

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA-BEJAIA



جامعة بجاية
Tasdawit n Bgayet
Université de Béjaïa

Faculté : Technologie
Département : Mines et Géologie
Laboratoire ou unité de recherche de rattachement : Laboratoire de Technologie des
Matériaux et du Génie des Procédés (LTMGP)

THÈSE
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT

Domaine : Science Technologie Filière : Génie Minier
Spécialité : Valorisation des Ressources Minérales

Présentée par
Sekhri Abderraouf

Thème

**Modélisation des propriétés d'adsorption des espèces organiques et/ou inorganiques
sur les phyllosilicates : Effet des impuretés minéralogiques**

Soutenue le :11/12/2025

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom

Grade

Mr BOUKERROUI Abdelhamid	Professeur	Univ. de Bejaia	Président
Mme MAHTOUT Laila	Professeur	Univ. de Bejaia	Rapporteuse
Mr MOUSSACEB Karim	Professeur	Univ. de Bejaia	Examineur
Mme INGRACHEN Daouia	MCA	Univ. de Bejaia	Examinatrice
Mme DERAMCHI Karima	Professeur	ENP . de Alger	Examinatrice

Année Universitaire : 2025/2026.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à **MAHTOUT Laila**, ma directrice de thèse, pour son encadrement rigoureux, ses conseils avisés et son soutien constant tout au long de ce travail de recherche. Sa disponibilité, sa vision scientifique et son engagement sans faille ont été des atouts précieux qui ont guidé mes pas avec justesse et m'ont permis d'approfondir cette étude avec rigueur et enthousiasme.

Je remercie également **BOUZIDI Nedjima** pour ses orientations judicieuses, ses remarques constructives et ses suggestions pertinentes qui ont contribué de manière significative à l'avancement de ce travail. Son engagement, sa rigueur scientifique et son accompagnement attentif ont constitué un soutien précieux tout au long de ce projet.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'évaluer ce travail. Je remercie tout particulièrement **Monsieur BOUKERROUI Abdelhamid**, Professeur à l'Université de Béjaïa, pour avoir accepté de présider ce jury. J'adresse également mes sincères remerciements à **Madame MAHTOUT Laila**, Professeur à l'Université de Béjaïa, pour avoir assuré le rôle de rapporteuse et pour ses remarques pertinentes. Mes remerciements vont aussi à **Monsieur MOUSSACEB Karim**, Professeur à l'Université de Béjaïa, pour sa participation en tant qu'examineur. Je remercie vivement **Madame INGRACHEN Daouia**, Maître de Conférences A à l'Université de Béjaïa, ainsi que **Madame DERAMCHI Karima**, Professeur à l'École Nationale Polytechnique d'Alger, pour avoir accepté d'être examinatrices et pour l'intérêt qu'elles ont porté à ce travail.

Un grand merci à l'ensemble de l'équipe du laboratoire **LTMGP**, pour l'accueil chaleureux, les discussions scientifiques enrichissantes et l'ambiance de travail stimulante.

Je remercie également mes collègues et amis pour leur soutien moral et professionnel, leurs encouragements sincères et leur présence bienveillante tout au long de cette aventure scientifique.

Enfin, j'exprime ma profonde reconnaissance à ma famille pour son amour, sa patience et son soutien indéfectible, qui m'ont permis de mener à bien ce travail avec sérénité et persévérance. Merci à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réussite de cette thèse.

DÉDICACE

À la mémoire de mon cher père, dont les valeurs, les conseils et l'exemple de persévérance continuent d'éclairer mon chemin. Ce travail est le fruit de son inspiration silencieuse et de son amour inaltérable. Son souvenir est une source intarissable de courage et de détermination, et chaque étape de ce parcours a été guidée par la volonté de faire honneur à sa mémoire. Que ce modeste accomplissement soit le témoignage de ma profonde reconnaissance et de mon amour éternel. Il m'a inculqué les valeurs de l'honnêteté, du travail bien fait et du respect, qui ont été les fondations sur lesquelles j'ai construit ce projet. Son absence est une blessure silencieuse, mais son esprit vit en moi à chaque instant, m'inspirant à aller toujours de l'avant.

À ma mère, pilier de ma vie, pour son amour inconditionnel, sa sagesse et ses sacrifices constants. Son soutien indéfectible et ses prières ont été ma force et ma motivation. Elle a su, par sa tendresse et son courage, m'accompagner dans les moments de doute, me rappelant toujours l'importance de la persévérance et de l'humilité. Sans elle, ce travail n'aurait pas vu le jour, et je lui suis reconnaissant au-delà des mots.

À ma femme, complice de chaque instant, pour sa patience, son encouragement et sa présence rassurante qui m'ont donné la sérénité et la détermination nécessaires à l'aboutissement de ce projet. Son amour et son soutien constant ont été ma lumière dans les moments d'incertitude. Elle a cru en moi même lorsque j'avais du mal à y croire moi-même, et c'est cette force silencieuse qui m'a permis d'avancer avec confiance et sérénité.

À mes deux frères, pour leur soutien fraternel, leurs mots d'encouragement et leur croyance constante en mes capacités. Leur présence m'a apporté une force discrète mais essentielle. Ils ont été pour moi des exemples de dévouement et de solidarité, toujours prêts à tendre la main et à offrir un sourire rassurant. Leur confiance en mes aptitudes m'a poussé à donner le meilleur de moi-même.

Ce travail est le résultat d'un amour et d'un soutien familial sans faille, et je le leur dédie avec une profonde gratitude et un immense respect. Que cette modeste réalisation soit le reflet de tout ce qu'ils m'ont apporté, et un hommage sincère à leur présence précieuse dans ma vie.

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....1

Chapitre I : Revue bibliographique sur les phyllosilicates

I. Introduction.....6

I.1 Structure des minéraux argileux.....6

I.2 Classification des minéraux argileux.....7

I.2.1 Type de Feuillet.....8

I.3 Les kaolins.....11

I.3.1 Propriétés des kaolins.....11

I.3.2 Capacité d'échange cationique.....12

I.3.3 Cristallinité.....13

I.3.4 Dureté.....14

I.3.5 Structure de la kaolinite.....14

I.3.6 Origine des kaolins et minéraux associés.....18

I.3.7 Minéraux associés au kaolin.....17

I.3.7.1 Les composés du fer.....17

I.3.7.2 Le quartz.....17

I.3.7.3 Le mica.....18

I.3.7.4 Les oxydes de titane.....18

I.3.7.5 Les feldspaths.....19

I.3.7.6 Les matières organiques.....19

I.4 Traitement de la surface de la kaolinite.....20

I.4.1 Traitement par les organosilanes.....20

I.4.2 Traitement par d'autres réactifs.....21

I.4.3 Traitement thermique.....22

I.4.4 Intercalation et exfoliation.....22

I.5 Principaux usages industriels du kaolin.....23

I.6 Application des kaolins dans l'adsorption.....24

I.7 Localisation géographique et géologie des argiles étudiées.....24

I.7.1 Conclusion.....	26
Références bibliographiques.....	27
Chapitre II : Les phénomènes d'adsorption et les polluants organiques et inorganiques	
I. Introduction.....	31
II.2 Les colorants synthétiques.....	31
II.1.1 Classification des colorants.....	32
II.1.1.1 Classification chimique.....	32
II.1.1.2 Classification tinctoriale.....	47
II.1.2 Toxicité des colorants.....	42
II.1.3 Procédés d'élimination des colorants.....	43
II.1.3.1 Méthode biologique.....	44
II.1.3.2 Méthode physique.....	44
II.1.3.3 Méthode chimique.....	46
II.1.4 Règlementation et législation.....	48
II.2 Généralités sur les éléments trace métalliques.....	49
II.2.1 Sources des éléments métalliques.....	51
II.2.1.1 Sources naturelles.....	51
II.2.1.2 Sources industrielles.....	51
II.2.1.3 Sources agricoles.....	52
II.2.2 Propriétés physico-chimiques et écotoxicologie du plomb.....	53
II.2.3 Comportement du plomb dans les milieux aqueux.....	57
II.2.4 Traitement des eaux contaminées par le plomb.....	58
II.2.4.1 Précipitation et coprécipitation.....	58
II.2.4.2 Coagulation-floculation.....	58
II.2.4.3 Electrocoagulation.....	59
II.2.4.4 Échanges ioniques.....	59
II.2.4.5 Techniques membranaires.....	60
II.2.4.6 Adsorption sur phases solides.....	61
II.3 Historique de l'usage de l'adsorption.....	62
II.3.1 Phénomènes d'adsorption.....	62

