l'argile rouge, l'effet coopératif du calcium peut être aussi à l'origine de la forte immobilisation de l'arsenic par ce solide. Ce cation contribue à la stabilisation d'une charge positive sur la surface favorisant ainsi l'adsorption de l'arsenic par l'attraction colombienne [30]. Pour l'argile jaune et le Rhassoul une faible adsorption de l'arsenic a été observée pour toutes les valeurs du pH. On peut justifier ce comportement pour le Rhassoul par la faible teneur en fer et en aluminium. Néanmoins, la présence importante de magnésium peut justifier la petite augmentation de l'élimination de l'arsenic au dessus de pH égal 8. Une possibilité de formation d'un précipité d'arséniate de magnésium avait été rapportée pour

l'intervalle de pH situé entre 7,5 et 10,2 par Park et al [42]. Concernant l'argile jaune la faible adsorption de l'arsenic peut être due d'une part à sa faible surface spécifique ($4,66 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) d'autre part à la présence d'une quantité importante d'oxyde de calcium qui à pH faible génère la formation d'ion hydrogénocarbonate qui agit comme un concurrent de l'ion arsenic (H_2AsO_4^-) empêchant ainsi sa rétention.

IV Isothermes d'adsorption

La capacité d'adsorption de l'arsenic par les argiles a été étudiée en fonction de la concentration initiale de l'arsenic. Les conditions expérimentales sont identiques à celles utilisées précédemment. La concentration initiale de l'arsenic varie de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ à 50 mg L^{-1} . Les résultats obtenus ont été modélisés par deux modèles empiriques : Langmuir et Freundlich. Ces deux modèles constituent un outil largement sollicité pour l'élucidation du mécanisme d'adsorption et la quantification de l'affinité adsorbant/adsorbât. La figure IV-7 représente les isothermes d'adsorption de l'arsenic par les cinq argiles. On observe que l'adsorption de l'arsenic par l'argile rouge est décrite d'une manière satisfaisante par le modèle de Langmuir ($R^2=0,97$) ce qui reflète la nature homogène de la surface de ce solide. Tandis que l'adsorption de l'arsenic par l'argile A, l'argile E et le Rhassoul peut être décrite par les deux modèles Langmuir ($R^2=0,97$ pour l'argile A, $R^2=0,92$ pour l'argile E et $R^2=0,94$ Rhassoul) et Freundlich ($R^2=0,99$ pour l'argile A, $R^2=0,94$ pour l'argile E et $R^2=0,95$ pour Rhassoul). Concernant l'argile jaune l'application de ces deux modèles s'avère difficile en raison de sa faible affinité envers l'arsenic. En effet la capacité d'adsorption de l'arsenic par l'argile jaune ne dépasse pas $0,12 \text{ mg g}^{-1}$. Ce faible taux d'adsorption est dû essentiellement à la faible surface spécifique de ce solide ($4 \text{ m}^2/\text{g}$) ce qui explique la limitation des sites réactionnels. En outre, la compétition d'hydrogénocarbonate généré par l'argile jaune avec l'arsenic influence aussi la capacité d'adsorption de ce solide.

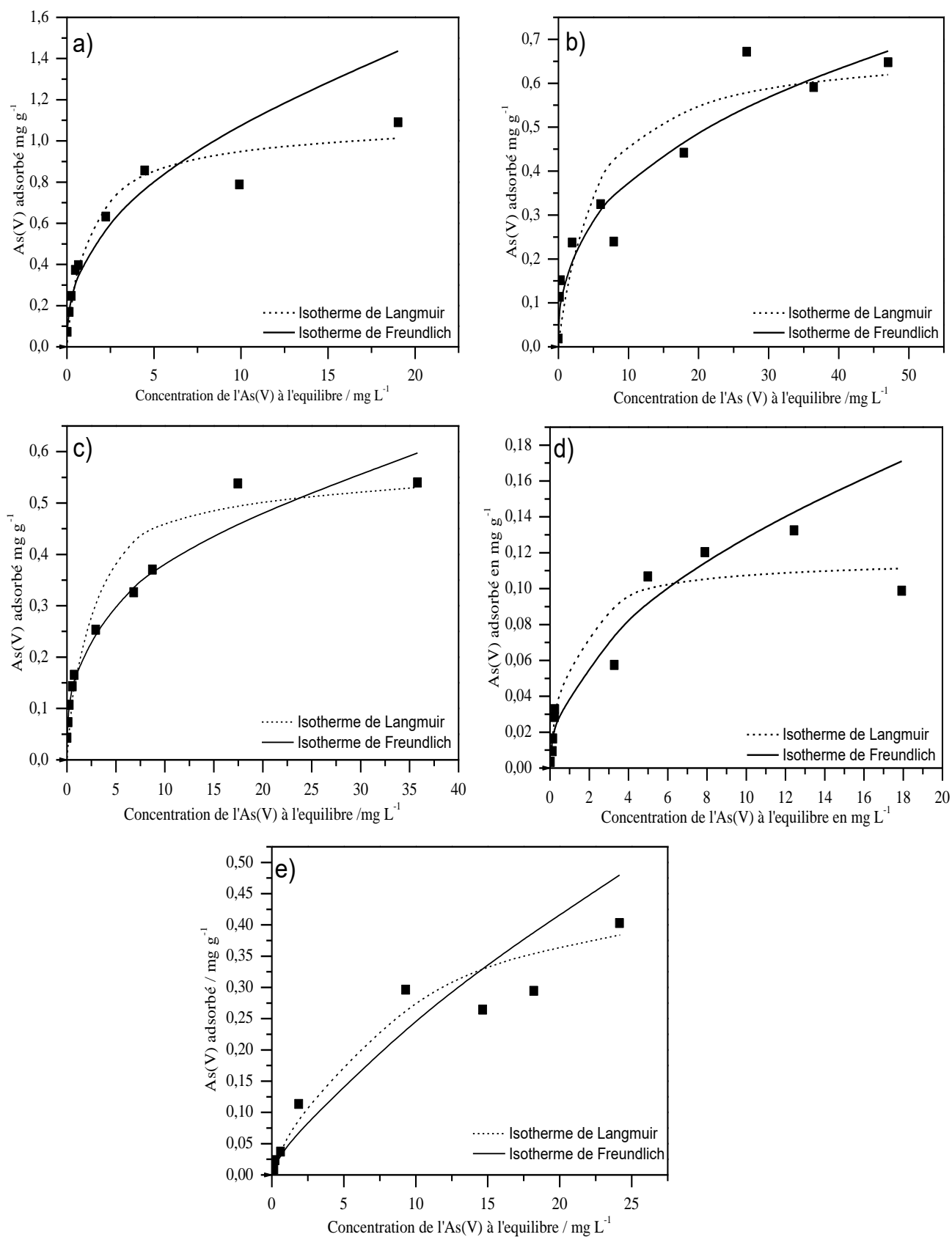


Fig IV-7 : isothermes d'adsorption de l'arsenic par l'argile rouge (a), argile E (b), argile A(c), argile jaune (d) et Rhassoul (e)

Tableau IV-3 : Paramètres des équations de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de l'arsenic par l'argile rouge, argile E, argile A et le Rhassoul

	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	Q_m (mg g ⁻¹)	K_l	R^2	K_f	1/n	R^2
Argile rouge	1.076	0.894	0.97	0.417	0.42	0.95
Argile E	0.678	0.224	0.92	0.162	0.37	0.94
Argile A	0.561	0.485	0.97	0.174	0.34	0.99
Rhassoul	0,42	0,163	0,94	0,044	0,73	0,95

Le tableau IV-3 représente les différents paramètres calculés dans le cadre du modèle de Langmuir et Freundlich. Selon ces résultats, on constate que l'argile rouge est le meilleur adsorbant de l'arsenic avec une capacité d'adsorption de 1.076 mg g⁻¹ suivi de l'argile E avec une capacité d'adsorption de 0.678 mg g⁻¹ puis l'argile A avec une capacité d'adsorption de 0.561 mg g⁻¹. Ces capacités d'adsorption de l'arsenic sont dues principalement à la présence d'oxyde de fer qui possède une grande affinité vis-à-vis l'arsenic. De nombreuses études ont montré que l'arsenic s'adsorbe fortement sous différentes variétés de fer [2,38]. Une formation de complexe de sphère interne avec différentes formes de l'oxyde de fer a été mise en évidence par différentes techniques d'analyse de surface notamment : La spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) [43], la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDAX) [44] et la spectroscopie infrarouge [45]. L'aluminium présente aussi une importante affinité vis-à-vis de l'arsenic [28]. Comme le cas des oxydes de fer, de nombreuses études ont mis en évidence que l'arsenic forme un complexe de sphère interne avec les oxydes d'aluminium [32,46]. Pour le Rhassoul, malgré sa grande surface spécifique, il exhibe une capacité adsorption moyenne de l'arsenic (0,42 mg g⁻¹) à cause de sa faible teneur en fer et en aluminium. Le tableau IV-4 expose une comparaison de la capacité d'adsorption de l'arsenic par l'argile rouge, argile E et argile A avec d'autres adsorbants rapportés dans la littérature. On observe que les oxydes de fer exhibent la meilleure capacité d'adsorption d'arsenic. L'argile rouge possède une capacité d'adsorption de l'arsenic supérieur à la majorité des adsorbants naturels. Tandis que l'argile E

et l'argile A possèdent une capacité d'adsorption comparable à celle de la plupart des matériels naturels.

Tableau IV-4 : Capacité d'adsorption de l'arsenic sur les différents adsorbants

Adsorbants	pH	Concentration		References
		initiale de As(V) (mg.L ⁻¹)	Qmax (mg.g ⁻¹)	
Kaolinite	5	10-200	0.86	[5]
Montmorillonite	5	10-200	0.64	[5]
Illite	5	10-200	0.52	[5]
HFO	<9	> 17	7	[23]
Goethite	=9	> 17	4	[23]
ZMA (sonora)	4	0.1- 4	0.1	[47]
ZME (Oaxaca)	4	0.1- 4	0.0025	[47]
ZMS (Sain luis Potosi)	4	0.1- 4	0.1	[47]
Natural siderite	Neutre	0.25- 2	0.516	[48]
Argile rouge	7	0.1— 20	1.076	Cette etude
Argile E	7	0.1— 50	0.678	Cette etude
Argile A	7	0.1— 40	0.561	Cette etude

HFO : oxyde de fer amorphe

ZMA, ZME et ZMS : Zéolites naturelles échantillonnés dans différentes régions de Mexique

Pour les autres minéraux argileux, la kaolinite possède une efficacité d'adsorption de l'arsenic plus importante que celle de l'illite et la montmorillonite. Cette efficacité provient de la structure de ce minéral argileux qui est constituée d'une alternance de feuillets octaédrique et tétraédriques ce qui permet aux sites réactifs aluminols de la couche octaédrique d'être mieux exposés. La kaolinite possède en outre la surface latérale la plus importante, elle est de l'ordre de 20%, ce qui signifie que les sites Al-OH de la couche octaédrique sont plus nombreux et vont être plus exposés et par conséquent plus réactifs. Contrairement aux autres argiles (illite et montmorillonite) qui appartiennent aux minéraux de types 2 :1 formé par une couche octaédrique d'aluminium située entre deux couches

tétraédrique de silice, les sites Al-OH sont masqués par les deux couches tétraédriques de silice non réactive. En plus leur surface latérale ne dépasse pas les 5%.

V Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption de l'arsenic par cinq types d'argiles naturelles afin de sélectionner le matériau le plus adaptés à une application à grand échelle dans la décontamination des eaux polluées par l'arsenic ou à la purification des lixiviats de minerais riches en arsenic telles que les solutions d'acide phosphorique. Cette étude a été réalisée en fonction du temps de la mise en équilibre, du pH de la suspension et la concentration initiale de l'arsenic. L'étude cinétique a été modalisée par trois modèles cinétiques largement utilisés pour des études similaires : Modèle de la cinétique de pseudo premier ordre, le modèle de la cinétique du pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire. Les résultats obtenus ont montré que le modèle cinétique du pseudo-second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre cinétique de l'adsorption de l'arsenic par les cinq argiles. L'étude de l'effet du pH a révélé que l'adsorption de l'arsenic est favorisée à pH acide pour l'argile rouge, l'argile E et l'argile A, tandis que l'argile jaune et le Rhassoul exhibent une faible capacité de rétention de l'arsenic sur tout l'intervalle de pH. Le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour décrire l'adsorption de l'arsenic sur l'argile rouge. Alors que pour l'adsorption de l'arsenic sur l'argile E, l'argile A et Rhassoul, les deux modèles Freundlich et Langmuir montrent une bonne corrélation. D'autre part l'adsorption de l'arsenic sur l'argile jaune n'a pas montré une très bonne corrélation pour les deux modèles vue sa faible affinité envers l'arsenic. L'interprétation des résultats obtenus dans ce travail nous a permis de conclure que la composition minéralogique des adsorbants est le facteur majeur qui contrôle l'adsorption de l'arsenic par les argiles. La présence des minéraux associés est plus déterminante que la nature du minérale argileux. En effet, comme il a été bien noté, les argiles qui possèdent une teneur importante en Fer, exhibent une grande affinité envers l'arsenic. La présence aussi des oxydes d'aluminium améliore cette capacité d'adsorption. Ces deux oxydes peuvent former un complexe de sphère interne avec l'arsenic ce qui rend la rétention de l'arsenic plus forte par ces solides. Cette étude nous a permis donc de dresser un classement de l'efficacité d'adsorption de l'arsenic par les argiles étudiées selon l'ordre suivant :

Argile rouge > argile E > argile A > Rhassoul >> l'argile jaune.

La figure IV-8 représente d'une manière plus visible l'ordre de classement de l'efficacité d'adsorption de l'arsenic par les argiles

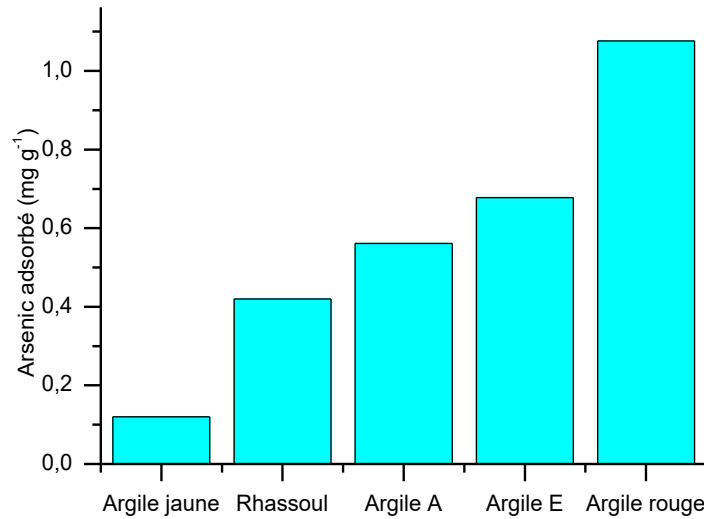


Fig. IV-8 Quantité d'adsorption de l'arsenic par les argiles

La faible affinité de du Rhassoul et de l'argile jaune vis-à-vis de l'arsenic est bien visible. Ce comportement est dû essentiellement à la faible surface spécifique pour l'argile jaune et l'absence des oxydes de fer et d'aluminium dans le cas du Rhassoul.

L'argile rouge se caractérise par une forte capacité d'adsorption de l'arsenic, ce qui pourra être exploité dans le traitement des eaux polluées par ce métal, vu sa disponibilité et son faible coût.

Références

- 1 Goldberg S: Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals contribution from the george e. Brown jr., salinity laboratory. Soil Science Society of America Journal 2002;66:413-421.
- 2 Mamindy-Pajany Y, Hurel C, Marmier N, Roméo M: Arsenic (v) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: Effects of ph, concentration and reversibility. Desalination 2011;281:93-99.
- 3 Ren X, Zhang Z, Luo H, Hu B, Dang Z, Yang C, Li L: Adsorption of arsenic on modified montmorillonite. Applied Clay Science 2014;97:17-23.
- 4 Mohapatra D, Mishra D, Chaudhury GR, Das RP: Arsenic adsorption mechanism on clay minerals and its dependence on temperature. Korean Journal of Chemical Engineering 2007;24:426-430.
- 5 Oke IA, Olarinoye NO, Adewusi SRA: Adsorption kinetics for arsenic removal from aqueous solutions by untreated powdered eggshell. Adsorption 2008;14:73-83.
- 6 Jiang J-Q, Ashekuzzaman SM, Hargreaves JSJ, McFarlane AR, Badruzzaman ABM, Tarek MH: Removal of arsenic (iii) from groundwater applying a reusable mg-fe-cl layered double hydroxide. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 2015;90:1160-1166.
- 7 de Oliveira LK, Melo CA, Goveia D, Lobo FA, Armienta Hernández MA, Fraceto LF, Rosa AH: Adsorption/desorption of arsenic by tropical peat: Influence of organic matter, iron and aluminium. Environmental Technology 2015;36:149-159.
- 8 Zaspalis V, Pagana A, Sklari S: Arsenic removal from contaminated water by iron oxide sorbents and porous ceramic membranes. Desalination 2007;217:167-180.
- 9 Sabbatini P, Rossi F, Thern G, Marajofsky A, de Cortalezzi MMF: Iron oxide adsorbents for arsenic removal: A low cost treatment for rural areas and mobile applications. Desalination 2009;248:184-192.
- 10 Raven KP, Jain A, Loeppert RH: Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. Environmental science & technology 1998;32:344-349.
- 11 Zhang H, Selim HM: Kinetics of arsenate adsorption-desorption in soils. Environmental science & technology 2005;39:6101-6108.
- 12 Mar KK, Karnawati D, Putra DPE, Igarashi T, Tabelin CB: Comparison of arsenic adsorption on lignite, bentonite, shale, and iron sand from indonesia. Procedia Earth and Planetary Science 2013;6:242-250.
- 13 O'Reilly SE, Strawn DG, Sparks DL: Residence time effects on arsenate adsorption/desorption mechanisms on goethite. Soil Science Society of America Journal 2001;65:67-77.

- 14 Mohapatra D, Mishra D, Chaudhury G, Das R: Arsenic adsorption mechanism on clay minerals and its dependence on temperature. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2007;24:426-430.
- 15 Ren X, Zhang Z, Luo H, Hu B, Dang Z, Yang C, Li L: Adsorption of arsenic on modified montmorillonite. *Applied Clay Science* 2014;97-98:17-23.
- 16 Manning BA, Goldberg S: Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite. *Clays and clay minerals* 1996;44:609-623.
- 17 Ho YS, McKay G: A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection* 1998;76:332-340.
- 18 Ho Y-S, McKay G: Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 1999;34:451-465.
- 19 Gürses A, Doğan ç, Yalçın M, Açıkyıldız M, Bayrak R, Karaca S: The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *Journal of Hazardous Materials* 2006;131:217-228.
- 20 Belaid KD, Kacha S: Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* 2011;24:131-144.
- 21 Dawood S, Sen TK: Removal of anionic dye congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water Research* 2012;46:1933-1946.
- 22 Dotto GL, Pinto LAA: Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. *Journal of Hazardous Materials* 2011;187:164-170.
- 23 Mall ID, Srivastava VC, Agarwal NK: Removal of orange-g and methyl violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash- kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Dyes and Pigments* 2006;69:210-223.
- 24 Banerjee S, Chattopadhyaya MC: Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. *Arabian Journal of Chemistry* 2013.
- 25 Zehhaf A, Benyoucef A, Quijada C, Taleb S, Morallón E: Algerian natural montmorillonites for arsenic(iii) removal in aqueous solution. *International Journal of Environmental Science and Technology* 2015;12:595-602.
- 26 Lee SM, Tiwari D: Organo-modified sericite in the remediation of an aquatic environment contaminated with as (iii) or as (v). *Environmental Science and Pollution Research* 2014;21:407-418.
- 27 Bhowmick S, Chakraborty S, Mondal P, Van Renterghem W, Van den Berghe S, Roman-Ross G, Chatterjee D, Iglesias M: Montmorillonite-supported nanoscale zero-valent

iron for removal of arsenic from aqueous solution: Kinetics and mechanism. *Chemical Engineering Journal* 2014;243:14-23.