II.3.2 Variables affectant l'adsorption.....	64
II.3.2.1 Effet de la structure des kaolins sur le processus d'adsorption.....	64
II.3.2.2 Effet de la surface spécifique.....	65
II.3.2.3 Effet de la température.....	66
II.3.2.4 Effet du pH.....	66
II.3.2.5 Effet de la concentration initiale.....	67
II.3.3 Mécanisme d'adsorption.....	68
II.3.4 Capacité et pourcentage d'adsorption.....	69
II.3.5 Classification des isothermes d'adsorption.....	69
II.3.5.1 Classification l'I.U.P.A.C..... ;	70
II.3.5.2 Classification selon Giles et al.	71
II.3.6 Modélisation et cinétique d'adsorption.....	72
II.3.6.1 Formule mathématique de quelques isothermes d'adsorption.....	72
II.3.6.2 Isotherme de Langmuir.....	73
II.3.6.3 Isotherme de Freundlich.....;;	74
II.3.6.4 Isotherme d'Elovich.....	74
II.3.6.5 Isothermes de BET (Brunauer, Emmett et Teller).....	75
II.3.7 Cinétiques d'adsorption.....	75
II.3.7.1 Modèle cinétique de pseudo premier ordre..... ;	76
II.3.7.2 Modèle cinétique de pseudo second ordre.....	76
II.3.7.3 Diffusion intra-particulaire.....	77
II.4 Étude thermodynamique.....	77
II.5 Conclusion	78
Référence bibliographique.....	79
Chapitre III : Matériels et Méthodes	
III.1 Introduction.....	87
III.2 Techniques expérimentales et protocoles analytiques.....	87
III.2.1 Mode opératoire d'analyse granulométrique.....	87
III.2.2 Mode opératoire de la diffraction des rayons X (DRX).....	87
III.2.3 Mode opératoire de la spectrométrie de fluorescence X.....	87

III.2.4	Mode opératoire de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).	88
III.2.5	Mode opératoire d'adsorption volumétrique d'azote.....	88
III.2.6	Observations microscopiques à balayage (M.E.B) couplées à l'EDS.....	88
III.2.7	Analyse thermogravimétrique et différentielle.....	89
III.2.8	Mode opératoire de la spectroscopie UV-visible.....	89
III.2.9	Mode opératoire de pH point zéro charge (pHpzc).....	89
III.2.10	Mode opératoire de la séparation solide-liquide par la centrifugation.....	90
III.2.11	Mode opératoire de la calcination des échantillons à 400 °C.....	90
III.3.1	Protocole expérimentale d'adsorption de rouge azucryle (RA) et nitrate de plomb (Pb²⁺).....	90
III.3.2	Préparation des solutions.....	92
III.3.3	Protocole de dosage de rouge azucryl et nitrate de plomb.....	92
III.4	Conclusion.....	92
	Références bibliographiques.....	93
	Chapitre IV : Résultats et discussion	
IV.1	Introduction.....	94
IV.2	Détermination de la longueur d'onde maximale (λ_{max}).....	94
IV.3	Solutions de rouge azucryl et nitrate de plomb	95
IV.4	Caractérisation physico-chimique des argiles.....	96
IV.4.1	Analyse dimensionnelle.....	96
IV.4.2	Composition chimique des différents kaolins.....	97
IV.4.3	Analyses minéralogiques des kaolins par DRX.....	98
IV.4.4	Analyse thermique différentielle (ATD).....	98
IV.4.5	Analyse par Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (F.T.I.R)	99
IV.4.6	Morphologie des kaolins naturels et calciné à 400 °C.....	100
IV.4.7	Analyse d'adsorption /désorption de N ₂ par Brunauer-Emmett et Teller (BET) ..	101
IV.5	Spécification physico-chimique du colorant rouge azucryl.....	103
IV.5.1	Etude de l'influence des différents paramètres sur l'adsorption du rouge azucryl.....	104
IV.5.1.1	Influence du temps de contact.....	104

IV.5.1.2 Influence du pH.....	105
IV.5.1.3 Influence de la concentration initiale.....	107
IV.5.1.4 Effet du ratio de la dose (R= adsorbant/solution).....	108
IV.5.1.5 Effet de la température.....	109
IV.5.2 Modélisation des isothermes d'adsorption du rouge azucryl	110
IV.5.3 Cinétique d'adsorption du RA.....	111
IV.5.3.1 Modèle de pseudo premier ordre.....	111
IV.5.3.2 Modèle de pseudo second ordre.....	113
IV.5.3.3 Diffusion intra-particulaire.....	115
IV.5.4 Étude thermodynamique.....	117
IV.6 Spécification physico-chimique du nitrate de plomb Pb(NO₃)₂.....	119
IV.7 Etude de l'influence des différents paramètres sur l'adsorption des ions Pb²⁺.....	119
IV.7.1 Influence du temps de contact.....	120
IV.7.2 Effet de la concentration initiale.....	121
IV.7.3 Effet du ratio R (R= adsorbant/solution).....	122
IV.7.4 Influence du pH et le comportement d'adsorption des ions métalliques Pb ²⁺ sur les kaolins naturels et calciné.....	123
IV.7.5 Effet de la température sur la sorption du Pb ²⁺ et son comportement thermodynamique.....	124
IV.8 Modélisation des isothermes d'adsorption de Pb²⁺.....	125
IV.9 Cinétique d'adsorption de Pb²⁺.....	127
IV.9.1 Modèle de pseudo premier ordre.....	127
IV.9.2 Modèle de pseudo second ordre.....	129
IV.9.3 Diffusion intra-particulaire.....	131
IV.10 Conclusion.....	132
Références bibliographiques.....	132
Conclusion générale.....	137
ANNEXE.....	141

Liste des figures

Figure I.1 Illustrations des couches tétraédrique et octaèdre.....	7
Figure I.2.1. Structure type TO, cas de la kaolinite.....	9
Figure I.2.2 Structure type TOT.....	9
Figure I.2.3 Structure type TOTO.....	10
Figure I.3.1 Coupe schématique d'un gisement de kaolin primaire.....	16
Figure I.4 Carte géologique du bassin des Charentes.....	25
Figure II.1.1 structure du Jaune 3.....	33
Figure II.1.2 structure du Violet de Gentiane.....	33
Figure II.1.3 structure de L'indigo.....	34
Figure II.1.4 structure de la fluorescéine.	34
Figure II.1.5 structure de l'alizarine.....	35
Figure II.1.6 structure du Bleu de Phtalocyanine.....	36
Figure II.1.7 Structure du Rouge Congolais.....	36
Figure II.1.8 Structure du colorant Acid red 27.	37
Figure II.1.9 Structure du colorant Rouge azucryl.....	38
Figure II.1.10 Structure du colorant vert malachite.....	39
Figure II.1.11 Structure du colorant rouge anthraquinonique.....	39
Figure II.1.12 Structure du colorant Blue 19.....	40
Figure II.1.13 Structure du colorant Blue 86.....	41
Figure II.1.14 Structure du colorant mordant black 17.....	41
Figure II.1.15 Structure du colorant Disperse Red 9.....	42
Figure II.2.1 Diagramme de spéciation des complexes de plomb présents dans des solutions aqueuses.....	57
Figure II.2.2 Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide 1-diffusion externe ; 2-diffusion interne (dans les pores) ; 3-migration en surface.....	63
Figure II.2.3 Les isothermes d'adsorption selon l'I.U.P.A.C.....	71
Figure II.2.4 Classification des isothermes d'adsorption selon Gilles et al.....	72
Figure III.1 Schéma du dispositif expérimental d'adsorption de RA et Pb ²⁺	91

Figure IV.1 Spectre visible du Pb (NO ₃) ₂	94
Figure IV.2 Spectre visible du rouge azucryl.....	95
Figure IV.3 Distribution granulométrique de kaolins Kcm (% volumique).....	96
Figure IV.4 Distribution granulométrique de kaolins Kca (% volumique).....	97
Figure IV.5 Diagrammes de diffraction des rayons X des kaolins.....	98
Figure IV.6 Analyse Thermique Différentielle des kaolins.....	99
Figure IV.7 Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (F.T.I.R).....	100
Figure IV.8 Pyrite framboïforme dans Kcm.....	101
Figure IV.9 Végétal fossilisé dans Kcm.....	101
Figure IV.10 Analyse d'adsorption /désorption de N ₂ par Brunauer-Emmett Teller (BET).....	103
Figure IV.11 Formule développée du rouge azucryl.....	103
Figure IV.12 Effet du temps de contact sur l'efficacité d'adsorption du RA sur les kaolins naturels et calciné à 400 °C.....	104
Figure IV.13 Effet du pH sur l'efficacité d'adsorption du RA sur les kaolins naturels et calciné à 400 °C.....	106
Figure III.14 pH point zéro pHPZC des kaolins naturels et calciné à 400 °C.....	107
Figure IV.15 Variation de la capacité d'adsorption du Pb ²⁺ en fonction de sa concentration initiale pour les kaolins naturels et calciné à 400 °C.....	107
Figure IV.16 Effet de la masse d'adsorbant sur la quantité adsorbé de rouge azucryl.....	109
Figure IV.17 Influence de la température sur l'adsorption du rouge azucryl sur les kaolins naturels et calciné.....	109
Figure IV.18 Isothermes de Langmuir (a), Freundlich (b) et Elovich (c) pour l'adsorption de RA sur le kaolin naturel et calciné.....	110
Figure IV.19 Graphiques de modèle du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du rouge azucryl sur le Kcm, le CKcm, le Kca et le CKca.....	112
Figure IV.20 Graphiques de modèle pseudo-second ordre pour l'adsorption de RA sur le Kcm, CKcm, Kca et Ckca.....	114
Figure IV.21 Graphiques de la diffusion intra particules pour l'adsorption de RA sur le Kcm, CKcm, Kca et CKca.....	116
Figure IV.22 Détermination des enthalpies et des entropies d'adsorption du RA sur les kaolins naturels et calciné.....	118
Figure IV.23 Structure chimique du nitrate de plomb.....	119