28 Anderson MA, Ferguson JF, Gavis J: Arsenate adsorption on amorphous aluminum hydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science* 1976;54:391-399.

29 Pierce ML, Moore CB: Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Research* 1982;16:1247-1253.

30 Wilkie JA, Hering JG: Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: Effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 1996;107:97-110.

31 Doušová B, Lhotka M, Gryga T, Machovič V, Herzogová L: In situ co-adsorption of arsenic and iron/manganese ions on raw clays. *Applied Clay Science* 2011;54:166-171.

32 Goldberg S, Johnston CT: Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling. *Journal of Colloid and Interface Science* 2001;234:204-216.

33 Goldberg S: Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals. *Soil Science Society of America Journal* 2002;66:413-421.

34 Chakraborty S, Wolthers M, Chatterjee D, Charlet L: Adsorption of arsenite and arsenate onto muscovite and biotite mica. *Journal of Colloid and Interface Science* 2007;309:392-401.

35 Farquhar ML, Vaughan DJ, Hughes CR, Charnock JM, England KER: Experimental studies of the interaction of aqueous metal cations with mineral substrates: Lead, cadmium, and copper with perthitic feldspar, muscovite, and biotite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1997;61:3051-3064.

36 Huang P: Retention of arsenic by hydroxy-aluminum on surfaces of micaceous mineral colloids. *Soil Sci Soc Am Proc* 1975;39:271-274.

37 Xu H, Allard B, Grimvall A: Influence of pH and organic substance on the adsorption of As(V) on geologic materials. *Water, Air, and Soil Pollution* 1988;40:293-305.

38 Lenoble Vr, Bouras O, Deluchat Vr, Serpaud B, Bollinger J-C: Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides. *Journal of Colloid and Interface Science* 2002;255:52-58.

39 Langmuir D, Mahoney J, Rowson J: Solubility products of amorphous ferric arsenate and crystalline scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and their application to arsenic behavior in buried mine tailings. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2006;70:2942-2956.

40 Zhu YN, Zhang XH, Xie QL, Wang DQ, Cheng GW: Solubility and stability of calcium arsenates at 25°C. *Water, Air, and Soil Pollution* 2006;169:221-238.

41 Wieland E, Stumm W: Dissolution kinetics of kaolinite in acidic aqueous solutions at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1992;56:3339-3355.

- 42 Park YY, Tran T, Lee YH, Nam YI, Senanayake G, Kim MJ: Selective removal of arsenic(V) from a molybdate plant liquor by precipitation of magnesium arsenate. *Hydrometallurgy* 2010;104:290-297.
- 43 Waychunas GA, Rea BA, Fuller CC, Davis JA: Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. Exafs studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1993;57:2251-2269.
- 44 Hsia T-H, Lo S-L, Lin C-F, Lee D-Y: Characterization of arsenate adsorption on hydrous iron oxide using chemical and physical methods. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 1994;85:1-7.
- 45 Lumsdon DG, Fraser AR, Russell JD, Livesey NT: New infrared band assignments for the arsenate ion adsorbed on synthetic goethite (α -FeOOH). *Journal of Soil Science* 1984;35:381-386.
- 46 Arai Y, Elzinga EJ, Sparks DL: X-ray absorption spectroscopic investigation of arsenite and arsenate adsorption at the aluminum oxide- water interface. *Journal of Colloid and Interface Science* 2001;235:80-88.
- 47 Elizalde-González MaP, Mattusch J, Wennrich R, Morgenstern P: Uptake of arsenite and arsenate by clinoptilolite-rich tuffs. *Microporous and Mesoporous Materials* 2001;46:277-286.
- 48 Guo H, Stüben D, Berner Z: Adsorption of arsenic (iii) and arsenic (v) from groundwater using natural siderite as the adsorbent. *Journal of Colloid and Interface Science* 2007;315:47-53.

Chapitre V Adsorption des colorants cationiques par les argiles naturelles

I Introduction

Les techniques basées sur l'adsorption sont largement utilisées pour l'élimination des polluants aussi bien organique qu'inorganique des rejets industriels en général et des colorants issus de l'industrie textile en particuliers. Souvent ces sites industriels sont obligés par la loi de mettre au point des stations de traitement de leurs rejets avant diversement dans la nature. Le charbon actif est l'un des adsorbants qui possède une grande capacité d'adsorption de ces molécules organiques grâce à sa surface spécifique élevée riches en sites actifs. Toutefois le coût élevé de ce matériau et sa régénération difficile ont conduit de nombreux chercheurs à se focaliser sur d'autres alternatives. Rafatullah et al [1] ont regroupé dans une revue les principaux adsorbants naturels qui ont été utilisés comme adsorbants de faible coût du bleu de méthylène. Ils ont conclu, que l'adsorption de celui-ci par la plupart des solides est contrôlée par un processus d'échange ionique et des attractions électrostatiques. En outre, ils ont observé que la capacité des adsorbants augmente en milieu basique et que le prétraitement et la purification de certains solides par des composés tels que CaCl_2 , H_2CO ou NaOH améliore légèrement leur capacité de rétention du bleu de méthylène. Certaines études antérieures ont montré que les argiles présentent une capacité considérable d'élimination des colorants cationiques vu leurs propriétés physico-chimiques notamment leur surface spécifique élevée, leur importante capacité d'échange cationique ainsi que la présence d'une charge négative permanente à la surface suite à des substitutions isomorphiques dans leur structure. De même l'accessibilité facile à ces matériaux, leur faible coût et leur abondance naturelle ont été aussi à l'origine de leur utilisation massive comme adsorbants aussi bien des molécules organiques que des métaux. Les principaux mécanismes qui décrivent l'adsorption des colorants cationiques par les minéraux argileux sont : le processus d'échange ionique et l'interaction électrostatique entre les colorants et les sites réactionnels.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude de la capacité des argiles à adsorber les colorants cationiques des cinq argiles sélectionnées précédemment. Nous avons retenu deux colorants cationiques : le bleu de méthylène et le violet de méthylène. Plusieurs paramètres ont été étudiés afin de déterminer les conditions optimales de rétention de ces colorants. Au début, une étude cinétique a été réalisée afin de quantifier le temps nécessaire de mise en équilibre. Trois modèles cinétiques ont été aussi appliqués : pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et celui de la diffusion intraparticulaire. Ensuite l'adsorption des colorants a été suivie en fonction du pH. Après, une étude thermodynamique a été abordée

afin de quantifier l'aspect énergétique des interactions adsorbant/adsorbat. Enfin, afin d'accéder à la capacité ultime d'adsorption, nous avons déterminé les isothermes d'adsorption qui ont été ensuite modélisés par les deux principaux modèles à savoir celui de Langmuir et de Freundlich.

II Cinétique d'adsorption des colorants cationiques

L'adsorption du bleu de méthylène (BM) et le violet de méthylène (VM) par les argiles a été étudiée en fonction du temps. Ce paramètre est très important pour déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre qui sera ensuite appliqué pour l'élaboration des isothermes d'adsorption. Une rétention rapide sera favorable au recours à ces adsorbants pour une application dans le traitement des eaux résiduaires. L'effet du temps de contact pour ces deux colorants cationiques a été déterminé pour une durée maximale de 4 heures.

II-1 cinétique d'adsorption des colorants cationiques par l'argile jaune

L'étude de la cinétique d'adsorption du BM et VM par l'argile jaune a été réalisée avec des rapports solide/ liquide de 5 g L^{-1} . Nous avons opté par une masse élevée de l'adsorbant vu sa faible surface spécifique. Les concentrations initiales utilisées sont 20 mg L^{-1} pour le BM et 40 mg L^{-1} pour le VM. Le choix de ces concentrations a été imposé par le pouvoir adsorbant de l'argile vis-à-vis de chaque colorant. Selon la figure V-1, les deux colorants exhibent un comportement similaire. Le temps d'équilibre est atteint après 40 min de contact pour l'adsorption du BM et après 120 min pour l'adsorption du VM. Cette différence est liée à la structure des molécules.

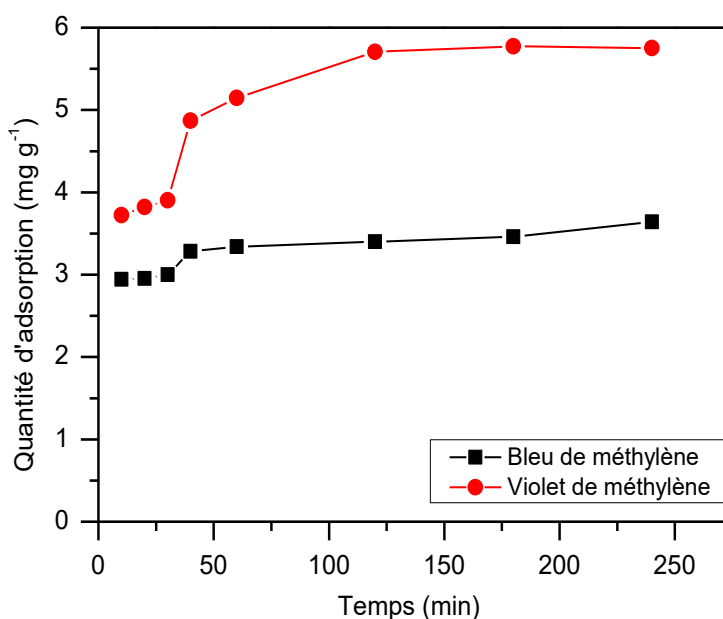


Fig V-1 : Cinétique d'adsorption du BM et du VM par l'argile jaune

Trois modèles cinétiques ont été appliqués dans le but de spécifier le mécanisme d'adsorption de ces deux colorants. La figure V-2 montre la représentation du modèle cinétique de pseudo-premier-ordre et pseudo-second ordre. On observe que l'adsorption de ces deux colorants par l'argile s'accorde mieux avec le modèle cinétique pseudo-second ordre.

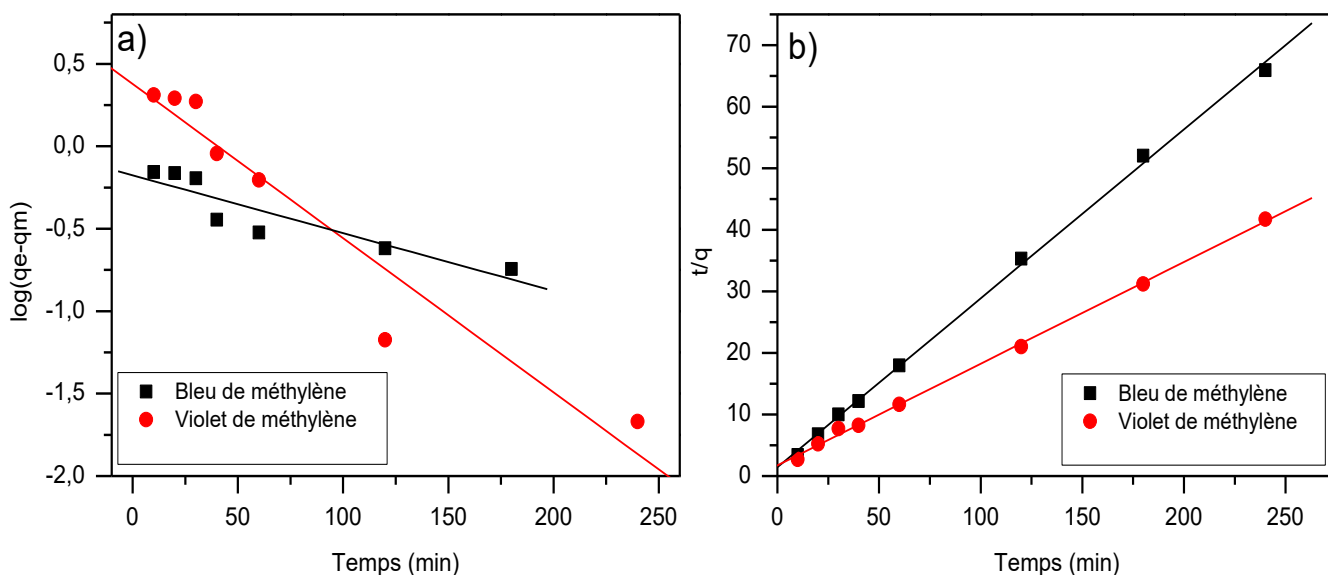


Fig V-2 : Représentation du modèle cinétique :a) pseudo-premier-ordre et b) pseudo-second ordre pour l'adsorption de BM et VM par l'argile jaune.

Le tableau V-1 regroupe les différents paramètres cinétiques calculés à partir de ces deux courbes. Les résultats obtenus confirment que le modèle pseudo second ordre est applicable pour décrire l'adsorption du BM et du VM par l'argile jaune. Les coefficients de corrélation pour les deux colorants sont de l'ordre de 0,99 et les quantités d'adsorption déterminées par ce modèle sont plus proches de celles trouvées expérimentalement pour les deux colorants. La capacité maximale d'adsorption des deux colorants cationiques par l'argile jaune est relativement faible, conséquence directe de la faible surface spécifique de cet adsorbant ($4,66 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) et une faible capacité d'échange anionique ($15 \text{ meq}/100\text{mg}$). En outre les minéraux argileux de cet adsorbant sont non-gonflants (la famille de l'illite). Il en résulte donc une densité limitée des sites réactionnels. Il apparaît aussi clairement que le VM s'adsorbe mieux que le BM dans ces conditions initiales de concentration.

Tableau V-1 : Paramètres cinétiques d'adsorption de BM et de VM par l'argile jaune

	Pseudo première ordre				Pseudo second ordre		
	q_e (experimental) (mg g^{-1})	K_1 (day^{-1})	q_e (mg.g^{-1})	R^2	K_2 ($\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	q_e (mg.g^{-1})	R^2
Bleu de méthylène	3,64	$8,06.10^{-3}$	0,663	0,83	0,052	3,645	0,99
Violet de méthylène	5,77	0,87	0,978	0,92	0,013	6,108	0,99

Le tracé du modèle de diffusion intraparticulaire est représenté sur la figure V-3. La présence de deux sections linéaires est clairement observée pour l'adsorption des deux colorants. Ce qui indique que le mécanisme d'adsorption dans ce cas est contrôlé par deux étapes. La première étape est liée au transfert de masse vers la surface extérieur de l'argile alors que la deuxième étape correspond à la diffusion intraparticulaire. Les paramètres cinétiques déterminés par le modèle de diffusion sont présentés dans le tableau V-2. On observe que la constant de diffusion du processus d'adsorption des deux colorants augmente avec le temps. Pour le BM la constante de diffusion augmente de $0,024 \text{ mg/g min}^{0,5}$ à $0,034 \text{ mg/g min}^{0,5}$. Pour le VM le taux de diffusion augmente de $0,077 \text{ mg/g min}^{0,5}$ à $0,099 \text{ mg/g min}^{0,5}$. Les constantes de diffusion du VM sont supérieures à celle du BM pour les deux

étapes de la réaction ce qui signifie la rapidité du processus de diffusion vers les sites d'adsorption du VM.

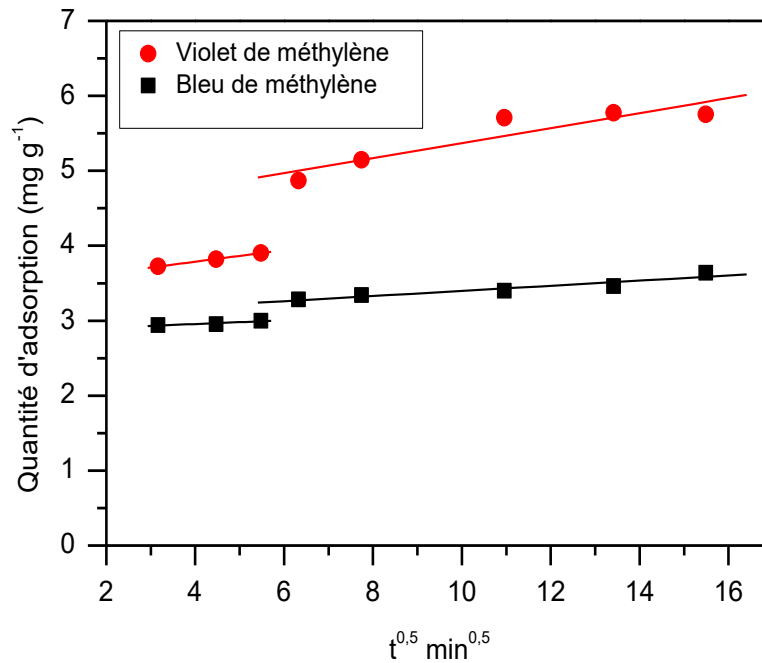


Fig. V-3 : Représentation du modèle de diffusion intraparticulaire de l'adsorption de BM et VM par l'argile jaune

Tableau V-2 : Paramètres cinétiques du modèle de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de BM et VM par l'argile jaune

Modèle de diffusion intraparticulaire				
	K ₃ (mg/g min ^{0,5})	R ²	K' ₃ (mg/g min ^{0,5})	R ²
Bleu de méthylène	0,024	0,91	0,034	0,95
Violet de méthylène	0,077	0,99	0,099	0,91

II-2 Cinétique d'adsorption des colorants cationiques par l'argile rouge

L'étude cinétique de l'adsorption de ces deux colorants par l'argile rouge a été effectuée avec le rapport solide/liquide de $2,5 \text{ g L}^{-1}$. La concentration initiale des deux colorants utilisés est de 40 mg L^{-1} . La figure V-4 représente l'effet du temps sur l'adsorption de ces deux colorants. On observe que le temps d'équilibre est atteint rapidement après une heure de contact pour les deux systèmes. La capacité d'adsorption du VM est légèrement supérieure à celle du BM dans les premières 30 minutes. Puis une augmentation remarquable de la capacité d'adsorption du BM par rapport à celle du VM a été observée.

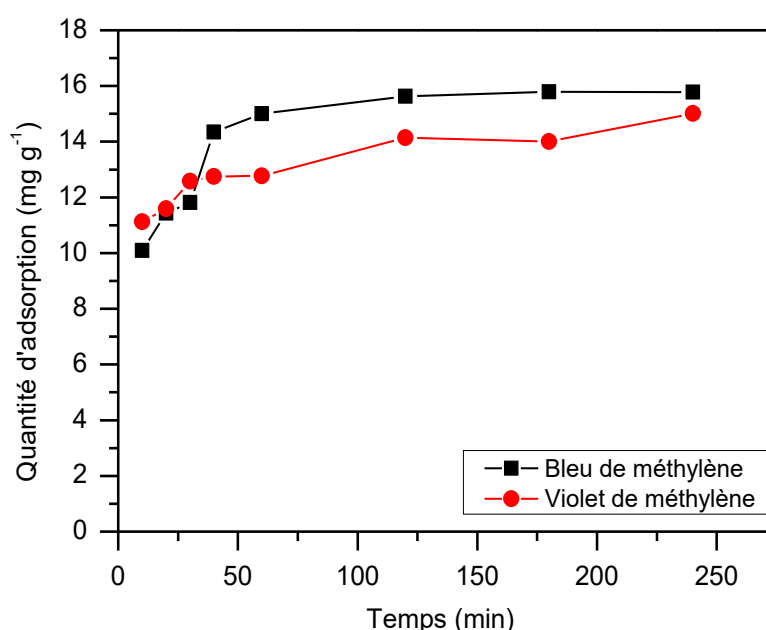


Figure V-4 : Cinétique d'adsorption des colorants cationiques par l'argile rouge

La modélisation des données cinétiques de l'adsorption de ces deux colorants par l'argile rouge est donnée dans la figure V-5 (modèle cinétique pseudo première ordre et pseudo second ordre) et dans la figure V-6 (modèle de diffusion intraparticulaire). D'après la figure V-5 le modèle cinétique pseudo second ordre montre aussi une très bonne corrélation avec l'adsorption des deux colorants. Cette observation a été confirmée par les paramètres cinétiques déterminés dans le tableau V-3. En effet, les valeurs du coefficient de corrélation obtenus pour ce modèle pour les deux colorants sont supérieures (0,99) à celles correspondantes au modèle de pseudo-premier ordre. Aussi, la quantité d'adsorption déterminée par ce modèle est proche des valeurs expérimentales. Ce solide est caractérisé par

une structure minéralogique similaire à celle de l'argile jaune vu que ces deux échantillons ont été prélevés d'un même site. Toutefois, il se distingue par une capacité d'adsorption des colorants différente. L'argile rouge présente une capacité d'adsorption du BM de 15,79 mg g⁻¹ et une capacité d'adsorption du VM de 15,04 mg g⁻¹ ce qui est largement supérieure à la capacité d'adsorption des colorants exhibés par l'argile jaune. Cette différence de l'efficacité d'adsorption provient de la surface spécifique de l'argile rouge qui est relativement supérieure (22,4 m² g⁻¹) à celle l'argile jaune (4,66 m² g⁻¹) et une capacité d'échange cationique largement plus élevée (35 meq/100 g).