Liste des figures

Figure IV.24 Effet du temps de contact sur l'efficacité d'adsorption du Pb^{2+} sur les kaolins naturels et calciné à 400 °C.....	121
Figure IV.25 Variation de la capacité d'adsorption du Pb^{2+} en fonction de sa concentration initiale pour kaolins naturels et calciné à 400 °C.....	122
Figure IV.26 Effet de la masse d'adsorbant sur la quantité adsorbé de Pb^{2+}	123
Figure IV.27 Détermination des enthalpies et des entropies d'adsorption du Pb^{2+} sur les kaolins naturels et calciné.....	124
Figure IV.28 Isothermes de Langmuir (a), Freundlich (b) et Elovich (c) pour l'adsorption de RA sur le kaolin naturel et calciné.....	126
Figure IV.29 Graphiques du modèle du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du Pb^{2+} sur le Kcm, le CKcm, le Kca et le CKca.....	128
Figure IV.30 Graphiques du modèle pseudo-second ordre pour l'adsorption de Pb^{2+} sur le Kcm, CKcm, Kca et Ckca.....	130
Figure IV.31 Graphiques de la diffusion intra particules pour l'adsorption de Pb^{2+} sur le Kcm, CKcm, Kca et Ckca.....	131
Figure A.1 Courbes d'étalonnage du rouge azucryl à différents pH.....	141
Figure A.2 Courbes d'étalonnage du nitrate de plomb à différents pH.....	141

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 Capacité d'échange cationique de quelques minéraux argileux.....13

Chapitre II

Tableaux II.1 Les principaux groupements chromophores classés par intensité croissante.....32

Tableau II.2 Le seuil de tolérance des différents polluants suivant la norme algérienne.....48

Tableau II.3 Sources industrielles et agricoles des ETM présents dans l'environnement.....52

Tableau II.4 Usages courants des composés de plomb.....54

Tableau II.5 Contamination de l'environnement par le plomb et ses dérivés.....55

Tableau II.6 Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....64

Chapitre III

Tableau IV.1 Résultats d'analyse granulométrique.....96

Tableau IV.2 Résultats d'analyse de la composition chimiques des kaolins.....97

Tableau IV.3 Caractéristiques physico-chimiques du rouge azucryl.....103

Tableau I.4 Paramètres d'isotherme d'adsorption sur les kaolins naturels et calciné.....111

Tableau IV.5 Paramètres du modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption de RA sur les kaolins naturel et calciné.....113

Tableau IV.6 Paramètres du modèle cinétique pseudo-second ordre pour l'adsorption de rouge azucryl sur le kaolin naturel et calciné.....115

Tableau IV.7 Paramètres de la diffusion intra particules pour l'adsorption de rouge azucryl sur le kaolin naturel et calciné.....117

Tableau IV.8 Paramètres thermodynamiques d'adsorption de (RA) sur le kaolin naturel et calciné.....117

Tableau IV.9 Caractéristiques physico-chimiques du nitrate de plomb.....119

Tableau IV.10 Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Pb^{2+} sur les kaolins naturels et calcinés.....125

Tableau IV.11 Paramètres des isothermes d'adsorption sur les kaolins naturels et calcinés.....127

Tableau IV.12 Paramètres du modèle cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption du Pb^{2+} sur les kaolins naturels et calcinés.....128

Tableau IV.13 Paramètres du modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption du Pb^{2+} sur les kaolins naturels et calcinés.....130

Tableau IV.14 Constantes de vitesse de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du Pb^{2+} sur les kaolins naturels et calcinés.....132

Introduction générale

Les minéraux argileux sont omniprésents dans les environnements géologiques de surface et sub-surface du globe terrestre [1]. Parmi eux ceux qu'on appelle les phyllosilicates qui peuvent être de très petites tailles ($< 2 \mu\text{m}$) et de ce fait peuvent adsorber de grandes quantités d'eau et de soluté à leurs surfaces. Même en faibles proportions, les minéraux argileux peuvent contrôler une grande partie des propriétés physiques, mécaniques et chimiques des environnements dans lesquels ils sont présents. Les impuretés minéralogiques des phyllosilicates sur les phénomènes d'adsorption jouent un rôle primordial sur l'efficacité de l'adsorption des solutés organiques et/ou inorganiques. La présence de muscovite, illite, goethite, feldspaths et matières organiques, considérés comme impuretés existant dans les phyllosilicates, peuvent diminuer cette adsorption. Cette étude vise initialement à la caractérisation physico-chimique de deux Kaolins naturels et calciné à $400 \text{ }^\circ\text{C}$ prélevés dans la région le Sud-Ouest de la France (Bassin Charente). Cette démarche permettra la création d'une base de données détaillée regroupant les diverses propriétés de ces matériaux, favorisant ainsi une utilisation plus précise et éclairée.

L'eau, essentielle à la vie et au développement économique, est indispensable aux besoins humains et aux activités industrielles. Cependant, elle fait face à la menace de la pollution, principalement due à l'industrie et à l'agriculture. Protéger cette ressource vitale requiert des efforts concertés pour en assurer la préservation [2].

La disponibilité mondiale de l'eau est restée constante depuis des millénaires, mais la population est passée de quelques centaines de millions à plus de 6,5 milliards, exerçant une forte pression sur cette ressource [3]. Autrefois abondante, l'eau est désormais menacée, et les systèmes naturels de purification sont surchargés [4].

La pollution de l'eau par les colorants et les métaux lourds est une problématique majeure [5]. Les industries comme le textile, la peinture et le papier rejettent des colorants, dont 10-15 % sont perdus lors des processus de production, contribuant ainsi à la contamination des eaux [6]. De plus, les métaux lourds comme le plomb, le mercure et le cadmium, bien qu'ils soient naturellement présents, sont amplifiés par les activités humaines telles que l'agriculture et l'industrie [7]. Leur faible biodégradabilité rend leur élimination difficile, entraînant des risques environnementaux graves, notamment leur toxicité pour la faune et leur potentiel cancérigène et mutagène [8].

Face à la pollution des rejets, les chercheurs travaillent à améliorer les méthodes de dépollution et à en développer de nouvelles, conformes aux normes internationales [9]. Les traitements des effluents industriels et domestiques se classent en trois catégories principales : chimiques, biologiques et physiques [10]. Ces méthodes incluent des procédés variés tels que l'oxydation avancée, les boues activées, l'électrolyse, l'échange ionique, la précipitation, la flottation, la filtration membranaire et l'adsorption [11].

Les industriels cherchent à produire mieux tout en réduisant la pollution. L'adsorption sur charbon actif est efficace grâce à sa grande capacité de rétention, mais son coût élevé et la nécessité de régénération posent problème [12,13]. Ce procédé déplace également la pollution entre phases, limitant son efficacité [13]. En réponse, la recherche se tourne vers des matériaux naturels, économiques et performants, comme les minéraux argileux [14]. Ces derniers, notamment la montmorillonite et la kaolinite, présentent une structure poreuse et une surface spécifique importante, offrant des sites actifs pour l'adsorption des métaux lourds et des colorants textiles [15].

Les techniques d'adsorption ont été couronnées de succès dans l'élimination des espèces organiques et/ou inorganiques. C'est une technique facile à mettre en œuvre. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé grâce à son pouvoir adsorbant qui est très important vis-à-vis des colorants, métaux lourds, mais l'inconvénient est que le charbon actif coûte cher à cause de sa préparation qui demande de grands investissements (oxydation, broyage, tamisage, activation...). Pour cela, nous avons examiné le processus d'adsorption de plomb, sélectionné en tant que polluant inorganique, ainsi que un colorant cationique (rouge azucryl) par les kaolins. Ces analyses ont été menées en variabilisant plusieurs paramètres pour identifier les conditions d'adsorption optimales, contribuant ainsi à une meilleure compréhension du comportement des ions polluants à l'interface entre les particules d'argile et la solution aqueuse

Les recherches actuelles explorent activement les mécanismes d'adsorption sur les minéraux argileux, les conditions optimales de traitement, ainsi que les possibilités de régénération des minéraux après usage [16]. Ces avancées ouvrent la voie à des méthodes durables et efficaces pour remédier aux problèmes de pollution liés aux métaux lourds et aux colorants textiles générés par l'industrie, contribuant ainsi à promouvoir une gestion responsable des ressources environnementales [17].

Cette thèse est structurée en cinq chapitres distincts, chacun abordant un aspect clé de l'étude des phénomènes d'adsorption sur les deux types de kaolins referment les impuretés minérales. Le **Chapitre I** est consacré à une revue bibliographique détaillée sur les phyllosilicates. Il présente les différentes classes des phyllosilicates, en se concentrant sur leurs propriétés structurales et physico-chimiques, ainsi que leur rôle dans les processus d'adsorption, afin de fournir une base théorique solide pour la compréhension des mécanismes étudiés dans ce travail.

Dans le **Chapitre II**, On développe les phénomènes d'adsorption, portant une attention particulière portée aux polluants organiques et inorganiques, tels que les colorants. Ce chapitre explore les mécanismes d'adsorption spécifiques à ces polluants et analyse les impacts environnementaux associés à leur présence dans les ressources en eau, tout en situant les colorants dans le contexte de l'étude des adsorbants naturels.

Le **Chapitre III** présente les matériels et les méthodes de caractérisation utilisés dans cette étude. Ce chapitre détaille les matériaux choisis, notamment les kaolins, et les techniques analytiques mises en œuvre pour caractériser leur structure et leurs propriétés physico-chimiques, afin d'évaluer leur potentiel d'adsorption. L'objectif est de fournir une compréhension approfondie des outils utilisés pour mener cette recherche.