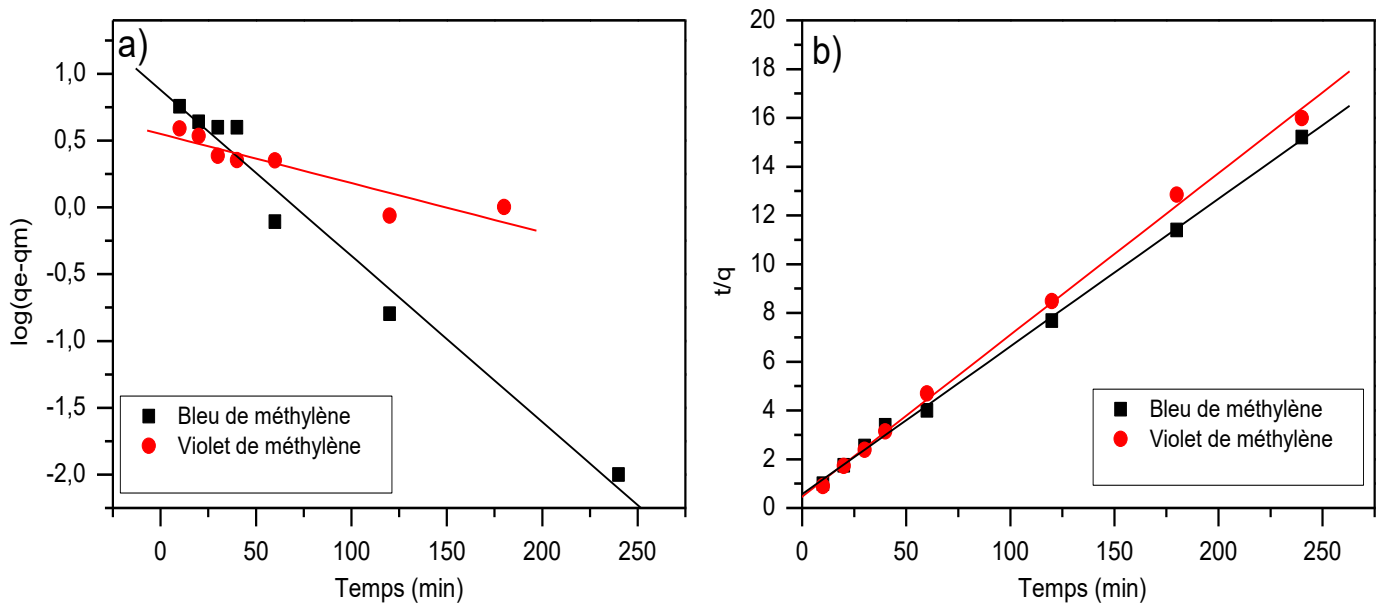


Fig V-5 : Représentation du modèle cinétique :a) pseudo-premier-ordre et b) pseudo-second ordre pour l'adsorption du BM et du VM par l'argile rouge.

Tableau V-3 : Paramètres cinétiques d'adsorption de BM et VM par l'argile rouge

	Pseudo première ordre				Pseudo second ordre		
	q_e	K_1	q_e	R^2	K_2	q_e	R^2
	(experimental) (mg g^{-1})	(day^{-1})	(mg.g^{-1})		($\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	(mg.g^{-1})	
Bleu de méthylène	15,79	0,028	7,57	0,97	$6,4.10^{-3}$	16,52	0,99
Violet de méthylène	15,04	$8,52.10^{-3}$	3,54	0,84	$9,47.10^{-3}$	15,08	0,99

La courbe donnant l'évolution de la quantité d'adsorption q_t en fonction de $t^{0,5}$ présentée dans la figure V-6 correspond au tracé du modèle de diffusion intraparticulaire de l'adsorption du BM et du VM sur l'argile rouge. On observe une forme bilinéaire pour les deux colorants synonyme d'un processus d'adsorption en deux étapes. La première étape est une adsorption à la surface et la deuxième étape est une diffusion intraparticulaire.

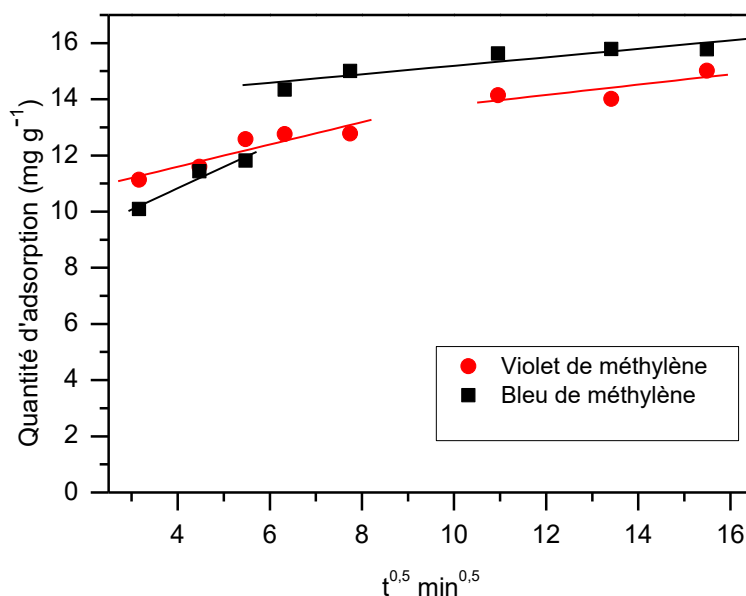


Fig V-6 : Représentation du modèle de diffusion intraparticulaire de l'adsorption du BM et du VM par l'argile rouge.

Les paramètres cinétiques du modèle de diffusion pour l'adsorption du BM et du VM par l'argile rouge sont illustrés dans le tableau V-4. Les coefficients de diffusion des deux colorants diminuent avec le temps. Pour le BM, le coefficient de diffusion de la première phase est de 0,756 mg/g min^{0,5} alors que pour la deuxième phase, il est de 0,15 mg/g min^{0,5}. Concernant le VM le coefficient de diffusion diminue de 0,396 mg/g min^{0,5} à 0,183 mg/g min^{0,5}. La constante de diffusion du BM est plus importante que celle du VM pour la première phase de diffusion. Alors que pour la deuxième étape d'adsorption les constantes de diffusion des deux colorants sont très proches. On constate que l'adsorption du BM par l'argile rouge est plus rapide que l'adsorption du VM durant la phase initiale du processus.

Tableau V-4 : Paramètres cinétiques du modèle de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du BM et du VM par l'argile rouge

Modèle de diffusion intraparticulaire				
	K_3 (mg/g min ^{0,5})	R^2	K'_3 (mg/g min ^{0,5})	R^2
Bleu de méthylène	0,756	0,97	0,15	0,91
Violet de méthylène	0,396	0,91	0,183	0,76

II-3 Cinétique d'adsorption des colorants cationiques par l'argile A

L'étude de l'effet du temps de contact sur l'adsorption du BM et du VM sur l'argile A a été aussi réalisée dans les mêmes conditions expérimentales indiquées précédemment. Le rapport solide/liquide retenu est de 1,25 g.L⁻¹. La concentration initiale a été fixée à 40 mg.L⁻¹ pour le BM et 50 mg.L⁻¹ pour VM. Le temps d'équilibre est atteint après une heure de mise en contact comme il est indiqué dans la figure V-7.

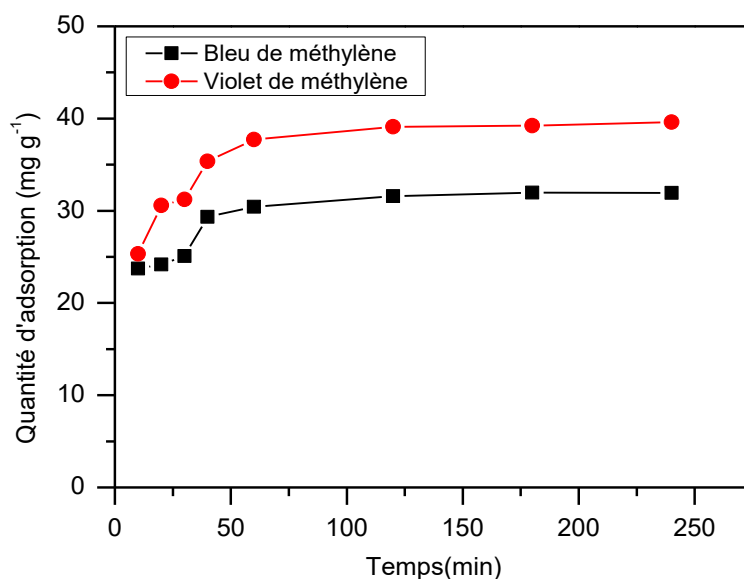


Fig V-7 : Cinétique d'adsorption des colorants cationiques par l'argile A

Les modèles de pseudo-premier ordre et pseudo- second ordre sont présentés dans la figure V-8. Les deux modèles présentent une forme linéaire. Le modèle cinétique du pseudo second ordre montre une meilleure corrélation avec l'adsorption des deux colorants. Le tableau V-5 fournit les paramètres cinétiques obtenus. Le coefficient de corrélation de pseudo-second ordre est de 0,99 alors que celui de pseudo-premier ordre ne dépasse pas 0,96.

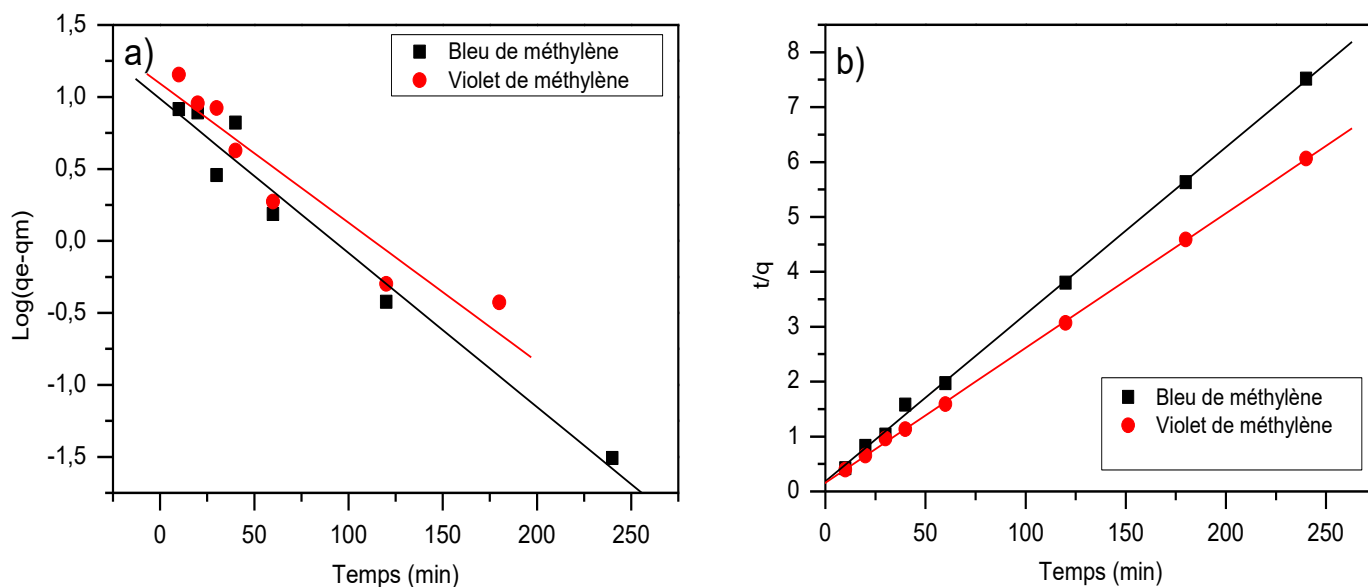


Fig V-8 : Représentation du modèle cinétique :a) pseudo-premier-ordre et b) pseudo-second ordre pour l'adsorption du BM et du VM par l'argile A

La capacité maximale d'adsorption calculée à partir du modèle pseudo- second ordre est très proche de la capacité maximale d'adsorption déterminée expérimentalement ce qui confirme que ce modèle est bien applicable pour décrire l'adsorption du BM et du VM par l'argile A. Dans les conditions expérimentales, le VM s'adsorbe en quantité supérieure par rapport au BM.

Tableau V- 5 : Paramètres cinétiques d'adsorption de BM et VM par l'argile A

	Pseudo première ordre				Pseudo second ordre		
	q_e (experimental) (mg g ⁻¹)	K_1 (day ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	R^2	K_2 (g.mg ⁻¹ min ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	R^2
Bleu de méthylène	31,95	0,024	9,69	0,96	$4,98.10^{-3}$	32,89	0,99
Violet de méthylène	39,60	0,022	12,37	0,91	$3,78.10^{-3}$	40,81	0,99

La figure V-9 présente le tracé du modèle de diffusion intraparticulaire relatif à l'adsorption du BM et du VM par l'argile A. Un comportement similaire aux autres solides a été observé. Une forme bilinéaire indiquant que l'adsorption des deux colorants par l'argile A est aussi contrôlée par deux étapes consécutives. La première liée à une adsorption sur la surface de l'adsorbant suivi par une diffusion intraparticulaire.

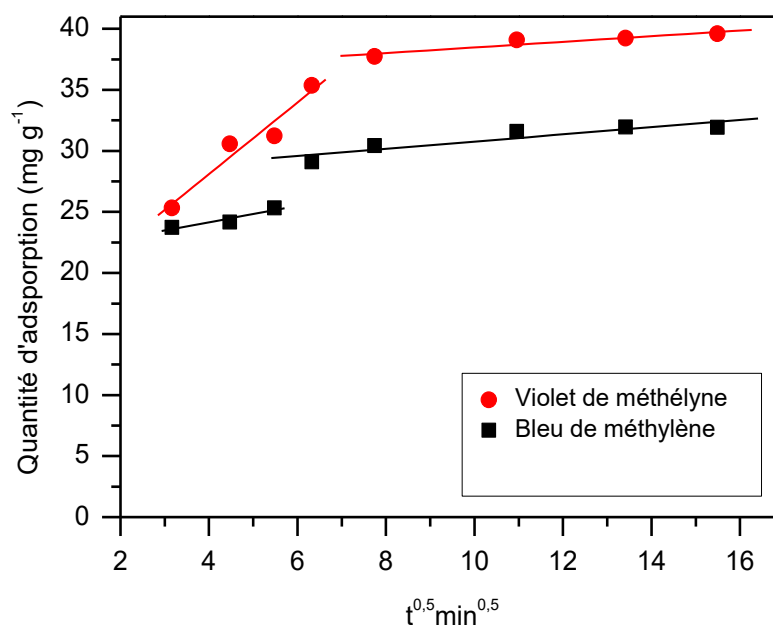


Fig V-9 : Représentation du modèle de diffusion intraparticulaire de l'adsorption du BM et du VM par l'argile A

Les paramètres cinétiques calculés à partir de la courbe ci-dessus sont présentés dans le tableau V-6. Les coefficients de diffusion de la première phase sont supérieurs à celles de la deuxième phase pour le BM et le VM. Ce qui est en accord avec les résultats précédents trouvés dans ce travail. En outre, on souligne une grande différence entre les constantes de diffusion des deux colorants pour la première étape du processus. En effet, la constante de diffusion du système VM/argile A est supérieure à celle du système BM/ argile A.

Tableau V-6 : Paramètres cinétiques du modèle de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du BM et du VM par l'argile A

Modèle de diffusion intraparticulaire				
	$K_3 \text{ (mg/g min}^{0.5}\text{)}$	R^2	$K'_3 \text{ (mg/g min}^{0.5}\text{)}$	R^2
Bleu de méthélyne	0,676	0,94	0,29	0,91
Violet de méthélyne	2,934	0,97	0,23	0,93

II-4 Cinétique d'adsorption de l'argile E

L'adsorption du BM et du VM par l'argile E a été étudiée pour un rapport solide-liquide de $1,25 \text{ g.L}^{-1}$. La concentration initiale des deux colorants est de 40 mg.L^{-1} . Le temps d'équilibre est atteint plus rapidement pour le VM. On observe pratiquement une saturation au bout de 30 min de contact alors qu'elle est de 120 min-pour le BM (figure V-10)

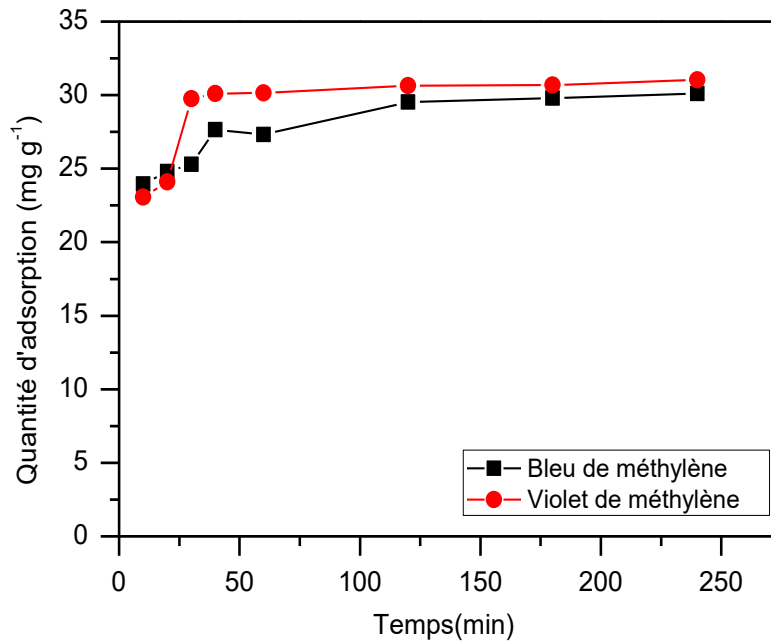


Fig V-10 : Cinétique d'adsorption de BM et de VM par l'argile E.

La figure V-11 montre la représentation graphique du modèle cinétique pseudo premier ordre et le modèle cinétique pseudo second ordre. Le modèle pseudo premier ordre n'a pas donné une bonne corrélation notamment pour le VM ; contrairement au modèle pseudo-second qui a donné une forme linéaire pour les deux colorants avec un coefficient de corrélation de 0,99.