Le **Chapitre IV** Le Chapitre IV est consacré à l'étude de la rétention des polluants par adsorption sur les kaolins. Il présente les résultats expérimentaux relatifs à l'adsorption de différents colorants, en tenant compte de l'influence de la nature des adsorbats et des conditions expérimentales, permettant ainsi d'évaluer l'efficacité des kaolins comme agents adsorbants dans le traitement des effluents. Ce chapitre aborde également la modélisation et la cinétique de l'adsorption du plomb (Pb^{2+}), à travers l'utilisation de modèles mathématiques adaptés, afin de mieux comprendre les mécanismes de rétention de ce métal lourd et de déterminer les conditions optimales des phénomènes d'adsorption sur les kaolins étudiés.

Références bibliographiques

- [1] Singh S., Kumar V. Removal of heavy metals from industrial wastewater using fly ash as low-cost adsorbent: A review. *Journal of Environmental Management*. 2019;244:289–302.
- [2] Elhadi Z., Boufatit M., Lounis M. Contribution à l'étude de l'adsorption des colorants textiles sur des argiles naturelles : cas des kaolins. *Revue des Sciences de l'Eau*. 2022;35:91–106.
- [3] El-Gohary F.A., Tawfik A., Fatehi H. Decolorization of dyeing wastewater using chemically prepared activated carbon. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2019;16:3675–3684.
- [4] Khalil F., Bouaouine O., Chtioui H., Souabi S., Aboulhassan M.A., Ouammou A. Traitement des lixiviats de décharge par coagulation-floculation. *Journal of Materials and Environmental Science*. 2015;6(5):1337–1342.
- [5] Kumar S., Gautam R.K., Gautam P.K., Singh A.K., Malviya A., Sharma S.K. Adsorption of hazardous dye crystal violet from aqueous solution by optimized carbon derived from waste activated sludge. *Journal of Environmental Management*. 2016;166:241–246.
- [6] Li Y., Sun X., Feng F. Adsorption of heavy metals from wastewater using modified kaolinite. *Environmental Pollution*. 2019;252:366–373.
- [7] Abbas M., Kausar A., Iqbal M., Iqbal Z. Recent advancement in applications of clay-based adsorbents for the removal of dyes from water: Current status and perspective. *Separation and Purification Technology*. 2019;229:115–135.
- [8] Ahmad R., Kumar R. Adsorption studies of hazardous malachite green onto treated ginger waste. *Journal of Environmental Management*. 2010;91:1032–1038.
- [9] Crini G., Lichtfouse E., Wilson L.D., Morin-Crini N. Adsorption-oriented processes using conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment: A review. *Environmental Chemistry Letters*. 2019;17:195–213.
- [10] Jain R., Sikarwar S. Photocatalytic and adsorptive removal of dyes from industrial effluents using TiO₂ and other low-cost materials: A review. *Environmental Technology & Innovation*. 2020;17:100667.
- [11] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*. 1918;40:1361–1403.
- [12] Freundlich H. Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1906;57:385–470.
- [13] Mitiku H., Fufa F., Dessalegn A. Synthesis of kaolinite-based adsorbent for the removal of lead and chromium from industrial wastewater. *Journal of Cleaner Production*.

2019;230:496–505.

[14] Nguyen T.A.H., Ngo H.H., Guo W.S., Zhang J., Liang S., Lee D.J. Experimental investigation of phosphorus and nitrogen removal in kaolinite-based bioreactors for municipal wastewater treatment. *Science of the Total Environment*. 2017;599–600:806–812.

[15] Parmar A., Thakur L.S. Adsorption of heavy metals by kaolinite: A review. *Applied Clay Science*. 2014;97–98:20–29.

[16] Velma R., Vutukuru S.S., Tchounwou P.B. Ecotoxicology of hexavalent chromium in freshwater fish: A critical review. *Reviews on Environmental Health*. 2009;24:129–145.

[17] Zhu Z., Xu X., Tian Y., Gao Z. Adsorption of cationic dye from aqueous solution using magnetic kaolinite: Synthesis, characterization, and mechanism. *Applied Clay Science*. 2019;169:86–94.

I. Introduction

Les argiles sont des minéraux constitués des particules fines résultant de la décomposition des roches sous l'influence des divers processus géologiques. Ces minéraux appartiennent principalement à la famille des phyllosilicates et sont caractérisés par leur structure en feuillets. Il existe plusieurs types d'argiles, dont les plus communs sont la kaolinite, la montmorillonite, et l'illite. Les argiles se forment par le processus d'altération des roches, souvent en réaction aux conditions météorologiques et aux agents chimiques. Ce processus implique la décomposition des minéraux des roches préexistantes en particules plus petites. Peuvent également se former dans des environnements tels que les lacs, les rivières et les océans, où les sédiments s'accumulent et subissent une diagenèse ultérieure. Les argiles présentent une plasticité élevée, ce qui signifie qu'elles peuvent être déformées sans se rompre. C'est une caractéristique importante dans l'industrie de la poterie et de la céramique. En outre ces matériaux ont la capacité d'adsorber et de retenir l'eau. Cela les rend utiles dans la construction, où elles peuvent agir comme des matériaux d'étanchéité, sont largement utilisés dans la fabrication de poterie, de carreaux, de porcelaine et d'autres produits céramiques. Aussi sont utilisées dans la construction pour la fabrication de briques, de tuiles, de plâtres, et comme matériau d'étanchéité. Les argiles, en particulier la bentonite et la kaolinite, sont utilisées dans les produits de soin de la peau et les masques pour leur capacité à adsorber les impuretés. La montmorillonite est utilisée dans la stabilisation des sols, la construction des barrages et dans le forage de puits. Comme aussi est parfois utilisé à des fins médicales, notamment pour traiter l'empoisonnement en absorbant les toxines. Les argiles sont des matériaux polyvalents avec une histoire d'utilisation diversifiée à travers différentes industries. Leurs compositions chimique, leurs propriétés physiques uniques et leurs applications variées en font des éléments essentiels dans des domaines allant de l'industrie céramique à la construction en passant par la médecine et la cosmétique. La recherche continue sur les propriétés des argiles pourrait ouvrir de nouvelles avenues pour leur utilisation dans l'avenir.

I.1 Structure des minéraux argileux

Les minéraux argileux se caractérisent principalement par une structure en feuillets, ce qui justifie leur classification en tant que phyllosilicates. Cette structure feuilletée est constituée de deux types de couches, à savoir l'octaédrique et le tétraédrique, où les sommets sont occupés par les ions O^{2-} et OH^- . En raison de leur charge négative, ces ions ont une tendance naturelle à se repousser, engendrant ainsi la formation d'une structure en treillis où des cations peuvent être incorporés pour garantir la stabilité électrostatique globale de la composition. La

représentation structurale des minéraux argileux peut être illustrée comme une unité intégrant à la fois un feuillet et un espace interfoliaire. En général, le feuillet se compose de deux couches distinctes :

- La couche tétraédrique, formée autour d'un atome central A, généralement le silicium, et entourée par quatre atomes d'oxygène (voir figure I.1). Chaque tétraèdre est relié aux tétraèdres adjacents en partageant trois angles, et l'agencement de six tétraèdres crée une cavité hexagonale. L'épaisseur de cette couche tétraédrique est de 4,6 Å.
- La couche octaédrique, elle se constitue autour d'un atome central A, souvent l'aluminium, entouré d'atomes d'oxygène et de groupements hydroxyles. Chaque octaèdre est interconnecté avec les octaèdres voisins en partageant exclusivement les arêtes. L'épaisseur de cette couche octaédrique est mesurée à 5,05 Å. Cette organisation en feuillets confère aux minéraux argileux des propriétés uniques, contribuant à leur diversité d'applications et à leur rôle dans divers domaines scientifiques et industriels.

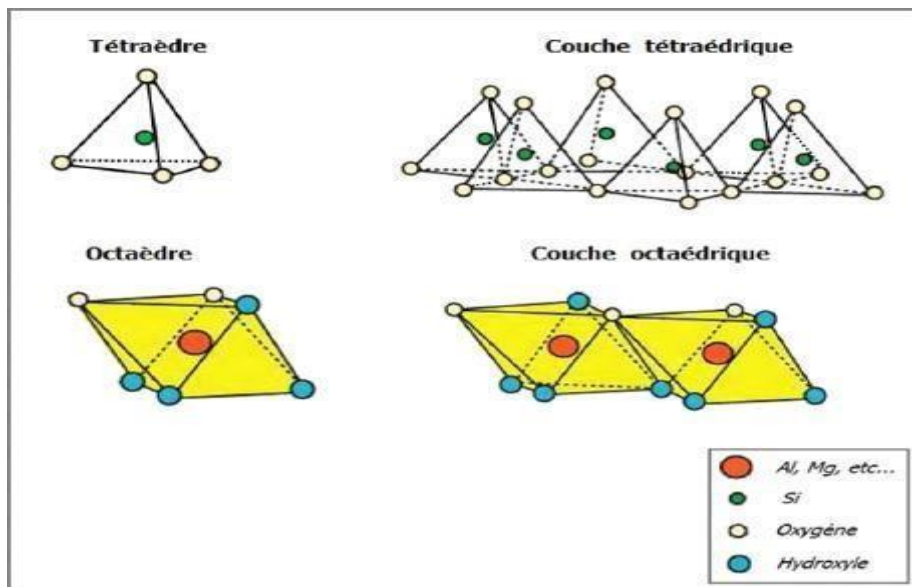


Figure I.1 Illustrations des couches tétraédriques et octaédrique [1].