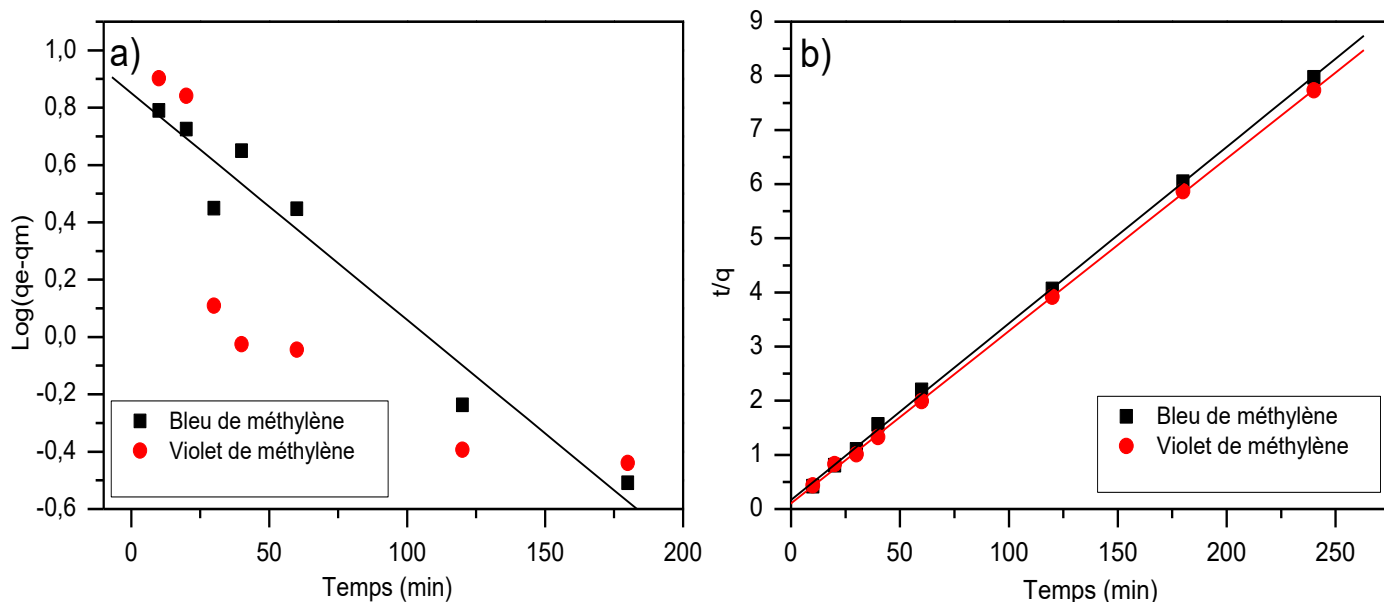


Fig V-11 : Représentation du modèle cinétique :a) pseudo-premier-ordre et b) pseudo-second ordre pour l'adsorption du BM et du VM par l'argile E

Les données cinétiques déterminées par ces modèles sont regroupés dans le tableau V-7. Ces résultats confirment l'habilité du modèle pseudo-second ordre à décrire l'adsorption du BM et du VM par l'argile E. Ce solide exhibe une capacité d'adsorption du VM légèrement supérieure à celle du BM dans ces conditions.

Tableau V-7 : Paramètres cinétiques d'adsorption de BM et VM par l'argile E

	Pseudo première ordre				Pseudo second ordre		
	q_e (experimental) (mg g^{-1})	K_1 (day^{-1})	q_e (mg.g^{-1})	R^2	K_2 ($\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	q_e (mg.g^{-1})	R^2
Bleu de méthylène	30,11	0,018	7,09	0,95	$6,37.10^{-3}$	30,67	0,99
Violet de méthylène	31,04	-	-	-	$16,41.10^{-3}$	31,15	0,99

Le tracé du modèle de diffusion intraparticulaire (figure V-12) montre le même comportement observé pour les autres argiles. Une présence de deux segments pour l'adsorption des deux colorants correspondant aux deux étapes : le transfert des colorants sur la surface des solides et la diffusion intraparticulaire.

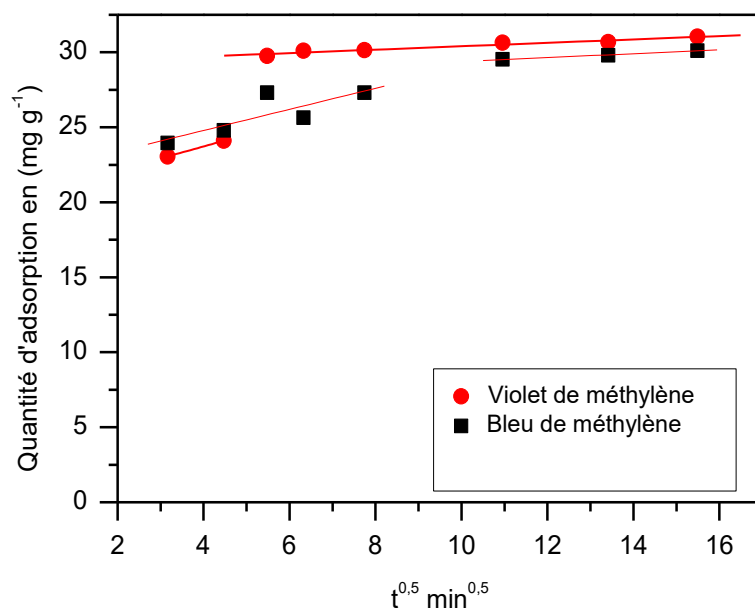


Fig V-12 : Représentation de modèle de diffusion intraparticulaire de l'adsorption de BM et VM par l'argile E

Les paramètres cinétiques calculés par le modèle de diffusion intraparticulaire sont présentés dans le tableau V-8. Le coefficient de diffusion pour les deux colorants diminue d'une façon remarquable avec le temps et reste légèrement supérieur pour le VM.

Tableau V-8 : Paramètres cinétiques du modèle de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du BM et du VM par l'argile E

Modèle de diffusion intraparticulaire				
	K_3 (mg/g min ^{0,5})	R^2	K'_3 (mg/g min ^{0,5})	R^2
Bleu de méthylène	0,702	0,81	0,127	0,99
Violet de méthylène	0,795	1	0,11	0,97

II-5 Cinétique d'adsorption du BM et du VM par Rhassoul

L'étude cinétique de l'adsorption des deux colorants cationiques par le Rhassoul a été réalisée en utilisant le rapport solide-liquide de 1,25 g.L⁻¹. La concentration initiale a été fixée à 130 mg.L⁻¹ pour le BM et 200 mg.L⁻¹ pour le VM. Cette argile diffère des autres argiles

puisque'elle appartient à la famille des smectites, ce qui nous amené à explorer des concentrations plus élevées. La figure V-13 représente la variation de la capacité d'adsorption du BM et du VM en fonction du temps. Le temps d'équilibre est atteint rapidement pour les deux colorants. Il est presque instantané. L'adsorption du BM se stabilise au bout de 30 min alors que pour le VM, le temps d'équilibre est atteint après 1h de contact.

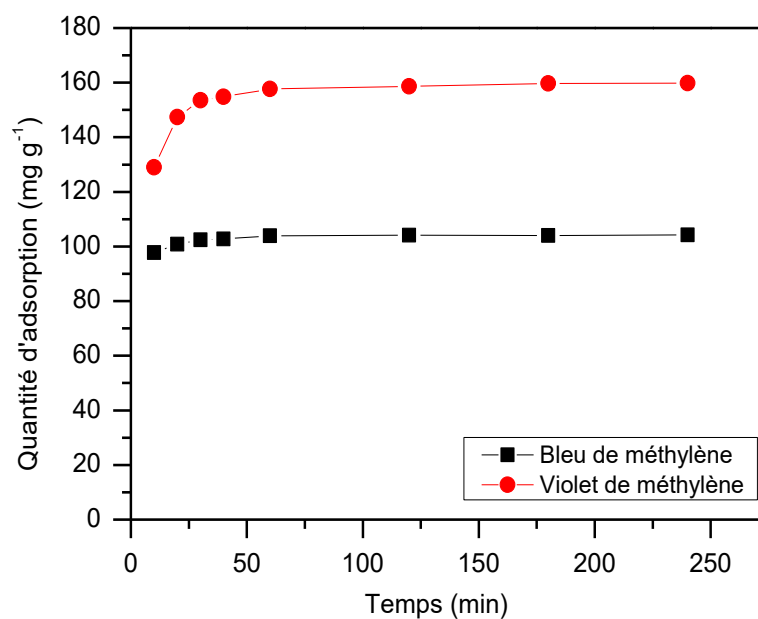


Figure V-13 : Cinétique d'adsorption du BM et du VM par Rhassoul

La figure V-14 représente les deux modèles cinétiques : le pseudo premier-ordre et le pseudo-second ordre. Selon cette représentation le pseudo second ordre est le modèle cinétique le mieux adapté à traduire l'adsorption de ces deux colorants par le Rhassoul.

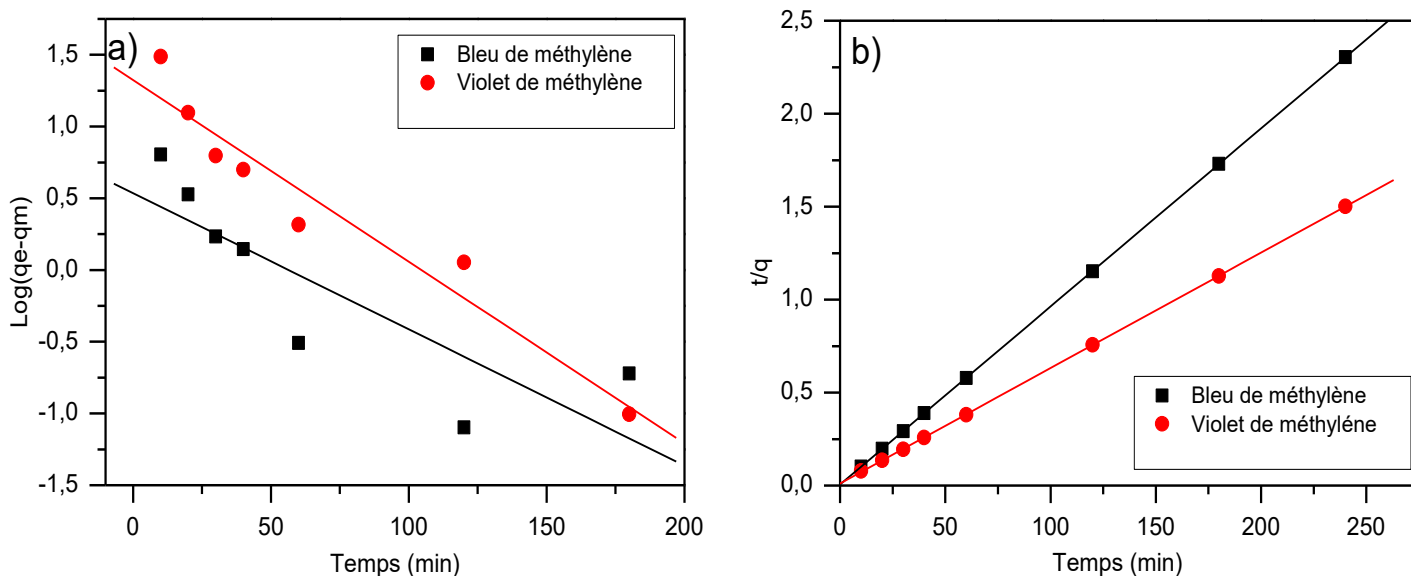


Fig V-14 : Représentation du modèle cinétique :a) pseudo-premier-ordre et b) pseudo-second ordre pour l'adsorption du BM et du VM par le Rhassoul

Les paramètres cinétiques déterminés par ces deux modèles confirment la conformité du modèle pseudo second ordre à décrire l'adsorption du BM et du VM par le Rhassoul. Comme il est indiqué dans le tableau V-9. La capacité d'adsorption calculée par le modèle pseudo second ordre est voisine à celle trouvée expérimentalement pour le BM et le VM. Le coefficient de corrélation est égal à 1 pour les deux colorants. Ce matériaux possèdent une capacité d'adsorption très importante en accord avec la présence de la stevensite qui est un minérale argileux gonflant caractérisé par une grande surface spécifique ($119 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et une capacité d'échange cationique importante ($83 \text{ meq}/100\text{g}$). L'adsorption des colorants cationiques par des argiles gonflants est souvent importante comme le témoignent plusieurs travaux antérieurs. Li et al [2] avaient étudié l'adsorption du BM sur des argiles gonflantes. Ils ont conclut que la capacité d'échange cationique est le facteur le plus important qui influence les interactions à la surface des argiles. L'adsorption du VM par le Rassoul a été étudiée précédemment [3]. Les résultats trouvés montrent un comportement similaire à celui de notre étude. Le modèle pseudo second ordre avait aussi exhibé une bonne corrélation pour l'adsorption du VM. Toutefois le temps d'équilibre est atteint après 120 min de contacte ce qui est moins rapide par rapport à notre résultat.

Tableau V-9 : Paramètres cinétiques d'adsorption du BM et du VM par le Rhassoul

	Pseudo première ordre				Pseudo second ordre		
	q_e (experimental) (mg g^{-1})	K_1 (day^{-1})	q_e (mg.g^{-1})	R^2	K_2 ($\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	q_e (mg.g^{-1})	R^2
Bleu de méthylène	104,19	0,021	3,43	0,71	$16,45.10^{-3}$	104,16	1
Violet de méthylène	159,79	34,19	21,07	0,93	$3,46.10^{-3}$	161,29	1

Le modèle de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du BM et du VM par le Rhassoul est illustré dans la figure V-15. Aussi deux sections linéaires ont été observées synonyme d'un processus d'adsorption contrôlé par deux étapes ; adsorption du soluté sur la surface extérieur du solide et la diffusion intraparticulaire.

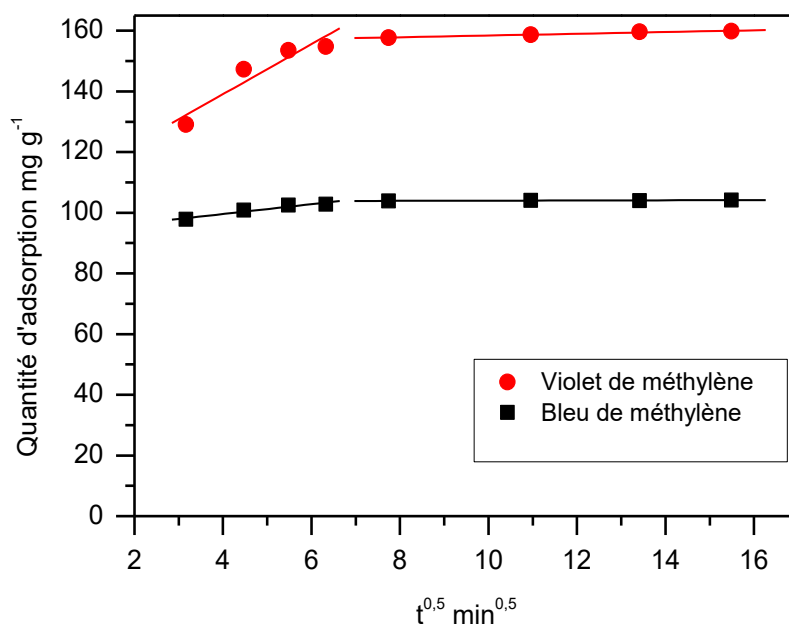


Fig V-15 : Représentation du modèle de diffusion intraparticulaire de l'adsorption du BM et du VM par le Rhassoul

Les paramètres cinétiques de ce modèle sont présentés dans le tableau V-10. Les coefficients de diffusion pour le BM et le VM montrent une considérable diminution avec le temps. Ces résultats sont similaires aux autres données cinétiques obtenues pour les quatre matériaux étudiés précédemment. Le taux de diffusion du VM à la surface du Rhassoul est supérieur à celle de diffusion du BM. Ce qui indique la rapidité du recouvrement du VM sur la surface de ce solide.

Tableau V-10 : Paramètres cinétiques de modèle de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de BM et VM par Rhassoul

Modèle de diffusion intraparticulaire				
	K_3 (mg/g min ^{0,5})	R^2	K'_3 (mg/g min ^{0,5})	R^2
Bleu de méthylène	1,62	0,96	0,032	0,79
Violet de méthylène	8,238	0,94	0,28	0,97

II-6 Discussion

La cinétique d'adsorption de BM et de VM sur les cinq argiles étudiées dans ce travail montre un comportement souvent rencontré pour l'adsorption des colorants cationiques. On observe que l'élimination de ces deux colorants est rapide durant la phase initiale du temps de contact puis elle se stabilise au temps d'équilibre. La pente à l'origine est presque infinie synonyme d'une très bonne affinité adsorbant/adsorbat. Ce comportement est expliqué par le fait que dans la phase initiale d'adsorption, il y'a une présence importante des sites disponibles pour l'adsorption. La majorité de ces sites seront occupés rapidement et le reste deviennent de plus en plus difficilement accessibles à cause de la présence des forces de répulsion entre les molécules adsorbées sur la surface des matériaux et les molécules en solution. L'effet du temps de contact sur l'adsorption du BM et du VM par les argiles a été étudié pour une période de 240 min. Le temps d'équilibre varie entre 30 min et 120 min pour les deux colorants. Ce résultat est cohérent avec les études citées dans la littérature. Hajjaji et al [4] ont étudié l'adsorption du BM par des argiles fibreuses et ils ont rapporté que la majorité du BM est adsorbée après 5 min de contact. Almeida et al [5] avaient montré que le temps d'équilibre d'adsorption du BM par la montmorillonite est atteint après 30 min de la mise en contact. Doğan et al [6] avaient étudié la cinétique et le mécanisme d'adsorption du

BM et du VM par la sépiolite et ils ont mis en évidence que 3 heures de contact sont nécessaires pour atteindre l'équilibre. D'autres études ont évoqué que le temps d'équilibre d'adsorption du BM et du VM sur la perlite étaient rapide, l'équilibre est atteint au bout de 30 min de contacte [7,8]. La réactivité rapide du BM et du VM serait due à la nature physique du processus d'adsorption. L'étude du mécanisme d'adsorption a révélé que le modèle pseudo-second ordre est le modèle le plus fiable pour décrire l'adsorption des ces deux colorants par les argiles. Les valeurs du coefficient de corrélation sont proches de 1 et les quantités d'adsorption calculées par ce modèle sont proches des valeurs expérimentales. Des résultats similaires ont été observés pour l'adsorption du BM par la pyrophyllite et la sépiolite [9,10]. Le modèle de diffusion intraparticulaire est couramment appliqué pour identifier les différentes étapes du processus d'adsorption. Généralement pour que le modèle de diffusion intraparticulaire soit applicable, il faut que la courbe de q_t en fonction de $t^{0,5}$ soit linéaire. Toutefois dans certains cas le tracé de ce modèle peut prendre une forme multilinéaire justifiant que le processus d'adsorption est contrôlé par plusieurs étapes [11,12]. Pour l'adsorption du BM et du VM par les argiles, deux sections linéaires ont été obtenues, ce qui signifie que l'adsorption de ces colorants par les argiles est contrôlée par deux étapes : l'adsorption des colorants sur la surface du solide suivie d'une diffusion intraparticulaire. Les coefficients de diffusion du processus d'adsorption du BM et du VM par les argiles diminuent d'une façon remarquable avec le temps à l'exception de l'argile jaune. Ce comportement peut être expliqué par le fait qu'à l'état initial la grande diffusion des colorants à l'intérieur de la structure des solides provoque une diminution importante du nombre des pores disponibles pour la diffusion ce qui réduit le mouvement des molécules dans ces pores et par la suite la diffusion du soluté [13].

III Effet de pH

Le pH du milieu joue un rôle capital dans le processus d'adsorption. Il impose directement la charge superficielle des solides et celle du soluté. En outre, pour l'application à l'échelle industrielle au traitement des eaux résiduaires, il est important de connaître le pouvoir adsorbant des matériaux au pH imposé par ces eaux. L'influence du pH sur l'adsorption du BM et du VM a été étudiée sous les mêmes conditions expérimentales indiquées précédemment en adoptant une durée d'agitation dictée par l'étude cinétique afin d'atteindre l'équilibre. Cette étude a été réalisée pour un intervalle de pH allant de 3 à 12.

III-1 Effet du pH sur l'adsorption du BM et du VM par l'argile jaune

La figure V-16 représente la variation d'adsorption du BM et du VM par l'argile jaune en fonction du pH. Le rapport solide-liquide utilisé est de 5 g.L^{-1} , la concentration initiale a été fixée à 20 mg.L^{-1} pour le BM et 40 mg.L^{-1} pour le VM. On note que l'adsorption du BM augmente légèrement avec l'augmentation du pH. Tandis que l'adsorption du VM augmente d'une façon considérable avec le pH et elle atteint un maximum à pH égal à 10. Ce comportement est conforme à plusieurs travaux cités dans la littérature. Il a été attribué au changement de la charge superficielle des matériaux en fonction du pH, qui devient de plus en plus négative. Nous soulignons que les quantités retenues pour l'argile jaune restent faible dans tout le domaine du pH en comparaison avec ceux obtenues avec la majorité des matériaux argileux.

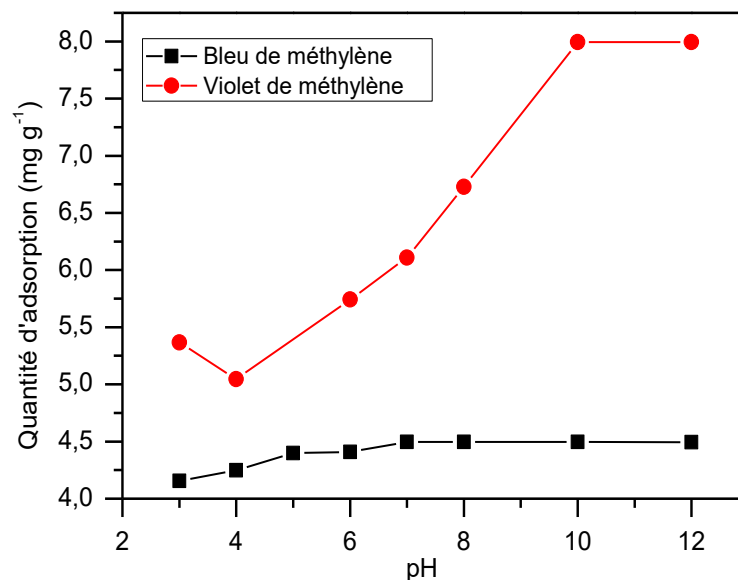


Fig V-16 : Variation de la capacité d'adsorption du BM et du VM par l'argile jaune

La figure V-17 représente la variation de la charge de surface en fonction du pH. Ces mesures ont été faites dans l'eau Miliq pour les valeurs du pH suivantes : 3, 5, 7, 9 et 10. On observe clairement plus le pH augmente, plus la charge superficielle devient négative favorisant ainsi l'attraction entre le soluté de charge positive et la surface.

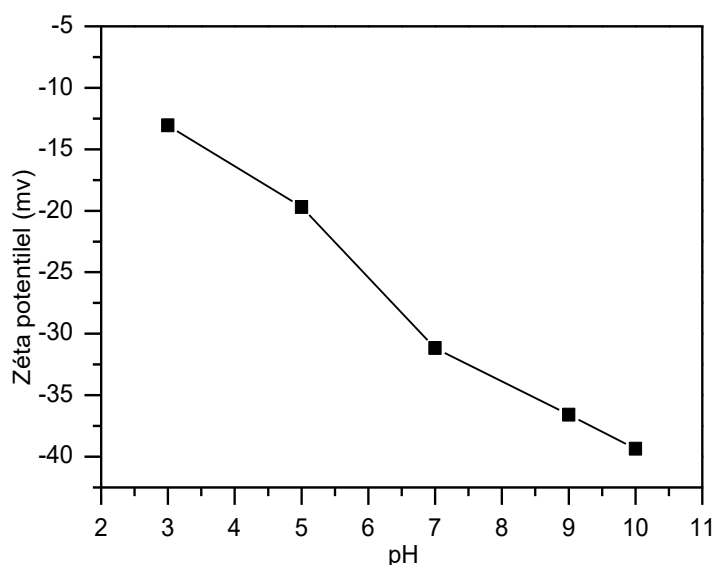


Fig V-17 : Variation du potentiel zeta de l'argile jaune en fonction du pH

III-2 Effet du pH sur l'adsorption du BM et du VM par l'argile rouge

L'étude de l'effet du pH sur l'adsorption du BM et du VM par l'argile rouge a été étudiée en utilisant un rapport solide/liquide de $2,5 \text{ g.L}^{-1}$. La concentration initiale des deux colorants cationiques a été fixée à 40 mg.L^{-1} . La variation de la capacité d'adsorption du BM et du VM par l'argile rouge est représentée sur la figure V-18. Les quantités du BM adsorbées par cette argile augmentent dans l'intervalle du pH 3-7, puis elles deviennent sensiblement constantes. L'évolution de l'élimination du VM présente une stabilité entre pH 3 et 6 puis les quantités adsorbées augmentent pour atteindre une valeur maximale vers pH 12. L'effet du pH sur l'adsorption des colorants est étroitement lié avec l'augmentation des forces d'attraction entre les sites superficielles et les molécules en solution. La figure V-19 représente la variation de la charge de surface de l'argile rouge en fonction du pH. On observe qu'à pH 3, la charge de surface est proche de zéro et elle devient de plus en plus négative avec l'augmentation du pH et se stabilise à partir du pH 9. Ces résultats justifient l'amélioration de la capacité d'adsorption de ces deux colorants cationiques avec l'augmentation du pH et par conséquent la nature électrostatique de l'adsorption.

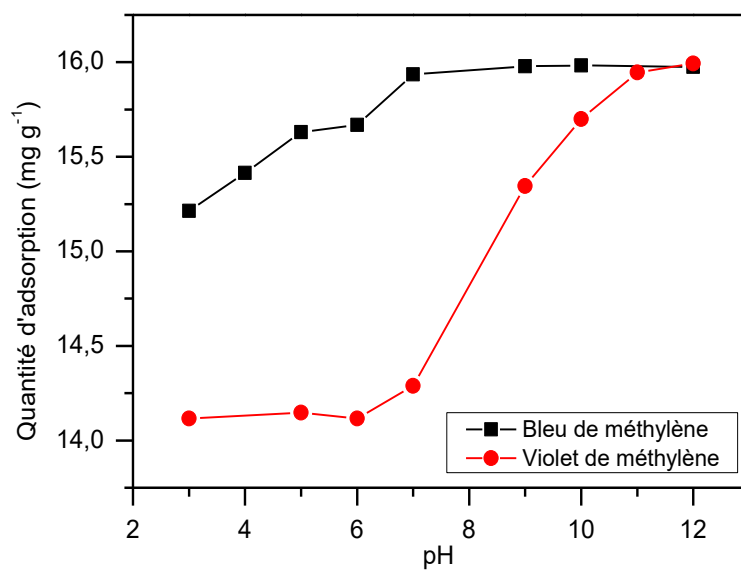


Fig V-18 : Variation de la capacité d'adsorption de l'argile rouge en fonction de pH

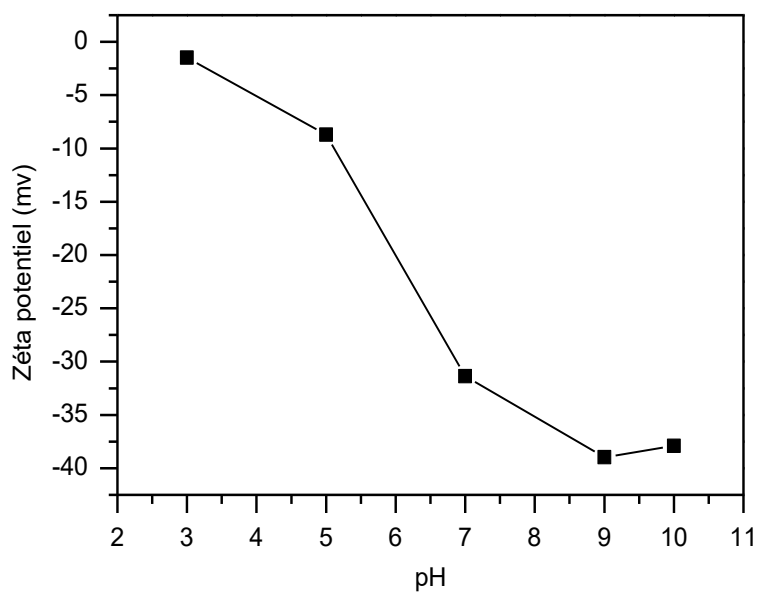


Fig V-19 : variation du potentiel zéta d'argile rouge en fonction du pH

III-3 Effet du pH sur l'adsorption du BM et du VM par l'argile A

L'évolution du pouvoir adsorbant du BM et du VM sur l'argile A a été étudiée en utilisant un rapport solide/liquide de $1,25 \text{ g.L}^{-1}$. La concentration initiale du BM a été fixée à 40 mg.L^{-1} et celle de VM à 50 mg.L^{-1} . La figure V-22 représente la variation de la capacité d'adsorption du BM et du VM par l'argile A. On remarque que ce matériau exhibe aussi le même comportement que celui des autres solides. L'augmentation du pH de la suspension provoque l'augmentation de la capacité d'adsorption de ces colorants. Le maximum de la capacité d'adsorption est atteint à pH 12 aussi bien pour le BM que le VM. L'étude de la variation de la charge de surface en fonction du pH est donnée dans la figure V-23. Un résultat similaire à celui des autres solides a été observé : La charge négative de la surface augmente avec le pH.

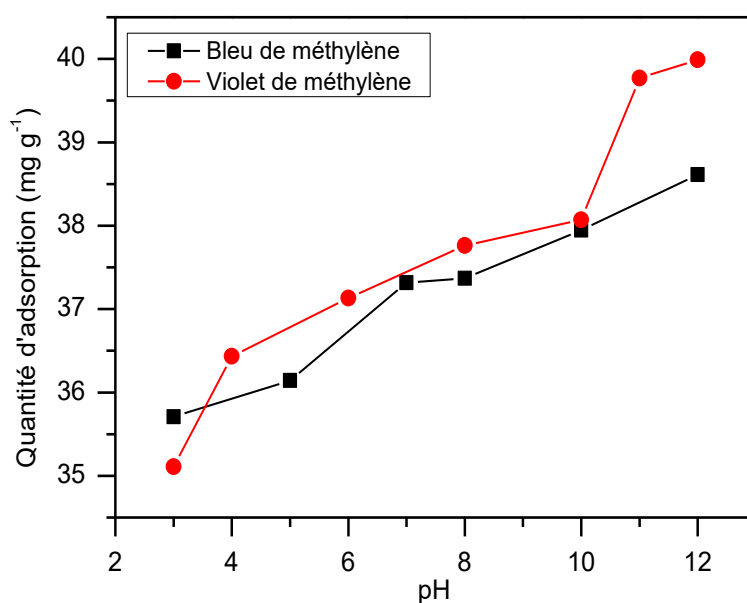


Fig V-22 : Variation de la capacité d'adsorption du BM et du VM par l'argile A

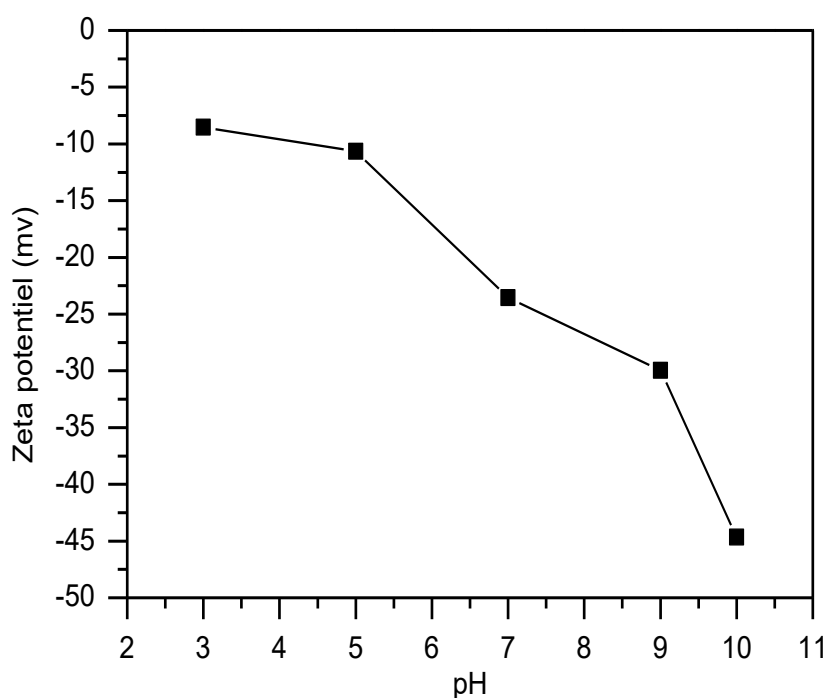


Fig V-23 : Variation du potentiel zêta de l'argile A en fonction de pH

III-4 Effet de pH sur l'adsorption de BM et de VM par l'argile E

Le rapport solide/liquide adopté pour l'argile E est de $1,25 \text{ g.L}^{-1}$. La concentration initiale de ces deux colorants a été fixée à 40 mg.L^{-1} . L'influence du pH de solution sur l'adsorption de BM et de VM est présentée sur la figure V-20. Un comportement similaire est observé donc pour les deux colorants. L'augmentation du pH conduit à l'augmentation de la capacité d'adsorption de BM et VM par l'argile E. Les quantités retenues sont nettement plus importantes que les deux autres argiles étudiées ci-dessous.

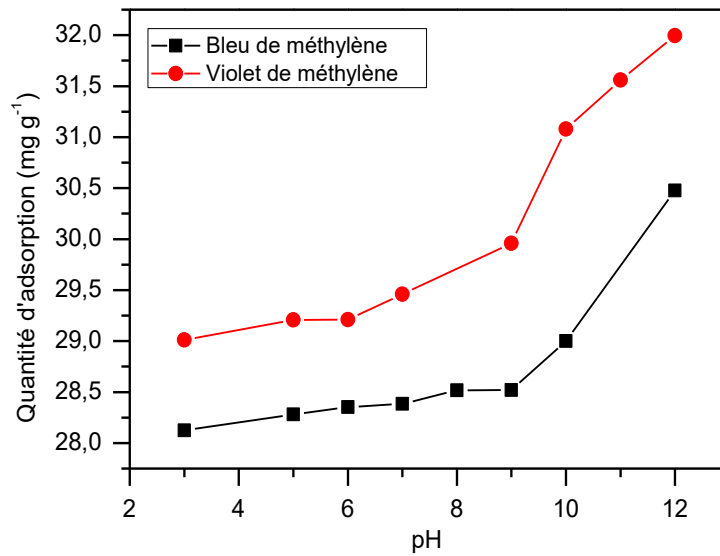


Fig V-20 : Effet du pH sur l'adsorption du BM et du VM sur l'argile E

La variation du potentiel zêta de la surface de l'argile E en fonction du pH est présentée sur la figure V-21. Un comportement similaire à celui des autres solides a été observé. La charge négative initiale portée à la surface de l'argile à pH 3 devient de plus en plus négative avec l'augmentation du pH améliorant ainsi la rétention des colorants cationiques à pH élevé.

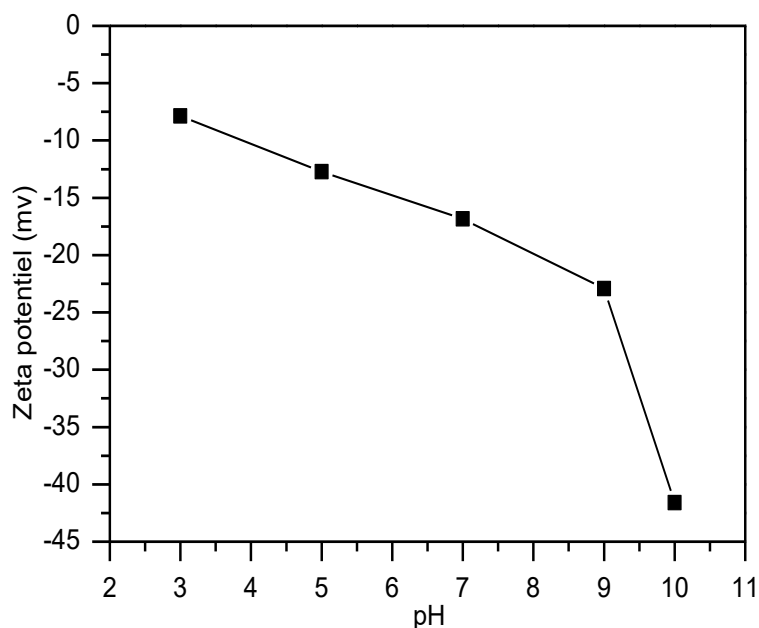


Fig V-21 : Variation du potentiel zêta d'argile E en fonction de pH

III-5 Effet de pH sur l'adsorption du BM et du VM par le Rhassoul

L'influence du pH sur l'adsorption du BM et du VM par le Rhassoul est présentée sur la figure V-24. On observe une augmentation progressive de la quantité adsorbée des deux colorants avec l'augmentation du pH. Cette augmentation n'est pas aussi importante que celle observée avec les autres matériaux étudiés. Afin de corrélérer cette évolution à l'état de charge de la surface, nous avons suivi l'évolution du potentiel zêta du Rhassoul en fonction de ce paramètre. Le résultat obtenu est illustré dans la figure V-25. Il révèle un comportement similaire à celui généralement observé pour les argiles. Nous avons aussi une diminution du potentiel zêta qui reste négative dans tout le domaine du pH exploré. Cette diminution de la charge superficielle est moins accentuée que les autres argiles étudiées ci-dessus. Ce qui est corrélé à l'allure de la variation des quantités adsorbées en fonction du pH. Les conditions basiques du milieu améliorent donc sensiblement le pouvoir adsorbant du Rhassoul.