I.2 Classification des minéraux argileux

La classification des minéraux argileux se base sur divers critères tels que leur structure cristalline, leur composition chimique, et leurs propriétés physiques. Les principaux types de minéraux argileux sont classés en fonction de leur structure en feuillets (Type et charge globale du feuillet) [2].

I.2.1 Type de Feuillet

En fonction de l'épaisseur du feuillet ou de sa composition, trois principales familles d'argiles sont identifiées [3].

- Minéraux à 7Å ou de type 1 :1 (TO)

Le feuillet élémentaire de ces phyllosilicates résulte de la juxtaposition d'une couche tétraédrique (T) et d'une couche octaédrique (O), affichant une épaisseur d'environ 7 Å (voir figure I.2.1). Cette structure est exemplifiée par la kaolinite, l'un des minéraux argileux les plus répandus. Les argiles riches en ce type de minéraux sont fréquemment utilisées dans l'industrie de la céramique, en particulier pour la fabrication de porcelaine. Le feuillet de la kaolinite est souvent neutre, dioctaédrique et alumineux, avec une composition $(Si_2)(Al_2)O_5(OH)_4$. La proximité des feuillets est due à une forte attraction résultant des liaisons hydrogènes établies entre les hydrogènes des groupements hydroxyles de la couche octaédrique et les oxygènes de la couche tétraédrique, en plus des liaisons de Van der Waals, rendant ainsi les feuillets difficilement séparables. La kaolinite est répertoriée parmi les argiles non gonflantes en raison de faibles substitutions isomorphiques, ce qui induit l'absence de déficit de charge. En conséquence, sa capacité d'échange cationique (CEC) est limitée, provenant uniquement du caractère amphotère des groupements de surface. La kaolinite se distingue parmi les argiles en raison de sa capacité relativement rare à développer une capacité d'échange anionique appréciable en fonction du pH. Son point isoélectrique est généralement situé entre pH 2 et 3. Les caractéristiques structurales de cette famille d'argile sont identifiées par les réflexions suivantes : d_{001} aux environs de 7,14 Å et d_{002} aux environs de 3,57 Å, ainsi que leurs raies dérivées [4].

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

Ces minéraux appartiennent à une catégorie structurale caractérisée par une couche octaédrique prise en sandwich entre deux couches tétraédriques, formant une structure lamellaire typique. L'épaisseur fondamentale de ces feuillets est d'environ 10 Å (figure I.2.2), bien que cette valeur puisse varier en fonction de la nature du cation interfoliaire et de sa sphère d'hydratation. Ce comportement souligne la flexibilité de leur structure. On distingue principalement deux grandes familles au sein de ces minéraux : l'illite, connue pour ses faibles capacités d'expansion, et les smectites, célèbres pour leur haute capacité d'échange ionique et leur plasticité.

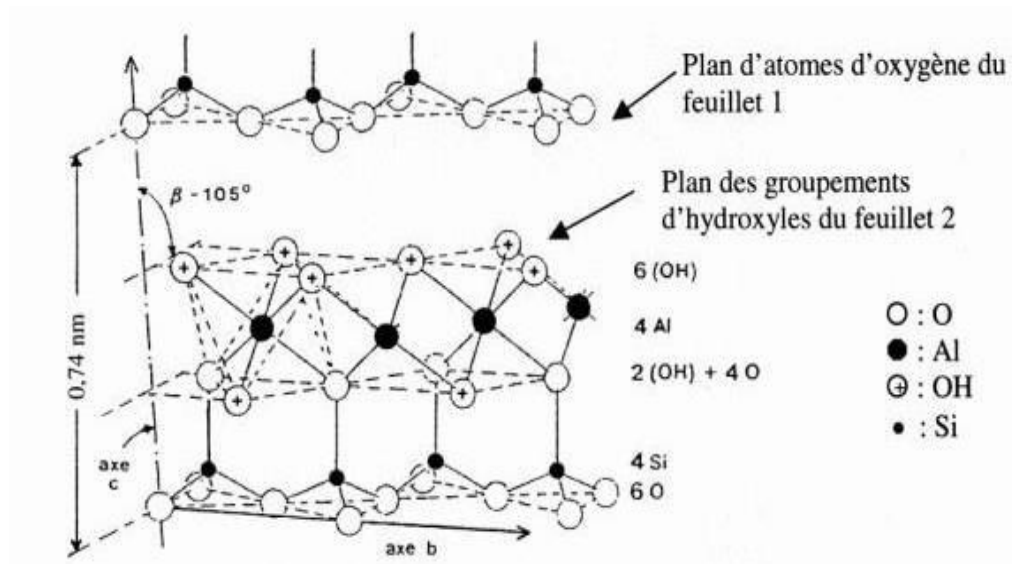


Figure I.2.1 Structure type TO, cas de la kaolinite [5].

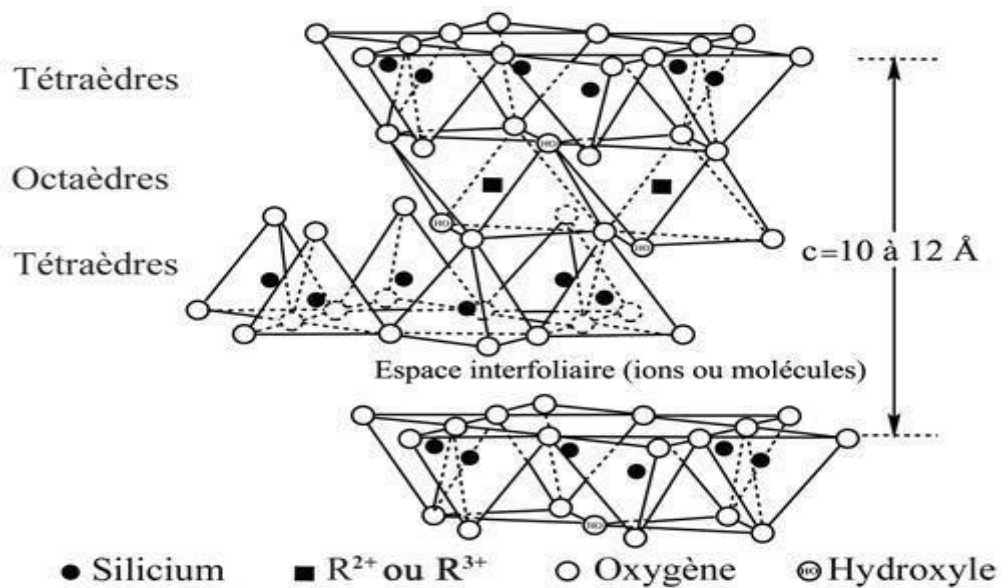


Figure I.2.2 Structure type TOT [5].

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

Les minéraux à 14 Å c'est une notation fait référence à la taille de la maille cristalline dans les minéraux argileux. La distance interlamellaire, c'est-à-dire la distance entre deux feuillets ou couches du minéral, est d'environ 14 angströms (Å). Les minéraux argileux comprennent souvent des feuillets structuraux empilés, et la taille de la maille cristalline est un aspect important de leur caractérisation. Le type 2:1:1 (TOTO) (voir figure I.2.3) se réfère à la structure spécifique d'un groupe de minéraux argileux. Dans une structure de type 2:1:1, il y a deux

feuillet de tétraèdres (T) liés à un feuillet d'octaèdres (O). En d'autres termes, la structure comprend deux couches tétraédriques alternant avec une couche octaédrique. Cela donne lieu à une organisation en "T-O-T-O", d'où le terme "TOTO". Les minéraux de ce type appartiennent à la famille des chlorites. Les chlorites se composent de deux feuillets distincts : un feuillet hydroxyde formant un octaèdre [(Mg, Fe)(OH)₆] et un feuillet TOT. Le feuillet TOT, présentant un déficit de charges, est équilibré par des cations logés dans les cavités hexagonales situées sous le feuillet hydroxyde. Cette disposition entraîne l'intercalation de molécules d'eau entre ces deux types de feuillets, conduisant ainsi à l'augmentation de l'équidistance fondamentale.

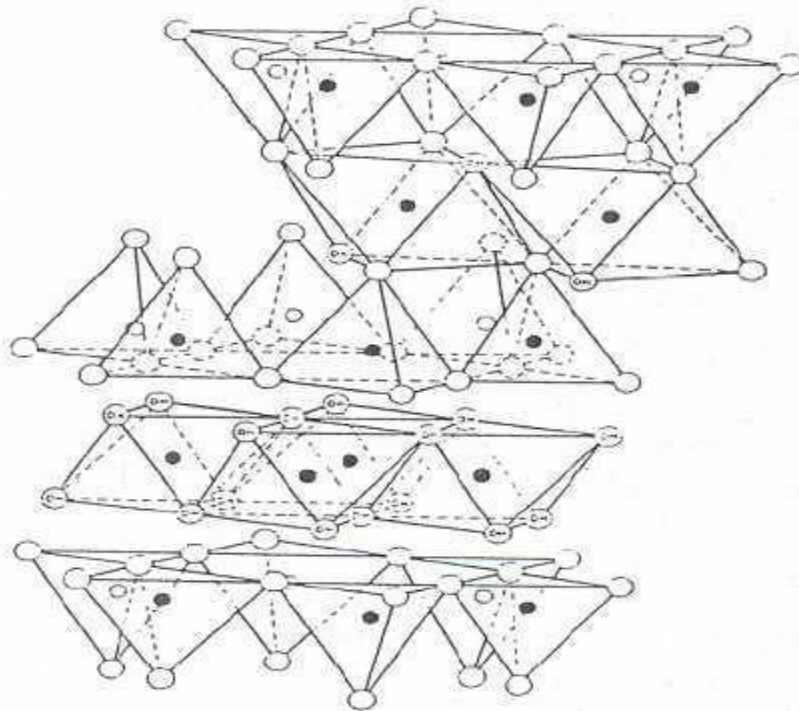


Figure I.2.3 Structure type TOTO [5].

- Minéraux interstratifiés

Les minéraux argileux interstratifiés se réfèrent à une situation dans laquelle deux ou plusieurs types de minéraux argileux se trouvent mélangés ou intercalés de manière régulière dans une séquence. Les minéraux argileux sont caractérisés par leurs feuillets structuraux fins et sont souvent sujets à des phénomènes d'interstratification. Ces arrangements peuvent être ordonnés ou désordonnés. L'interstratification peut être ordonnée, où les différentes couches de minéraux argileux suivent une séquence prévisible, ou désordonnée, où les couches semblent se superposer de manière aléatoire. Les raisons de l'interstratification dans les minéraux argileux peuvent être liées à des variations dans la composition chimique, la taille des particules, les conditions environnementales de formation, ou d'autres facteurs.

I.3 Les kaolins

Le kaolin, argile blanche, douce et friable, est principalement composé de kaolinite, un minéral alumineux. Son nom provient de la région de Kao-Ling en Chine, où sa découverte a eu lieu [6]. Ce matériau est largement utilisé dans diverses industries en raison de ses propriétés physiques et chimiques uniques. Sa formation résulte de l'altération de minéraux d'aluminium, tels que la feldspathisation, et son dépôt peut découler de l'altération des roches granitiques, influencées par des conditions climatiques spécifiques. Découvert en Chine il y a des millénaires, le kaolin a été initialement utilisé dans la fabrication de la porcelaine. Au 18^e siècle, il a été importé en Europe, notamment en Angleterre, pour la production de porcelaine fine. Actuellement extrait à l'échelle mondiale, le kaolin présente des gisements significatifs en Chine, aux États-Unis, au Brésil, en Russie, en Grande-Bretagne, et dans d'autres régions.

I.3.1 Propriétés des kaolins

Les kaolins sont des argiles aux propriétés variées qui dépendent de leur composition chimique, de leur structure cristalline et des traitements auxquels ils sont soumis, qu'ils soient naturels ou calcinés. Physiquement, ils se caractérisent par leur couleur généralement blanche, leur faible densité d'environ $2,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, et leur taille de particules très fine, souvent inférieure à $2 \mu\text{m}$, ce qui leur confère une texture douce et une faible plasticité [7].

Chimiquement, le kaolin est composé majoritairement de kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), un phyllosilicate d'aluminium hydraté. Il est chimiquement stable à pH neutre, mais peut réagir dans des environnements très acides ou très basiques [8]. Sa pureté varie selon les sources, influençant son utilisation dans des domaines tels que l'industrie du papier ou de la céramique [9].

Sur le plan mécanique, le kaolin offre une faible plasticité mais une bonne résistance thermique, ce qui le rend idéal pour des applications comme la fabrication de céramiques ou de produits réfractaires [10]. Thermiquement, lorsqu'il est calciné à des températures comprises entre 700 et $900 \text{ }^\circ\text{C}$, le kaolin se transforme en métakaolinite, augmentant sa réactivité et sa surface spécifique [11]. Cette calcination modifie également la structure poreuse, augmentant la mésoporosité et la microporosité [12]. Texturalement, les kaolins naturels et calcinés présentent des différences significatives : les kaolins calcinés ont une surface spécifique plus élevée et un volume de pores plus important, ce qui améliore leurs propriétés adsorbantes [13].

Les kaolins possèdent une capacité d'adsorption appréciable, notamment pour les métaux lourds, les colorants et d'autres contaminants. Cependant, leur faible gonflement par rapport à

d'autres argiles comme la bentonite limite leur interaction avec l'eau, bien qu'ils puissent former des gels en suspension [14]. Ces propriétés spécifiques rendent les kaolins indispensables dans plusieurs domaines industriels : dans l'industrie céramique pour la fabrication de porcelaine et de produits réfractaires [9], dans l'industrie du papier comme agent de charge pour améliorer la blancheur et l'opacité [15], dans le traitement des eaux pour l'adsorption des polluants [16], et dans l'industrie des polymères pour améliorer les propriétés mécaniques et thermiques des matériaux [17].

En résumé, les propriétés physiques, chimiques, thermiques et texturales des kaolins, notamment leur structure mésoporeuse et leur capacité d'adsorption, les rendent très polyvalents et adaptés à des applications variées, en fonction de leur état naturel ou calciné [18,19].

I.3.2 Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) est une propriété essentielle des argiles, définissant le nombre de charges échangeables par une masse spécifique de matériau argileux. Elle est généralement exprimée en milléquivalents par 100 grammes d'argile [20]. La CEC reflète la capacité d'une argile à retenir et échanger des cations, tels que Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+} , en fonction des interactions chimiques à la surface des particules [21]. Cette caractéristique dépend de plusieurs facteurs intrinsèques et extrinsèques, notamment la nature minéralogique de l'argile, ses propriétés cristallographiques, la nature des cations présents dans le milieu, et le pH de la solution environnante [22].

Dans le cas de la kaolinite, un type d'argile largement étudié, la CEC est généralement faible par rapport à d'autres argiles telles que les smectites ou les illites. Cela s'explique par la structure cristallographique spécifique de la kaolinite, composée de couches alternées de tétraèdres de silice et d'octaèdres d'alumine, où peu de sites actifs pour l'échange cationique sont disponibles [23]. À un pH donné, la valeur de la CEC dépend principalement du degré de dissociation des sites amphotères situés sur les bords des particules d'argile, lesquels sont sensibles aux variations de l'acidité ou de l'alcalinité du milieu [24].

La CEC joue également un rôle crucial dans les propriétés rhéologiques des suspensions argileuses. Une CEC élevée permet une meilleure dispersion des particules dans un liquide, influençant la viscosité et la stabilité des suspensions. Dans les applications industrielles, comme la formulation de peintures, la fabrication de céramiques ou le traitement des eaux

usées, cette propriété conditionne l'efficacité des argiles comme agents stabilisants ou adsorbants [25].

Ainsi, la mesure et l'interprétation de la CEC constituent un paramètre clé pour évaluer et optimiser l'utilisation des argiles dans des processus industriels et environnementaux. Dans le cas particulier de la kaolinite, cette capacité reste modérée, mais elle peut être améliorée par des modifications chimiques ou thermiques, telles que la calcination, qui augmentent l'accessibilité des sites d'échange cationique [26].

Tableau I.1 Capacité d'échange cationique de quelques minéraux argileux [26].

Argile	CEC (meq/100 g)
Kaolinite	3-6
Halloysite	5-50
Illite	10-40
Chlorite	10-40
Montmorillonite	70-150
Smectite	80-150
Vermiculite	100-150

I.3.3 Cristallinité

L'indice de cristallinité constitue un paramètre essentiel dans le domaine industriel des kaolins, en raison de son rôle dans la caractérisation des propriétés structurales et fonctionnelles de ces minéraux. Cet indice peut être déterminé à partir de diverses méthodes analytiques, telles que la diffraction des rayons X (DRX), les analyses thermiques différentielles (ATD), les spectres infrarouges (IR) et la résonance magnétique nucléaire (RMN) [27]. Parmi ces techniques, la DRX reste la méthode la plus largement utilisée pour évaluer la cristallinité des échantillons, en raison de sa précision et de son efficacité [27].

Aparicio et Galán (1999) ont étudié en profondeur l'influence des minéraux associés à la kaolinite sur le calcul de l'indice de cristallinité, démontrant que les impuretés minérales pouvaient affecter considérablement les résultats. Une relation significative a également été établie entre la cristallinité de la kaolinite et sa teneur en fer, un élément clé influençant les caractéristiques structurales du minéral. Dans ce contexte, Delineau (1994) [28] a exploré l'état du fer dans les kaolins, mettant en évidence que ce dernier pouvait partiellement s'intégrer dans la structure cristalline de la kaolinite. Cette incorporation de fer génère des imperfections structurelles qui modifient la cristallinité du matériau.

Par ailleurs, Aparicio et al. (2004) [29] ont étudié les relations entre les propriétés cristallographiques et morphologiques de la kaolinite. Ils ont démontré que la cristallinité diminue avec l'augmentation de la surface spécifique. En outre, ils ont souligné l'importance des surfaces latérales des microcristaux dans la détermination des propriétés morphologiques et fonctionnelles des kaolins. Ces travaux mettent en lumière l'interdépendance entre la cristallinité, la structure cristallographique et les caractéristiques morphologiques, des facteurs qui influencent fortement l'utilisation des kaolins dans divers domaines industriels.