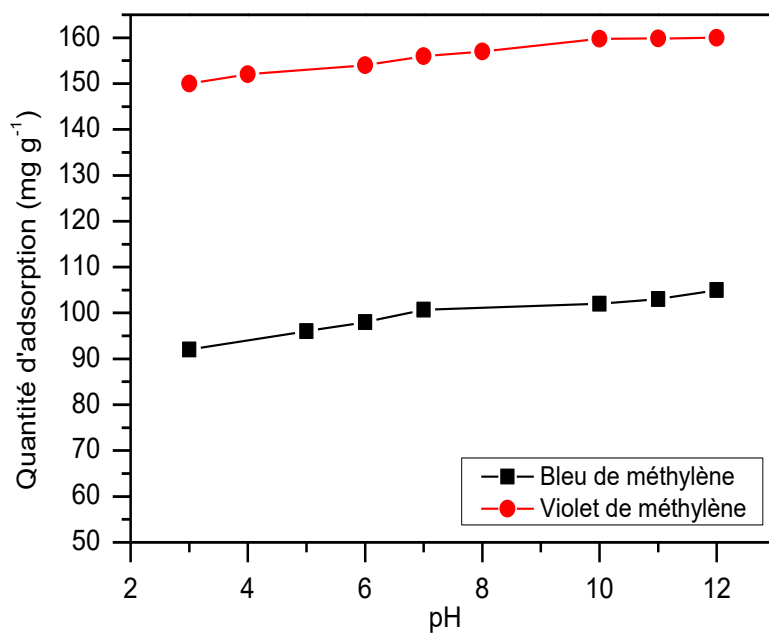


Fig V-24 : Variation de la capacité d'adsorption de BM et VM par Rhassoul

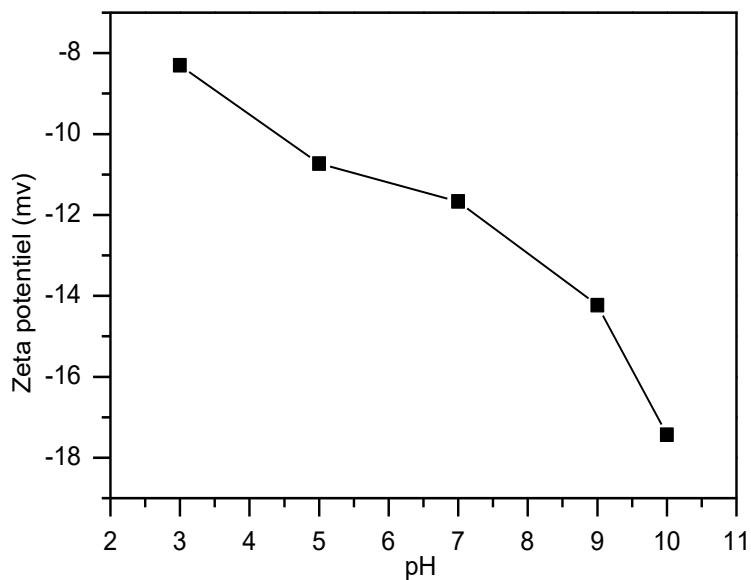


Fig V-25 : Variation du potentiel zêta de Rhassoul en fonction du pH

III-6 Discussion

La mesure du potentiel zêta des cinq solides étudiés dans le cadre de ce travail montre un comportement similaire pour tous les échantillons. La charge superficielle négative des argiles devient de plus en plus importante avec l'augmentation du pH. Ce résultat est en bon accord avec d'autres travaux cités dans la littérature [14,15]. Le changement de la charge superficielle est le principal facteur qui contrôle l'adsorption du BM et du VM, puisqu'on remarque que pour les cinq matériaux une amélioration nette de la capacité d'adsorption des colorants avec l'augmentation du pH. A pH basique, la déprotonation des groupements hydroxydes de la surface basale des minéraux argileux particulièrement les groupements silanols et aluminols créent des sites négatifs favorisant ainsi l'attraction des colorants cationiques. A pH acide une réduction de la capacité d'adsorption des colorants a été mise en évidence en accord avec l'enrichissement du milieu par des ions H^+ qui entrent en compétition avec les molécules cationiques du BM et du VM [5,16]. Des résultats similaires ont été observés pour l'adsorption de VM sur la perlite [7] et l'adsorption de BM sur le composite Fe_3O_4 /montmorillonite[17]. Dans la littérature, on trouve aussi d'autres connotations à propos de l'influence du pH sur la rétention des cations organiques. Narine et Guy [18] avaient rapporté que la capacité d'adsorption des cations organiques par la bentonite est indépendante du pH dans l'intervalle 4,5 à 8,5. Bilgiç [19] avaient observé que le pH n'a pas une influence significative sur l'adsorption du BM par la bentonite et par la sépiolite. Al-Futaisi et al [20] avaient précisé qu'à pH inférieur à 9, il n'y a pas d'influence significative sur l'adsorption du BM et du VM par la palygorskite, mais à pH supérieur à 9, une augmentation de la capacité d'adsorption du BM et du VM a été mise en évidence. Ce comportement a été expliqué par la structure fibreuse de la palygorskite. A pH élevé, une présence importante de la charge négative sur la surface provoque une répulsion des fibres de ce minéral, ce qui facilite alors le mouvement des particules et par conséquent l'augmentation de la surface spécifique. Il est donc clair que l'effet du pH sur les phénomènes d'adsorption est étroitement lié à la particularité de chaque échantillon naturel, des argiles de la même famille peuvent avoir un comportement différent vis-à-vis de la rétention des polluants organiques cationiques. Outre la CEC et la surface spécifique, la granulométrie et la texture ainsi que la teneur en minéraux associés affectent le pouvoir adsorbant des matériaux argileux.

IV Effet de la température

L'adsorption est un processus qui peut être exothermique ou endothermique. A cet effet, nous avons suivie l'impact de la température sur l'adsorption du BM et du VM sur les argiles. Nous avons adopté le même protocole expérimental sans ajustement du pH. L'agitation des suspensions a été faite à l'aide d'un incubateur thermostat pendant 60 min pour les températures suivantes : 20, 25, 30 et 35°C. La figure V-26 représente la variation de la quantité maximale adsorbée du BM et du VM par l'argile jaune, l'argile rouge et l'argile E. Selon cette figure, le BM et le VM exhibent un comportement différent. On observe que la quantité adsorbée du BM augmente légèrement avec la température ce qui reflète la nature endothermique de l'adsorption. Par contre pour le VM elle diminue légèrement avec l'augmentation de température en accord avec un processus exothermique.

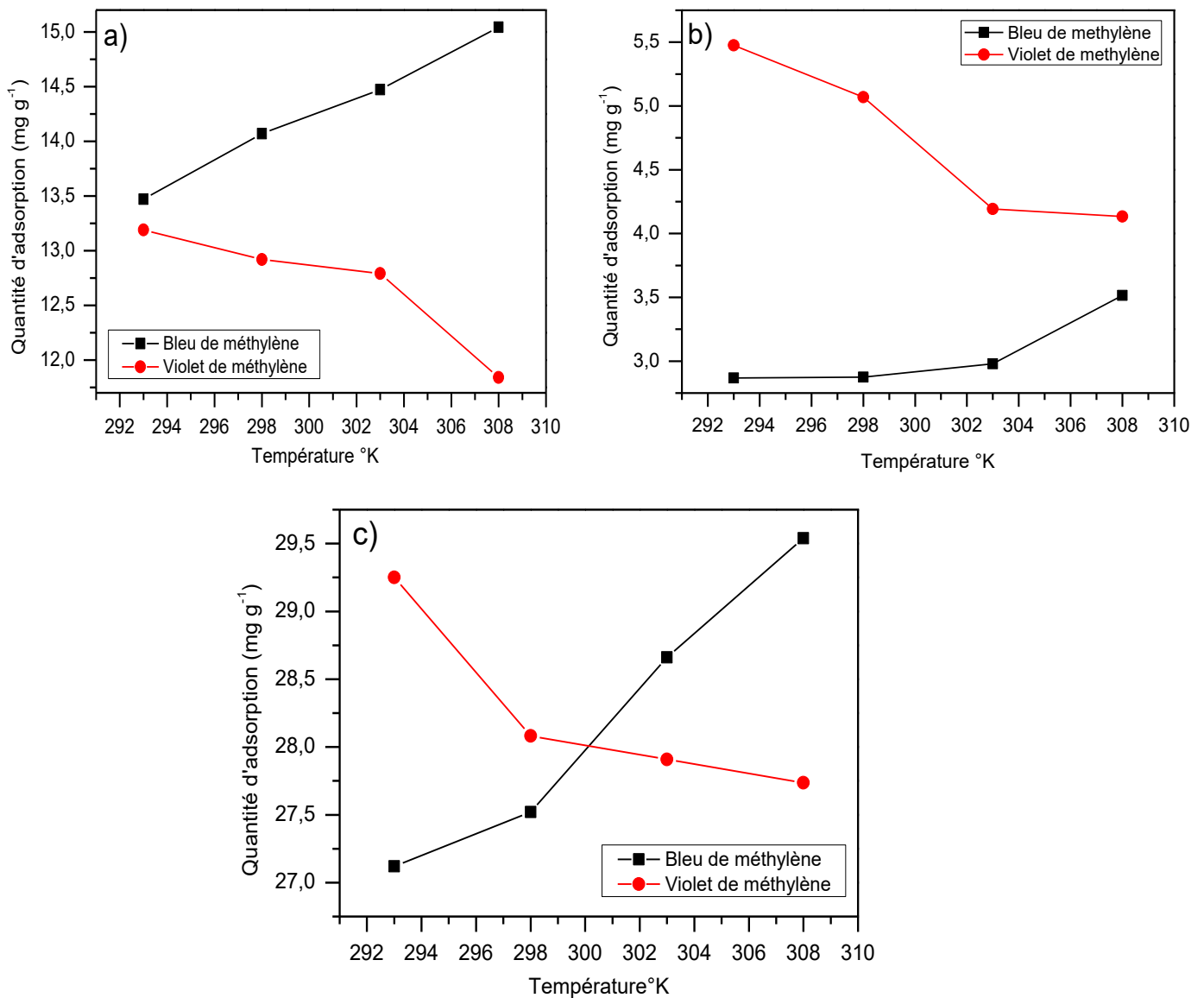


Fig V-26 : Variation de la quantité d'adsorption du BM et du VM en fonction de la température pour l'argile rouge (a), argile jaune (b) et argile E (c).

La figure V-27 représente la variation de la capacité d'adsorption du BM et du VM par le Rhassoul et l'argile A. On observe que la température a un effet positif sur l'adsorption des deux colorants. Une augmentation de température améliore la capacité d'adsorption des colorants par l'argile A et le Rhassoul ce qui indique une nature endothermique d'adsorption. L'effet de la température sur l'adsorption des colorants cationiques a été étudié dans des nombreux travaux dont la plupart ont noté une influence positive de la température sur la capacité d'adsorption des aluminosilicates [6,21]. Puisque l'augmentation de la température facilite la diffusion des molécules adsorbées vers les pores internes des particules adsorbantes

en diminuant la viscosité de la solution. L'effet le plus marqué de la température a été observé pour l'adsorption du BM et du VM par le Rhassoul. La capacité d'adsorption du BM a été améliorée de 83,23 à 95,98 mg g⁻¹ et du VM de 134,53 à 144,82 mg g⁻¹. Ce changement important de la capacité d'adsorption est dû à la composition minéralogique de cette argile riche en stevensite qui est un minéral argileux expansible sous l'effet de température. Il en résulte une meilleure incorporation des molécules organiques dans son espace interfoliaire [5,22]

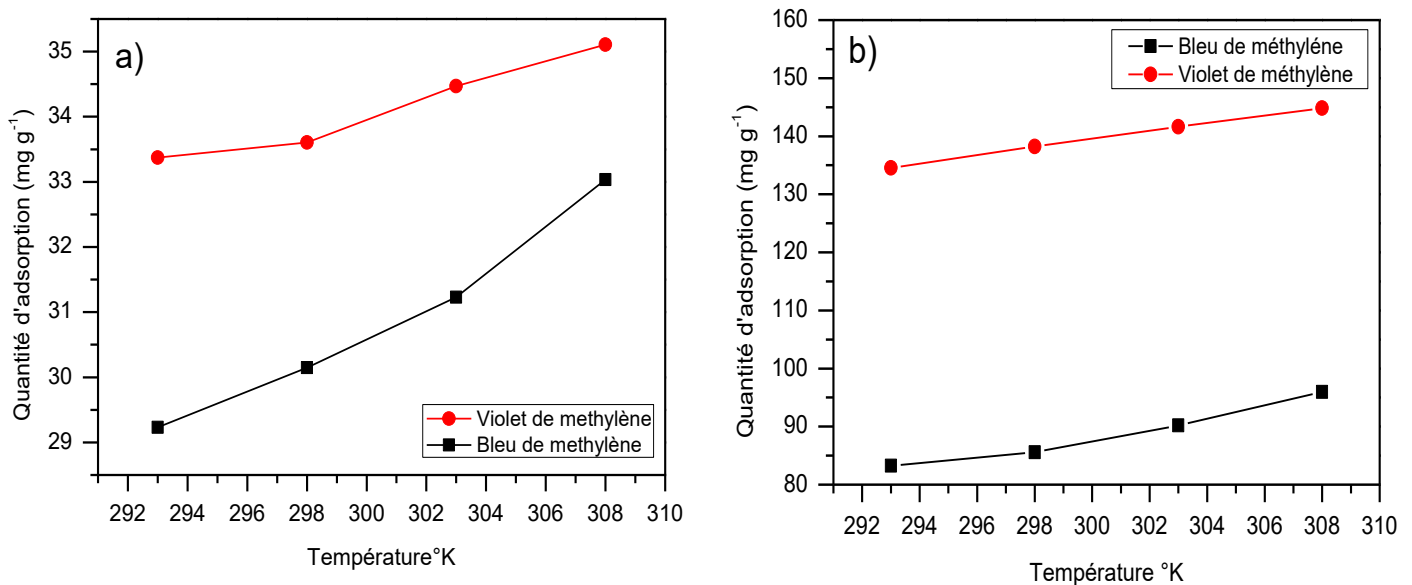


Fig V-27 : Variation de la quantité d'adsorption du BM et du VM en fonction de la température : Argile A (a), Rhassoul (b)

IV-1 Paramètres thermodynamiques

La détermination des paramètres thermodynamiques est très importante pour mieux comprendre l'effet de la température sur l'adsorption. Elle permet aussi en principe de prédire la force des liaisons entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ces paramètres peuvent être calculés par l'association de l'équation thermodynamique $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S$ et l'équation de Van't Hoff pour aboutir à l'équation d'Eyring

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

$$K_d = Q_e/C_e$$

ΔG° : Représente l'énergie libre de Gibbs. Une valeur négative de ΔG° signifie que la réaction est thermodynamiquement possible.

ΔH° : Représente l'enthalpie standard qui exprime l'énergie d'interaction entre les molécules et la surface absorbante. Une valeur négative de ΔH° implique que le processus d'adsorption est exothermique, si ΔH° est positive, le processus d'adsorption sera endothermique.

T : La température de la réaction.

ΔS : Représente l'entropie. C'est une grandeur qui mesure le désordre dans l'interface solide-liquide et exprime l'affinité du soluté envers l'adsorbant.

K_d : coefficient de distribution de la sorption.

Le tracé de la courbe $\ln K_d$ en fonction de $(1/T)$ permet de déterminer ΔH (pente de la droite) et ΔS (ordonnée à l'origine). La figure V-28 représente la courbe $\ln K_d = f(1/T)$ pour l'adsorption du BM par les argiles. Les paramètres thermodynamiques de ce processus sont représentés sur le tableau V-11. Les valeurs de l'enthalpie standard de l'adsorption du BM pour toutes les argiles sont positives ce qui confirme que le processus d'adsorption est endothermique. Il est admis que les énergies de liaison d'une adsorption physique sont en générale inférieures à 80 kJ mol^{-1} , alors que les énergies d'une liaison chimique sont de l'ordre de 80 à 420 kJ mol^{-1} . Dans notre cas les valeurs de l'enthalpie sont comprises entre 21 et 46 kJ mol^{-1} , ce qui signifie que l'adsorption du BM par les argiles est de nature physique. Les valeurs de l'entropie ΔS sont positives synonyme d'une bonne affinité du BM vis-à-vis des argiles. Les valeurs de l'enthalpie libre ΔG sont négatives pour tous les solides sauf l'argile jaune. Une valeur de l'enthalpie libre négative signifie que le processus d'adsorption est spontané. Alors qu'une valeur positive de ΔG implique que le processus d'adsorption est moins favorisé et que les molécules de BM sont difficilement adsorbées. La faible surface spécifique de l'argile jaune peut être derrière la difficulté de la rétention de ce colorant. On remarque aussi un accroissement de la valeur absolue de l'enthalpie libre avec la température ce qui indique que l'augmentation de la température favorise l'adsorption. D'autres travaux ont aussi révélé que l'adsorption des colorants cationiques sur des argiles est spontanée et endothermique [5,23].

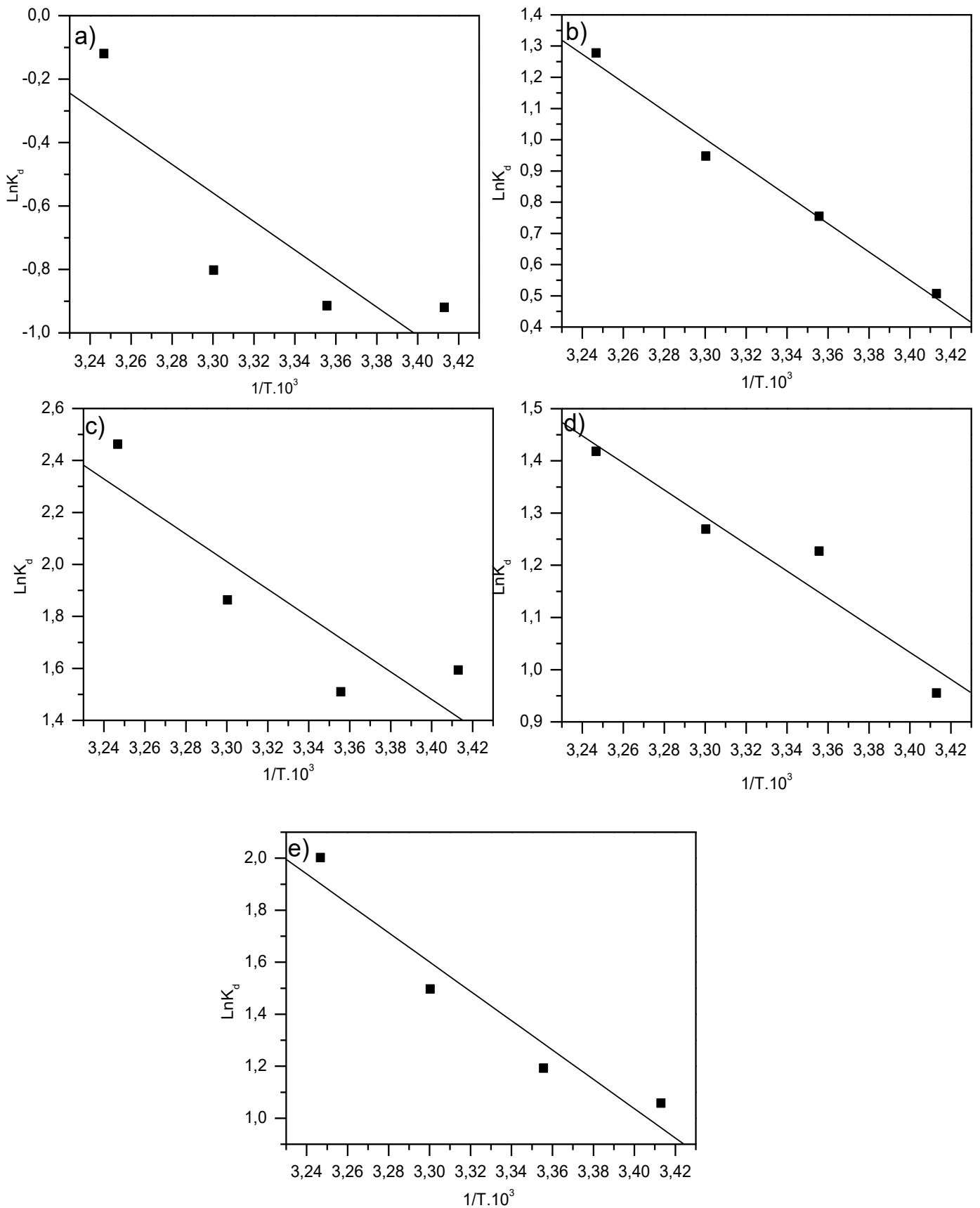


Fig V-28 : Représentation de la variation du $\text{Ln}(K_d)$ en fonction de $(1/T)$ pour le BM : argile jaune (a), argile rouge (b), argile A (c), argile E(d) et Rhassoul (e).

Tableau V-11 : Paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption du BM par les argiles

	ΔG° (KJ/mol)				ΔH (KJ mol ⁻¹)	ΔS J mol ⁻¹	R^2
	293°K	298°K	303°K	308°K			
Argile jaune	2,58	1,99	1,402	0,809	37,36	118,65	0,83
Argile rouge	-1,19	-1,85	-2,25	-3,18	37,58	132,35	0,99
Argile A	-3,44	-4,25	-5,06	-5,87	44,06	162,14	0,88
Argile E	-2,43	-2,84	-3,25	-3,66	21,54	81,84	0,95
Rhassoul	-2,35	-3,19	-4,03	-4,87	46,87	168,01	0,96

La courbe de $\ln K_d = f(1/T)$ pour le VM est présenté sur la figure V-29. Les différents paramètres thermodynamiques issus de cette évolution sont présentés dans le tableau V-12.