I.3.4 Dureté

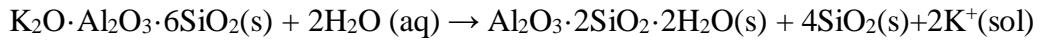
La kaolinite est un minéral relativement tendre, avec une dureté variant entre 1 et 2 sur l'échelle de Mohs [30], ce qui implique que les kaolins relativement purs ne présentent pas un caractère abrasif. Cette caractéristique est cruciale pour de nombreuses applications industrielles [31]. En effet, étant plus tendre que presque tous les matériaux avec lesquels il entre en contact, le kaolin cause une usure et une abrasion minimales des broyeurs et autres équipements industriels [32]. Cependant, il est important de noter que la présence de quartz résiduel dans un kaolin industriel modifie sa dureté réelle, ce qui peut entraîner un risque accru d'usure des équipements [33].

I.3.5 Structure de la kaolinite

La kaolinite a une structure cristalline classée dans le système triclinique et le groupe spatial C_1 en couches, caractéristique des phyllosilicates [34,35]. La formule structurale $Si_4O_{10}[Al(OH)_2]_4$ ou $2[Si_2Al_2O_5(OH)_4]$, elle est constituée des feuillets tétraédriques et octaédriques liés entre eux. Les tétraèdres SiO_4 (silicium entouré d'oxygène) forment un feuillet tétraédrique. Chaque atome de silicium est entouré par quatre atomes d'oxygène disposés selon une configuration tétraédrique. Les octaèdres AlO_6 (aluminium entouré d'oxygène) forment un feuillet octaédrique. Chaque atome d'aluminium est entouré par six atomes d'oxygène disposés selon une configuration octaédrique. Les feuillets tétraédriques et octaédriques sont disposés en alternance dans la structure, créant ainsi une séquence T-O (tétraèdre-octaèdre) [36]. Les groupes hydroxyles (OH) sont présents sur la surface des feuillets, contribuant à la charge électrique de la structure.

I.3.6 Origine des Kaolins et minéraux associés

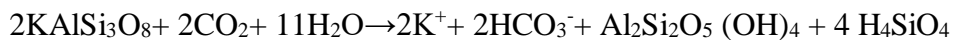
La kaolinite découle généralement de l'hydrolyse de divers minéraux ou verres silicoalumineux. Par exemple, la formation de kaolinite à partir de feldspath potassique peut être exprimée comme suit :



Ce processus engendre des kaolins qualifiés de primaires, en contact direct avec la roche silicoalumineuse qui les a générés. La kaolinisation des minéraux silico-alumineux nécessite un lessivage complet des éléments alcalins et alcalino-terreux (K, Na, Ca), du fer, et l'élimination d'une partie de la silice ; une réduction d'environ 30 % du volume est estimée suite à ces lessivages. Deux types de fluides peuvent initier les phénomènes de kaolinisation [37] :

- Les eaux de surface (ou météoriques), en milieu tropical (< 40 °C)
- Les fluides hydrothermaux de température inférieure à 300°C (au-delà de cette température, la kaolinite n'est pas stable), entraînant un lessivage supergène ou hypogène.

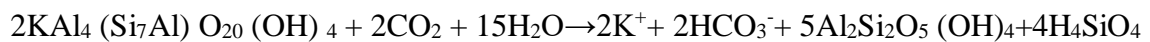
Certains composés, une fois dissous dans l'eau, renforcent son caractère acide, accélérant ainsi la décomposition des minéraux primaires. Selon Helgeson et Mackenzie, la dissolution du gaz carbonique atmosphérique, lors de l'hydrolyse, peut tripler les vitesses de décomposition des feldspaths potassiques et de formation de la kaolinite. Ce processus géochimique naturel conduit directement à la formation de la kaolinite selon la réaction :



Cependant, en cas de drainage faible, le transfert de potassium est incomplet, et de l'illite se forme selon la réaction :



Lors d'un drainage ultérieur, cette illite peut poursuivre son hydrolyse, en expulsant le potassium, pour conduire alors à la kaolinite :



Des réactions analogues décrivent le processus d'hydrolyse de l'albite, un feldspath sodique, qui peut conduire directement à la formation de kaolinite ou à un composé intermédiaire tel que la montmorillonite sodique. D'après Helgeson et Mackenzie [38], dans des conditions d'hydrolyse similaires, la transformation de l'albite en kaolinite est environ dix fois plus rapide que celle des feldspaths potassiques, en raison de différences dans leur structure chimique et leur réactivité. La figure I.3 présente une coupe transversale schématique d'un gisement de kaolin primaire, illustrant le processus de formation in situ.

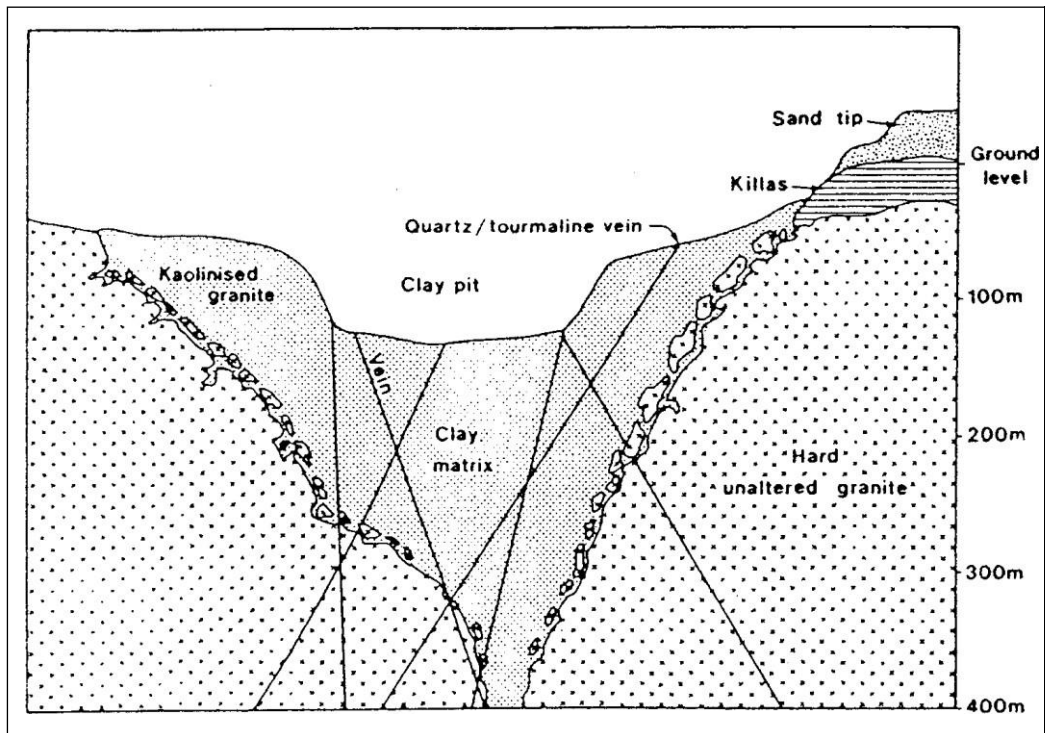


Figure I.3 Coupe schématique d'un gisement de kaolin primaire [39].

Les kaolins dits secondaires trouvent leur origine dans des kaolins primaires entraînés par les eaux de ruissellement, puis déposés. On trouve des gisements de kaolin sédimentaire dans les dépôts continentaux à épicontinentaux, généralement formés au cours de cycles de transgression-régression. Ces dépôts peuvent être observés à différentes époques géologiques, marquées par un climat de type tropical propice à une intense altération.

La formation de ces dépôts peut se produire dans deux zones distinctes :

- En eau de mer : Au contact de l'eau de mer, riche en cations, près de 90 % des argiles chargées négativement flocculent. Ces dépôts forment des bouchons constitués de kaolinite impure, communément appelés argiles kaolinitiques, qui peuvent également contenir d'autres éléments tels que des micas et du quartz.
- En eau douce : Si les argiles, généralement chargées négativement dans une eau "pure", ne rencontrent pas de cations favorisant leur flocculation, elles restent longtemps en suspension. Cela entraîne un tri sélectif des éléments indésirables en fonction de leur propension à sédimenter. Les particules les plus lourdes, déposées en premier, sont ainsi recouvertes par un kaolin riche en kaolinite. Les micas, constitués de feuillets qui flottent également longtemps sur l'eau, se retrouvent généralement mélangés à la kaolinite [40].

I.3.7 Minéraux associés au kaolin

Le kaolin est souvent associé à certains minéraux dans les gisements, et les minéraux qui l'accompagnent peuvent varier en fonction des conditions géologiques spécifiques. Certains des minéraux associés couramment trouvés avec le kaolin comprennent :

I.3.7.1 Les composés du fer

Dans les gisements de kaolin, les composés du fer peuvent être présents sous différentes formes, influençant souvent la couleur du kaolin et ses propriétés. Le fer présent dans le kaolin se trouve principalement sous forme d'oxyhydroxyde et/ou d'oxyde, sauf en présence de matières organiques. Ces espèces minérales subissent des transformations lors du traitement thermique ou se combinent partiellement avec les phases silico-alumineuses prédominantes. L'influence et la présence de ces minéraux sur le processus de mullitisation des kaolins ont fait l'objet d'études approfondies [41,42,43].