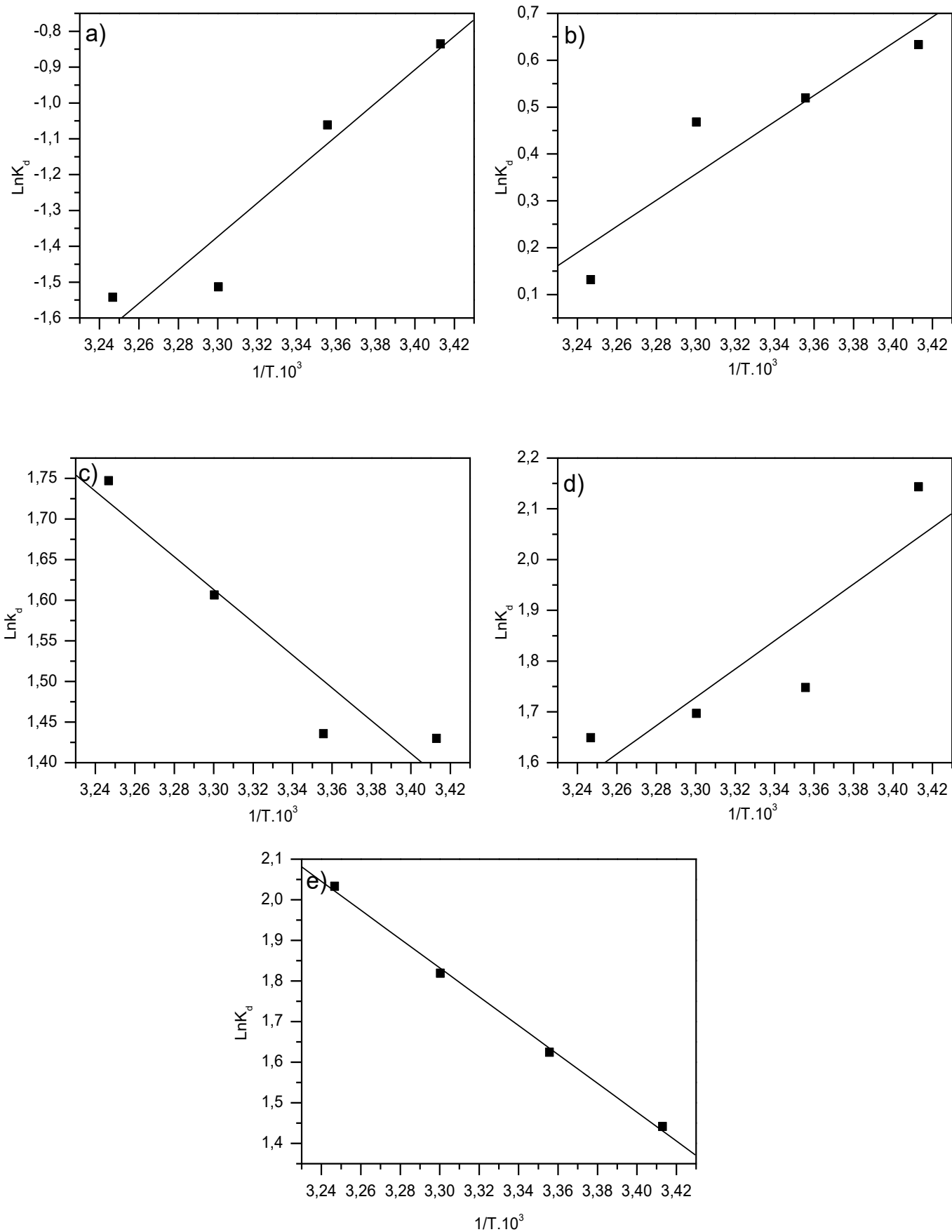


Fig V-29 : Représentation de $\text{Ln}(K_d)$ en fonction de $(1/T)$ pour le VM : l'argile jaune (a), argile rouge (b), argile A (c), argile E(d) et Rhassoul (e).

Tableau V-12 : Paramètres thermodynamiques de processus d'adsorption de VM par les argiles

	ΔG° (KJ/mol)				ΔH (KJ mol ⁻¹)	ΔS J mol ⁻¹	R^2
	293°K	298°K	303°K	308°K			
Argile jaune	2,06	2,75	3,45	4,14	-38,69	-139,10	0,95
Argile rouge	-1,63	-1,26	-0,89	-0,53	-23,22	-73,66	0,92
Argile A	-3,37	-3,71	-4,06	-4,40	16,76	68,74	0,94
Argile E	-4,97	-4,66	-4,35	-4,04	-23,06	-61,73	0,88
Rhassoul	-3,48	-4,04	-4,61	-5,17	29,53	112,67	0,99

On observe que les valeurs de l'enthalpie standard ΔH° de l'argile jaune, l'argile rouge et l'argile E sont négatives ce qui confirme que le processus d'adsorption du VM par ces trois argiles est exothermique. Alors que les valeurs d'enthalpie standard ΔH° pour l'argile A et le Rhassoul sont positives. Le processus pour ces deux argiles est donc endothermique. Une valeur négative de l'entropie ΔS a été trouvée pour l'argile jaune, l'argile rouge, et l'argile E. Ce qui signifie que les molécules du VM sont plus organisées à l'interface solide/liquide que dans la phase liquide pour ces systèmes[24,25]. Pour l'argile A et le Rhassoul, l'entropie est positive. Les valeurs de l'enthalpie libre ΔG° sont négatives pour tous les solides sauf l'argile jaune. Cela nous permet de conclure que le processus d'adsorption du VM est spontané pour tous les solides sauf pour l'argile jaune. On remarque aussi que les valeurs de ΔG° augmentent légèrement avec la température pour l'argile rouge et l'argile E ce qui reflète l'effet négatif de la température sur l'adsorption du VM. Pour le Rhassoul et l'argile A, le phénomène inverse est observé ce qui reflète l'effet positif de la température sur l'adsorption du VM par ces deux solides. Les résultats trouvés dans ce travail sont en accord avec d'autres travaux antérieurs qui ont montré que l'adsorption du violet de méthylène par des argiles peut être de nature exothermique[26] ou endothermique [3]

V Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est un outil simple mais il joue un rôle très important pour la compréhension des mécanismes d'adsorption et pour accéder au meilleur adsorbant dans le but d'une application à grand échelle. Ces isothermes fournissent des informations sur

l'affinité adsorbant/adsorbat et une idée sur l'énergie des liaisons entre l'adsorbat et l'adsorbant. L'adsorption du BM et du VM par les argiles a été étudiée en fonction de la concentration initiale des deux colorants. Les résultats obtenus ont été modélisés en utilisant les deux modèles empiriques de Freundlich et de Langmuir. La figure V-30 montre que L'adsorption du BM par le Rhassoul, l'argile rouge, l'argile E, l'argile A et l'argile jaune peut être décrite par le modèle de Langmuir.

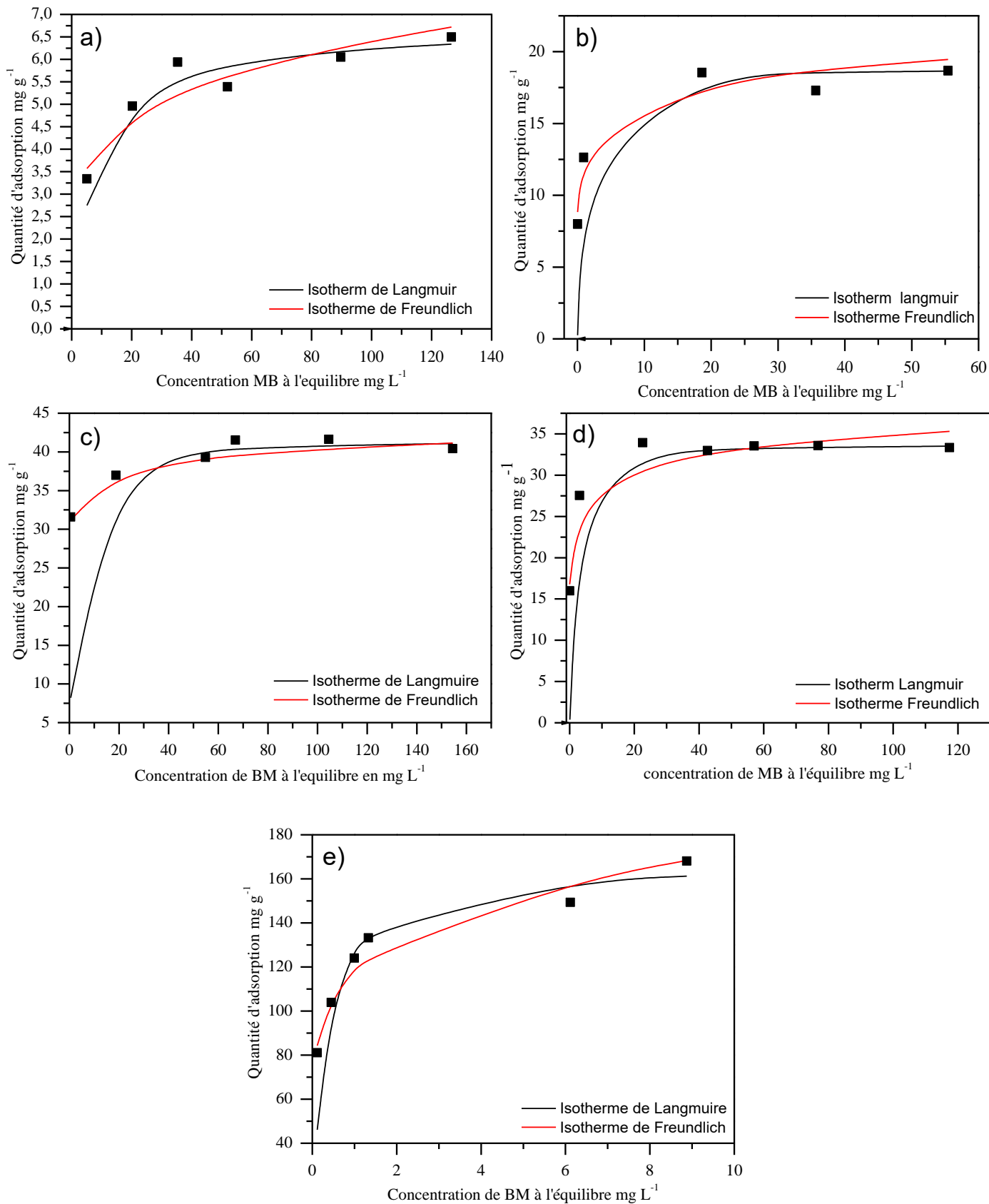


Fig V-30 : Isothermes d'adsorption du BM par les argiles : Argile jaune (a), argile rouge (b), argile A(c), argile E(d) et Rhassoul (e)

Le tableau V-13 représente les différents paramètres calculés à partir de ces deux modèles. On observe que le Rhassoul présente la plus grande capacité d'adsorption du BM (166 mg g⁻¹) suivi par l'argile A (41,66 mg g⁻¹), l'argile E (33,78 mg g⁻¹), l'argile rouge (18,69 mg g⁻¹) et l'argile jaune (6,706 mg g⁻¹).

Tableau V-13 : Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour le BM

Adsorbants	Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
	Kl	Q max (mg g ⁻¹)	R ²	Kf	1/n	R2
Rhassoul	3,33	166,66	0,99	118,95	0,159	0,96
Argile A	0,468	41,66	0,99	32,37	0,048	0,72
Argile E	1,053	33,78	0,99	24,13	0,0799	0,91
Argile rouge	2,25	18,69	0,99	13,52	0,0918	0,92
Argile jaune	0,136	6,706	0,99	2,592	0,196	0,89

La capacité ultime d'adsorption du BM est tributaire de la nature des argiles. Elle est très importante pour le Rhassoul alors qu'elle est faible dans le cas de l'argile jaune. Le grand pouvoir adsorbant du Rhassoul est logiquement lié à la propriété de gonflement, à la surface spécifique importante et une capacité d'échange cationique élevée. Ces propriétés lui confèrent la capacité de retenir les colorants cationiques. Dans la littérature on trouve plusieurs études qui ont montré l'efficacité des argiles de famille des smectites comme la bentonite et la montmorillonite pour l'élimination de BM [23, 25].

Les isothermes d'adsorption du VM par les argiles sont présentées dans la figure V-31. On observe que le modèle de Langmuir semble être le mieux adapté à décrire l'adsorption du VM par toutes les argiles étudiées.

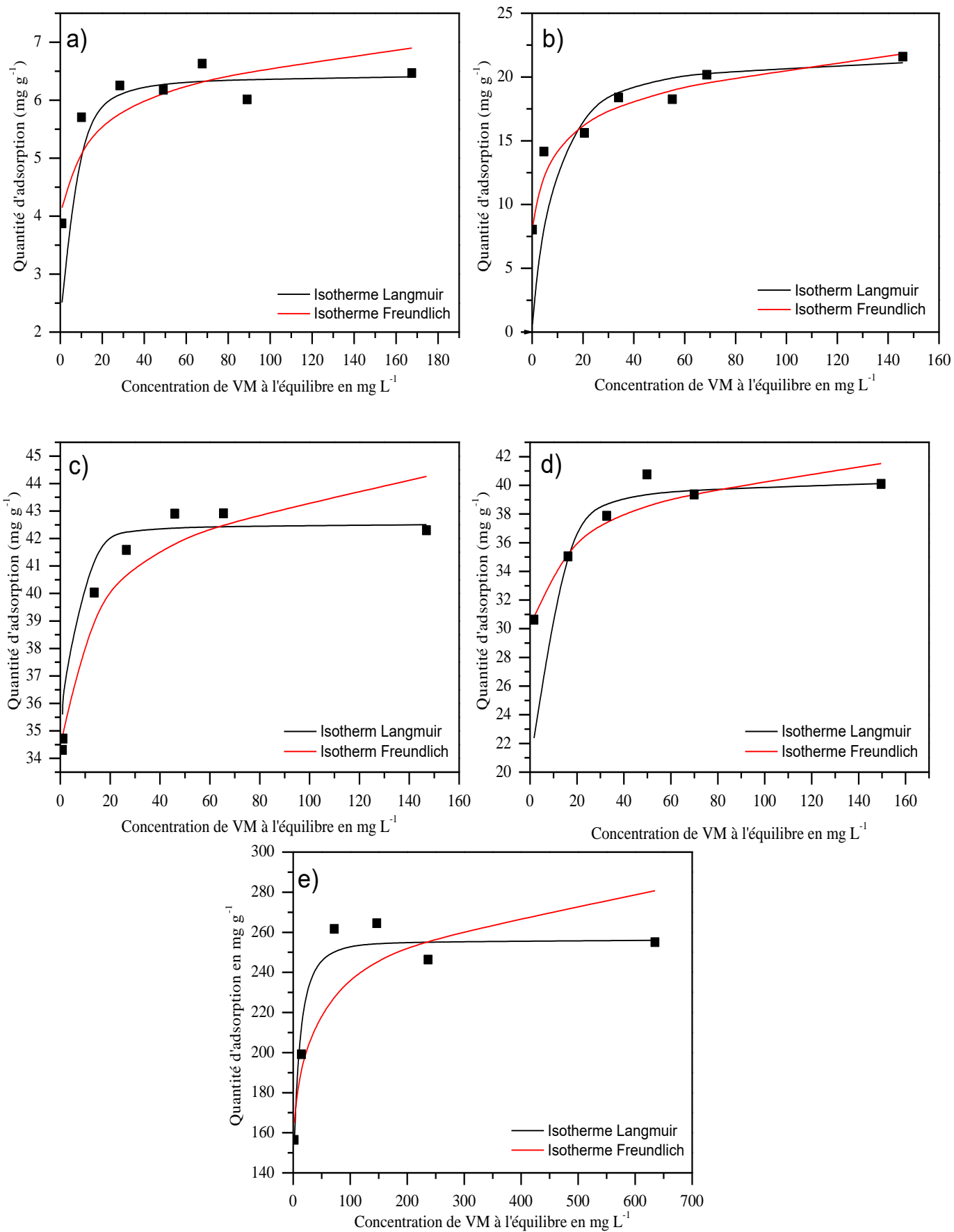


Fig V-31 : Isothermes d'adsorption du VM par les argiles : Argile jaune (a), argile rouge (b), argile A (c), argile E (d), Rhassoul (e)

Les paramètres calculés au moyen des modèles de Langmuir et Freundlich pour le VM sont présentés dans le tableau V-14. D'après ces résultats, le Rhassoul est l'argile la plus efficace pour éliminer le VM avec une capacité d'adsorption de 252,41 mg g⁻¹ suivi par l'argile A (42,553 mg g⁻¹), argile E (40,485 mg g⁻¹), argile rouge (21,88 mg g⁻¹) et argile jaune (6,455 mg g⁻¹).

Tableau V-14 : Paramètres de Langmuir et Freundlich pour le VM

Adsorbants	Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
	Kl	Q max (mg g ⁻¹)	R ²	Kf	1/n	R2
Rhassoul	0,906	256,41	0,99	157,47	0,089	0,84
Argile A	5,595	42,55	0,99	34,83	0,048	0,61
Argile E	0,726	40,485	0,99	29,74	0,066	0,91
Argile rouge	0,191	21,88	0,99	10,70	0,14	0,98
Argile jaune	0,737	6,455	0,99	4,207	0,099	0,85

L'adsorption du VM par les cinq solides révèle un comportement similaire à celui de l'adsorption du BM avec un même ordre de classement de la capacité ultime d'adsorption. Toutefois, une légère augmentation de la quantité adsorbée pour les argiles A, E et rouge. Pour l'argile jaune les quantités adsorbées pour les deux colorants sont faibles et voisines. Par contre, l'adsorption du VM est beaucoup plus importante sur le Rhassoul que celle du BM. Des interactions spécifiques entre les molécules adsorbées et ceux en solution peuvent améliorer les phénomènes d'adsorption jusqu'à atteindre dans quelques cas des valeurs supérieures à la CEC.

V-1 Discussion

L'adsorption du BM et du VM sur les argiles présente un comportement similaire. Le modèle de Langmuir a donné une bonne corrélation pour l'adsorption des deux colorants ce qui signifie que les sites d'adsorption présent à la surface sont énergétiquement homogènes et que l'adsorption se fait en monocouche. La plupart des études antérieures ont montré que l'adsorption du BM par des phyllosilicates peut être décrite par le modèle de Langmuir

[2,27]. En ce qui concerne le VM, contrairement à notre étude, des études avaient trouvé une corrélation avec les deux modèles, celui de Langmuir et celui de Freundlich [3,28]. La comparaison de la capacité d'adsorption des colorants par les argiles montre que les solides possédant une grande surface spécifique ont une capacité d'adsorption plus élevée. En outre, on observe que la capacité d'adsorption des deux colorants est inférieure à la capacité d'échange cationique des argiles (Tableau V-15). Le processus d'adsorption est contrôlé en général par des échanges ioniques, par des interactions électrostatiques et par des liaisons hydrogène. Le processus d'échange cationique peut être considéré comme l'un des principaux mécanismes d'adsorption du BM par les argiles. De nombreuses études ont montré la validité de l'adsorption du BM pour la détermination de la CEC et la surface spécifique des minéraux argileux [29,30]. Toutefois, on trouve d'autres études qui ont mis en évidence une divergence extensive entre la capacité d'échange cationique et la capacité d'adsorption des colorants. Ruiz-Hitzky et Serratos [31] ont rapporté que la quantité d'adsorption du BM par la sépiolite est quatre fois supérieure que sa capacité d'échange cationique. Cela a été lié à la morphologie et la texture de cette famille d'argile qui est répertoriée dans la famille des argiles fibreuses caractérisée par une faible CEC. D'autres études ont révélé que la capacité d'adsorption du BM par la bentonite dépasse aussi sa CEC [32]. La nature de cation échangeable joue un rôle très important dans la distribution du BM sur les argiles. Rausell-Colom et Serratos [33] avaient rapporté que le substitution de Na^+ par des cations monovalents comme NH_4^+ , K^+ , Cs^+ qui possèdent un pouvoir d'hydratation faible réduit l'espace interfoliaire des argiles. Par contre la saturation des argiles par des cations divalents comme Mg^{2+} et Ca^{2+} élargit l'espace interfoliaire en formant trois couches hydratantes [34]. Yukselen et Kaya [30] avaient rapporté que l'adsorption du BM est totale sur des argiles ayant Li^+ ou Na^+ comme cation échangeable. Ce comportement est lié au grand pouvoir d'hydratation de ces deux ions qui ont une énergie d'hydratation élevé de 510 kJ.mol^{-1} pour Li^+ et -409 kJ.mol^{-1} pour Na^+ [35]. Les propriétés physico-chimique du BM est un paramètre clé qui influence son adsorption. Ce colorant a tendance à former des agrégats sur la surface des argiles voir une dimerisation à la surface. A faible concentration la forme monomère prédomine, alors que les formes dimère et trimère prédominent à forte concentration [2]. La présence de ces agrégats est responsable de l'effet métachromatique de ce colorant indiquant que l'adsorption du BM sur les argiles n'est pas contrôlée que par les interactions électrostatiques entre le colorant et les sites négatives de la surface mais aussi par l'interaction intermoléculaire. La présence de quelques impuretés dans les matériaux naturels

peut très bien catalyser la formation de ces différentes formes du BM et peut ainsi altérer le suivie et la quantification corrects du phénomène d'adsorption.

Tableau V-15 : Quantité d'adsorption du BM et du VM en meq/100g

Argile	Q max de BM (meq/100g)	Q max de VM (meq/100g)	CEC des argiles (meq/ 100g)
Rhassoul	52,08	62,84	83
Argile A	13,01	10,42	21
Argile E	10,55	9,92	16
Argile rouge	5,84	5,36	35
Argile jaune	2,09	1,58	15

Par ailleurs, on observe que la capacité d'adsorption du VM par les argiles est légèrement supérieure à celle du BM (figure V-32). Cette observation peut être due à la grande affinité de la structure chimique du VM envers les sites négatifs ou à la tendance du BM à former des agrégats à forte concentration ce qui aboutit à une réduction de sa rétention par les adsorbants [36].

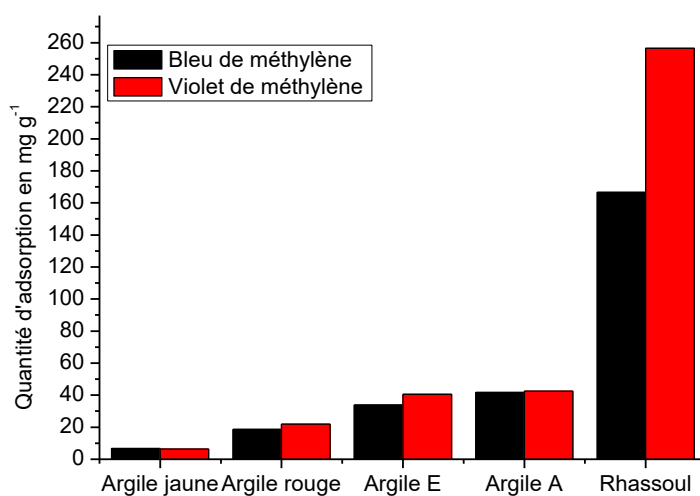


Fig V-32 : Quantité d'adsorption du BM et du VM par les argile

VI Conclusion

L'étude de l'adsorption des colorants cationiques par les argiles a été menée en fonction de plusieurs paramètres afin de déterminer les conditions optimales d'adsorption de ces molécules organiques et de sélectionner le meilleur adsorbant pour ce type de colorant. C'est une approche qui vise la valorisation d'une ressource minérale disponible et économiquement rentable. Une cinétique rapide d'adsorption du BM et du VM par les argiles a été observée. Le modèle cinétique du pseudo-second ordre s'est révélé le plus adapté pour la modélisation de la cinétique de la mise en équilibre des deux colorants avec les cinq argiles étudiées. Le pH affecte la capacité d'adsorption des deux colorants. En effet, une augmentation du pH favorise leur adsorption. Cet effet est dû à la diminution de la charge superficielle confirmée par le suivi de l'évolution du potentiel zêta des particules argileuses. A pH acide, la charge de surface devient moins négative ce qui réduit la rétention des colorants. A pH basique, la charge superficielle devient plus négative ce qui conduit à l'augmentation de la capacité d'adsorption. Cette dernière est aussi favorisée par une augmentation de température dans le cas de l'adsorption du BM, et ceci pour les cinq argiles. Le processus d'adsorption est donc de nature endothermique. Dans le cas du VM, nous avons rencontré les deux processus thermiques. Un effet positif de la température a été observé pour l'adsorption du VM par l'argile A et le Rhassoul. Par contre, pour l'adsorption du VM par l'argile jaune, l'argile rouge et l'argile E, l'accroissement de la température diminue la capacité d'adsorption indiquant que le processus d'adsorption du VM par ces argiles est de nature exothermique. Le modèle de Langmuir a donné une bonne corrélation pour l'adsorption du BM et du VM. La capacité maximale d'adsorption déterminée par ce modèle nous a permis de classer l'efficacité des argiles à adsorber ces colorants selon l'ordre décroissant suivant :

Rhassoul > Argile A > Argile E > Argile rouge > Argile jaune.

Le mécanisme d'adsorption du VM et du BM est principalement lié à la surface spécifique, la capacité d'échange ionique et les interactions électrostatiques. La texture, la granulométrie et la composition des échantillons naturels jouent aussi un rôle important dans les processus d'adsorption.

References

- 1 Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, Ahmad A: Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of hazardous materials* 2010;177:70-80.
- 2 Li Z, Chang P-H, Jiang W-T, Jean J-S, Hong H: Mechanism of methylene blue removal from water by swelling clays. *Chemical Engineering Journal* 2011;168:1193-1200.
- 3 Ellass K, Laachach A, Alaoui A, Azzi M: Removal of methyl violet from aqueous solution using a stevensite-rich clay from morocco. *Applied Clay Science* 2011;54:90-96.
- 4 Hajjaji M, Alami A, Bouadili AE: Removal of methylene blue from aqueous solution by fibrous clay minerals. *Journal of Hazardous Materials* 2006;135:188-192.
- 5 Almeida CAP, Debacher NA, Downs AJ, Cottet L, Mello CAD: Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. *Journal of Colloid and Interface Science* 2009;332:46-53.
- 6 Doğan M, Özdemir Y, Alkan M: Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. *Dyes and Pigments* 2007;75:701-713.
- 7 Doğan M, Alkan M: Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. *Chemosphere* 2003;50:517-528.
- 8 Doğan M, Alkan M, Türkyılmaz A, Özdemir Y: Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. *Journal of Hazardous Materials* 2004;109:141-148.
- 9 Sheng J, Xie Y, Zhou Y: Adsorption of methylene blue from aqueous solution on pyrophyllite. *Applied Clay Science* 2009;46:422-424.
- 10 İlknur K, Savaş Ş: Adsorption of methylene blue onto sonicated sepiolite from aqueous solutions. *Ultrasonics sonochemistry* 2010;17:250-257.
- 11 Dawood S, Sen TK: Removal of anionic dye congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water Research* 2012;46:1933-1946.
- 12 Dotto GL, Pinto LAA: Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. *Journal of Hazardous Materials* 2011;187:164-170.
- 13 Gil A, Assis FCC, Albeniz S, Korili SA: Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays. *Chemical Engineering Journal* 2011;168:1032-1040.
- 14 Gücek A, Şener S, Bilgen S, Mazmancı MA: Adsorption and kinetic studies of cationic and anionic dyes on pyrophyllite from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* 2005;286:53-60.

- 15 Zhao SM, Wang DZ, Hu YH, Liu BD, Xu J: The flotation behaviour of n-(3-aminopropyl)-dodecanamide on three aluminosilicates. *Minerals Engineering* 2003;16:1391-1395.
- 16 Hamdaoui O: Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. *Journal of Hazardous Materials* 2006;135:264-273.
- 17 Chang J, Ma J, Ma Q, Zhang D, Qiao N, Hu M, Ma H: Adsorption of methylene blue onto Fe₃O₄/activated montmorillonite nanocomposite. *Applied Clay Science* 2016;119, Part 1:132-140.
- 18 Narine DR, Guy RD: Interactions of some large organic cations with bentonite in dilute aqueous systems. *Clays Clay Miner* 1981;29:205-212.
- 19 Bilgiç C: Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicate minerals. *Journal of Colloid and Interface Science* 2005;281:33-38.
- 20 Al-Futaisi A, Jamrah A, Al-Hanai R: Aspects of cationic dye molecule adsorption to palygorskite. *Desalination* 2007;214:327-342.
- 21 Gürses A, Doğan Ç, Yalçın M, Açıkyıldız M, Bayrak R, Karaca S: The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *Journal of Hazardous Materials* 2006;131:217-228.
- 22 Weng C-H, Pan Y-F: Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay. *Journal of Hazardous Materials* 2007;144:355-362.
- 23 Hong S, Wen C, He J, Gan F, Ho Y-S: Adsorption thermodynamics of methylene blue onto bentonite. *Journal of Hazardous Materials* 2009;167:630-633.
- 24 Varlikli C, Bekiari V, Kus M, Boduroglu N, Oner I, Lianos P, Lyberatos G, Icli S: Adsorption of dyes on sahara desert sand. *Journal of Hazardous Materials* 2009;170:27-34.
- 25 Konicki W, Sibera D, Mijowska E, Lendzion-Bieluś, Z, Narkiewicz U: Equilibrium and kinetic studies on acid dye acid red 88 adsorption by magnetic ZnFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science* 2013;398:152-160.
- 26 Liu R, Zhang B, Mei D, Zhang H, Liu J: Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes. *Desalination* 2011;268:111-116.
- 27 Chen G, Pan J, Han B, Yan H: Adsorption of methylene blue on montmorillonite. *Journal of dispersion science and technology* 1999;20:1179-1187.
- 28 Özdemir Y, Doğan M, Alkan M: Adsorption of cationic dyes from aqueous solutions by sepiolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 2006;96:419-427.
- 29 Hang PT, Brindley GW: Methylene blue adsorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (clay-organic studies xviii). *Clays and clay minerals* 1970;18:203-212.

- 30 Yukselen Y, Kaya A: Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils. *Engineering Geology* 2008;102:38-45.
- 31 Ruiz-Hitzky E, Serratosa JM: Adsorption of monovalent organic cations on sepiolite: Experimental results and model calculations. *Clays and clay minerals* 1998;46:340-348.
- 32 Hajjaji M, El Arfaoui H: Adsorption of methylene blue and zinc ions on raw and acid-activated bentonite from morocco. *Applied Clay Science* 2009;46:418-421.
- 33 Rausell-Colom JA, Serratosa JM: Reactions of clays with organic substances. Monograph, Mineralogical Society 1987:371-422.
- 34 Cenens J, Schoonheydt RA: Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite b, and barasym in aqueous suspension. *Clays and clay minerals* 1988;36:214-224.
- 35 M b, F B: *Usuel de chimie générale et minérale* Paris, 1996.
- 36 Al-Futaisi A, Jamrah A, Al-Hanai R: Aspects of cationic dye molecule adsorption to palygorskite. *Desalination* 2007;214:327-342.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était la caractérisation physicochimique de quelques argiles naturelles marocaines et de leur valorisation dans l'élimination des polluants inorganiques et organiques à partir des solutions aqueuses. Il nous a permis de tirer des conclusions sur les propriétés physico-chimiques de quelques argiles naturelles et sur la nature des interactions qui s'établissent entre un polluant inorganique et deux colorants cationiques à la surface de ces matériaux, en fonction de plusieurs paramètres expérimentaux. Quatre échantillons argileux notés argile jaune, argile rouge, argile A et argile E ont été échantillonnés dans la région nord du Maroc et une argile du centre du Maroc à savoir le Rhassoul. La détermination de la composition minéralogique de ces matériaux par la diffraction des rayons X a montré une présence de la kaolinite dans tous les solides avec des proportions variables sauf pour le Rhassoul. L'illite, est l'argile majoritaire de l'argile jaune et l'argile rouge, d'où leur classification parmi les argiles non gonflantes. Une présence remarquable de la muscovite a été observée pour l'argile A et E. La stevensite, minéral argileux gonflant, a été mise en évidence dans le cas du Rhassoul comme minéral argileux majoritaire. Plusieurs types de minéraux associés ont été détectés dans ces échantillons. Le quartz est le minéral associé le plus important pour toutes les argiles étudiées en accord avec sa fine granulométrie et sa cristallinité. La dolomite a été détectée principalement dans l'argile E, l'argile A et le Rhassoul. Ce dernier possède une teneur importante de la calcite.

L'étude structurale de ces argiles par la spectroscopie infrarouge a révélé une cohérence avec les résultats révélés par les analyses de DRX. La présence de la kaolinite et le quartz a été bien confirmée. Alors que les carbonates ont été détectés dans l'argile E et le Rhassoul. La teneur en matière organique de ces échantillons est pratiquement nulle vue l'absence des bandes IR relatives aux groupements aliphatiques et aromatiques. La nature et le type de ces échantillons a été aussi confirmée par l'étude de leur stabilité thermique soulignant ainsi le caractère gonflant ou non des minéraux argileux.

La composition chimique des argiles a été déterminée par la Fluorescence X. L'oxyde de silicium est majoritairement présent dans les cinq argiles. L'oxyde d'aluminium se trouve en quantité appréciable sauf dans le cas du Rhassoul. Parmi les oxydes métalliques présents, on souligne ceux de l'oxyde de fer. Ce dernier affecte souvent les propriétés adsorptives vis-à-vis de certains métaux lourds. L'argile rouge et l'argile jaune sont riches en oxyde de

calcium alors que le magnésium est largement présent dans le Rhassoul au détriment de l'aluminium.

Les mesures de la capacité d'échange cationique et la surface spécifique est en accord avec les caractéristiques physico-chimiques des argiles. Les solides qui contiennent des minéraux argileux non-gonflants comme la kaolinite, l'illite et la muscovite se caractérisent par des valeurs relativement basses de la CEC et de la surface spécifique. Seul le Rhassoul, argile gonflante, a une valeur importante de la CEC et de la surface spécifique. La mesure du COT des échantillons a confirmé la faible présence de la matière organique pour les cinq argiles. Concernant la charge superficielle des particules argileuses mesurée par électrophorèse, on souligne que tous les argiles développent logiquement une charge superficielle globale négative, plus ou moins importante, qui est essentiellement générée par les substitutions isomorphiques.

L'adsorption de l'arsenic par les argiles a été effectuée en fonction du temps, pH et la concentration initiale de l'arsenic. L'étude cinétique a montré que l'adsorption de l'arsenic est relativement lente pour la plupart des argiles. Elle est tributaire de la nature hétérogène de la surface des solides et de leurs propriétés physico-chimiques. Le modèle cinétique de pseudo second ordre est le plus adapté pour décrire la cinétique d'adsorption de l'arsenic à la surface de toutes les argiles. La chimisorption semble être le mécanisme le plus probable.

Le pH du milieu est un paramètre qui affecte aussi bien l'état de l'arsenic que la charge superficielle des solides. C'est un facteur déterminant qui conditionne le choix de l'adsorbant. L'étude de l'effet du pH sur la rétention de l'arsenic par les argiles a montré une nette amélioration de la capacité d'adsorption en milieu acide pour l'argile rouge, l'argile E et l'argile A. Par contre l'argile jaune et le Rhassoul, dont la capacité de rétention est faible, ne sont pas affectées par la variation du pH.

Les isothermes d'adsorption établies ont montré que l'adsorption de l'arsenic par l'argile rouge est en parfaite corrélation avec le modèle de Langmuir, synonyme d'une adsorption en monocouche. Pour le cas de l'argile E et l'argile A, les deux modèles, de Langmuir et de Freundlich, sont applicables. L'argile jaune présente une très faible capacité d'adsorption de l'arsenic pour modéliser correctement le processus. La composition chimique des argiles est le facteur déterminant qui conditionne les interactions entre l'arsenic et la surface des argiles. Les solides contenant une quantité important d'oxyde de fer et d'oxyde d'aluminium se caractérisent par une meilleure affinité vis-à-vis de l'arsenic. Ainsi cette

étude nous a permis d'établir le classement suivant du pouvoir d'adsorption de l'arsenic à pH : 7

Argile rouge > Argile A > Argile E > Rhassoul > Argile jaune

Dans le cas de l'argile rouge le résultat est très prometteur en comparaison avec les données de la littérature. Ce matériau pourra donc bien être exploité dans le traitement des eaux chargées en arsenic. En perspective, la capacité ultime d'adsorption de ces argiles pourra être améliorée avec une modification de la surface des argiles soit par des complexants, des surfactants ou des biopolymères qui possèdent une bonne affinité vis-à-vis de l'arsenic. Ces matériaux pourront être aussi appliqués dans l'abaissement de la teneur en arsenic de l'acide phosphorique.

Le deuxième objectif partiel de notre travail était la caractérisation de l'adsorption des colorants. Ainsi, l'étude de l'élimination de deux colorants cationiques par les cinq argiles a été réalisée en fonction du temps, du pH, de la température et de la concentration initiale en colorants. Une adsorption très rapide a été observée pour l'adsorption du bleu de méthylène et du violet de méthylène. La cinétique de la mise en équilibre pour les deux colorants a été corrélée avec le modèle du pseudo second. En outre, le modèle de diffusion intraparticulaire a aussi donné une cohérence avec les données expérimentales. Ce modèle suggère que l'adsorption du bleu de méthylène et le violet de méthylène par les argiles se déroule en deux étapes. La première étape est une adsorption à la surface et la deuxième étape est une diffusion intraparticulaire.

L'influence du pH de la solution sur la capacité ultime des argiles à retenir les colorants cationiques a été bien illustrée dans ce travail. Une alcalinisation du milieu provoque une amélioration significative de la capacité d'adsorption des colorants. Ce phénomène est lié à la déprotonation de la surface latérale des argiles riches en groupement silanols et aluminols d'une part et à l'enrichissement en ions OH^- du milieu qui agissent comme ion promoteur de l'adsorption du bleu de méthylène et du violet de méthylène d'autres part. Les conditions électrostatiques sont ainsi favorables à l'établissement de fortes attractions électrostatiques entre l'adsorbat et l'adsorbant.

La température possède un effet positif sur l'adsorption du bleu de méthylène pour les cinq argiles étudiées et sur l'adsorption du violet de méthylène par l'argile A et le Rhassoul. Cette interaction s'est révélée donc de nature endothermique. Par contre un effet

négalif de la température a été remarqué pour l'adsorption du violet de méthylène par l'argile rouge, l'argile jaune et l'argile E ce qui reflète un comportement exothermique de l'adsorption.

Deux modèles empiriques (modèle de Langmuir et modèle de Freundlich) ont été appliqués pour décrire le mécanisme d'adsorption du bleu de méthylène et du violet de méthylène par les argiles. D'après les résultats obtenus, le modèle de Langmuir est le plus adapté pour décrire l'adsorption des colorants par les cinq argiles. Nous avons ainsi pu dresser un classement du pouvoir adsorbant des deux colorants cationiques selon l'ordre suivant :

Rhassoul > argile A > argile E > argile rouge > argile jaune.

Dans le cas du Rhassoul, la capacité ultime d'adsorption est très élevée aussi bien pour le BM ($166,66 \text{ mg g}^{-1}$) que pour le VM ($252,41 \text{ mg g}^{-1}$). Ces valeurs sont largement supérieures à celles rencontrées avec la majorité des matériaux cités dans la littérature (commerciaux ou naturels). L'argile gonflante possède donc le pouvoir adsorbant le plus important. Les principaux facteurs qui contrôlent l'affinité des argiles envers les deux colorants sont la surface spécifique, la capacité d'échange ionique et les interactions électrostatiques. En général, d'après les résultats obtenus, les deux colorants cationiques possèdent un comportement similaire vis-à-vis des argiles étudiées.

Ce travail ouvre donc de nouvelles perspectives vis-à-vis des matériaux étudiés. Le contrôle de la charge superficielle est un paramètre important à explorer dans le futur, par la modification progressive des argiles via l'intercalation des surfactants. Une étude en régime dynamique permettra de mieux se rapprocher aux conditions de traitement réel afin d'envisager une future application de ces matériaux à l'échelle des stations de traitement des effluents industriels. L'eau traitée pourra être valorisée dans l'irrigation des zones vertes ou dans des tâches de nettoyage des équipements industriels. L'étude de la régénération de la surface des argiles ou l'incorporation d'une étape de dégradation ou photodégradation des polluants organiques seront aussi envisagées comme suite légitime à ce travail.