Bien que la goethite (FeOOH) jaune soit l'hydroxyde le plus fréquemment rencontré, la présence de la lépidocrocite ou du feroxyhydroxyde n'est pas rare [43,44]. Jusqu'à environ 33 % de fer dans la goethite peut être remplacé par l'aluminium [19]. Les principaux oxydes anhydres présents dans les argiles comprennent l'hématite (Fe_2O_3) de teinte rougeâtre et des composés de la série maghémite-magnétite ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$) [18].

Selon Singer (1963), une faible teneur en fer peut abaisser le point de fusion de 20 à 30 °C. Les recherches de Soro (2003) ont examiné les changements des composés ferriques dans les kaolins pendant le processus de cuisson. Les ions fer favorisent initialement la cristallisation d'une phase de structure spinelle et ultérieurement la formation de mullite primaire, permettant même la conversion de 50 % du métakaolin en mullite dès 1150 °C. Ainsi, ils réduisent la température de mullitisation (mullite secondaire) des micro-domaines riches en silice et la température de formation de la cristobalite.

I.3.7.2 Le quartz

La silice libre est principalement présente sous forme de quartz dans le kaolin. Les particules de quartz sont considérablement plus grandes que celles de l'argile (de 20 à 60 μm) dans les gisements primaires. Dans les gisements secondaires, le dépôt simultané de quartz et de kaolin correspond à une similarité de granulométrie, avec des densités légèrement différentes [45].

Le quartz joue un rôle significatif dans la résistance mécanique des pièces crues. La forme sous laquelle la silice se trouve après la cuisson influence les propriétés thermiques des

céramiques silicatées. Ainsi, le quartz et la cristobalite n'ont pas le même impact sur la dilatation de la pièce. De plus, le quartz peut entraîner une détérioration des propriétés mécaniques du produit fini en raison de la variation soudaine de dimension ($\Delta L/L \approx -0,35\%$) associée à la transformation réversible du quartz $\alpha \rightarrow$ quartz β , observée vers 573°C. En comparaison, la transition de la cristobalite $\alpha \rightarrow$ cristobalite β semble moins préjudiciable pour le produit final [34].

I.3.7.3 Le mica

La muscovite, également connue sous le nom de mica potassique, mica blanc ou mica rubis selon ses origines, est formée d'un agencement régulier de feuillets à structure tétraédrique et octaédrique. Elle se présente comme un phyllosilicate 2:1 dioctaédrique, où la couche octaédrique présente une lacune tous les trois sites, avec les deux autres sites étant occupés chacun par un cation Al^{3+} . Le feuillet a une charge importante, compensée par l'intercalation de cations K^+ dans l'espace interfoliaire. Ces cations interfoliaires sont liés à deux feuillets consécutifs, compensant ainsi les charges négatives. En effet, le feuillet de muscovite affiche une charge négative due à la substitution de Si^{4+} par Al^{3+} (Fe^{3+} ou Cr^{3+}) dans les tétraèdres, avec un taux de substitution variant de 1/4 (1 Al^{3+} et 3 Si^{4+} pour 4 sites tétraédriques) à 1/8. La formule structurale idéale de la muscovite est donc : $KAl_2 [Si_3AlO_{10}] (OH)_2$ [47]. Les micas cristallisent dans le système monoclinique avec un angle du prisme très proche de 90°, créant ainsi une symétrie apparente orthorhombique ou hexagonale. On observe des séries isomorphes parfois imparfaites, où Al peut être substitué par Fe et/ou Mg [45]. Des substitutions cationiques sont fréquemment constatées, impliquant le remplacement de Si^{4+} par Al^{3+} et/ou Fe^{3+} dans les tétraèdres, ou celui d' Al^{3+} par Fe^{2+} , Mg^{2+} ou Mn^{2+} dans les octaèdres [45]. Il peut également y avoir la substitution éventuelle de Li^+ à Fe^{2+} ou Mg^{2+} dans ces derniers sites. Ces substitutions cationiques créent un déficit de charge compensé par la présence de cations (K^+), éventuellement hydratés, dans l'espace interfoliaire. Les micas se caractérisent par une excellente constante diélectrique, une faible conductivité thermique, une bonne résistance chimique et une faible solubilité dans l'eau.

I.3.7.4 Les oxydes de titane

L'oxyde de titane, TiO_2 , se présente sous trois formes cristallines distinctes : l'anatase, le rutile et le brookite. Ces phases cristallines sont fréquemment observées dans la nature altérée, avec la possibilité d'inclure diverses impuretés telles que le fer (Fe), le chrome (Cr), le vanadium (V), etc. L'anatase et le rutile cristallisent dans le système quadratique (tetragonal), tandis que le brookite adopte une structure orthorhombique [47]. L'anatase se trouve couramment sous

forme de particules fines, conférant aux kaolins une teinte gris jaunâtre. Généralement présente de manière individualisée et libre de kaolinite, elle est souvent présente sous forme de particules distinctes dans la roche [42]. Dans les kaolins sédimentaires, la teneur en oxydes de titane peut atteindre 3,5 % en poids, tandis que les kaolins primaires en renferment beaucoup moins, soit environ 0,5 %. Dans la fraction d'argile des kaolins sédimentaires, les oxydes de titane ont été principalement identifiés sous forme d'anatase, bien que des traces d'autres espèces telles que le leucoxène et le brookite aient également été décelées (Weaver, 1968). Ces oxydes de titane sont généralement fortement altérés par le fer, ce qui entraîne des variations de couleur allant du jaune au brun foncé.

I.3.7.5 Les feldspaths

Les feldspaths sont une famille de minéraux très répandus dans la croûte terrestre, constituant environ 60 % de sa composition. Ces minéraux appartiennent au groupe des tectosilicates et se caractérisent par leur structure cristalline tridimensionnelle. Il existe trois principaux types de feldspaths : l'orthose (ou orthoclase), l'albite et l'anorthite, qui varient en composition chimique. Ces minéraux sont souvent classés en deux groupes : les feldspaths potassiques, qui comprennent principalement l'orthose, et les feldspaths plagioclases, qui incluent l'albite et l'anorthite [47].

I.3.7.6 Les matières organiques

La présence de matières organiques dans les kaolins peut avoir plusieurs implications sur leurs propriétés et utilisations. Ces composés peuvent provenir de la décomposition de la matière végétale, de micro-organismes ou d'autres sources organiques, contribuant ainsi à la coloration des kaolins [46]. La décomposition de cette matière organique peut libérer des composés qui affectent la couleur des kaolins, les teintant parfois de nuances allant du jaune au brun. Leur présence peut influencer la texture des kaolins, conduisant à la formation d'agrégats ou de nodules, ce qui peut avoir des conséquences sur la facilité de traitement et la qualité du kaolin extrait. Ces composés peuvent également affecter la plasticité des kaolins. Dans certains cas, ils agissent comme agents liants, améliorant la plasticité du matériau. Cependant, une quantité excessive peut entraîner une plasticité indésirable, compliquant les processus de mise en forme. Les matières organiques influent également sur les propriétés thermiques des kaolins. Lors de la cuisson, la combustion de ces composés peut provoquer des changements dans la structure du kaolin, affectant ainsi ses propriétés finales. Leur présence peut poser des

problèmes lors de la cuisson du kaolin, générant des gaz et entraînant des bulles indésirables ou des fissures dans les produits céramiques finaux.

I.4 Traitement de la surface de la kaolinite

Depuis les années 1990, de nombreuses modifications de surface de la kaolinite ont été rapportées [48]. Ces modifications reposent principalement sur l'utilisation des composés alkoxy-silanes, d'agents cationiques ou anioniques [49], ainsi que sur l'intercalation interlamellaire de molécules organiques [50]. Plus récemment, des études ont également exploré l'intercalation interlamellaire suivie d'une exfoliation des microcristaux de kaolinite [51].

I.4.1 Traitement par les organosilanes.

Les traitements développés ces dernières années s'appuient sur des modifications chimiques utilisant des composés organosilanes. Ce procédé exploite la présence de groupements hydroxyyles tels qu'Al-OH et Si-OH sur la surface de la kaolinite, capables de réagir avec les groupes alkoxy-silanes des agents de greffage. Divers alkoxy-silanes fonctionnalisés, notamment le (3-aminopropyl)triéthoxy-silane, ont été récemment employés pour modifier la surface de la kaolinite [52].

Le processus de silanisation se déroule en deux étapes :

- Une hydrolyse des fonctions alkoxy des agents de greffage, conduisant à la formation de fonctions silanols.
- Une réaction de condensation entre les fonctions silanols formées et les groupes OH présents à la surface des minéraux argileux.

Les matériaux résultants sont des composés hybrides inorganiques, caractérisés par une couche organique greffée sur la surface de la kaolinite.

Le mécanisme des réactions de greffage des organosilanes sur les silicates argileux a été étudié de manière approfondie [53]. Dans le cas spécifique de la kaolinite, deux étapes sont identifiées :

- La première correspond à l'hydrolyse des groupes alkoxy-silanes pour générer des fonctions silanols.
- La seconde implique la condensation de ces fonctions silanols avec les groupes hydroxyyles présents à la surface de la kaolinite.

Ces réactions conduisent à la formation de liaisons covalentes. Idéalement, toutes les fonctions silanols interagissent avec les hydroxyles de surface, bien que des condensations puissent également se produire entre les silanols des molécules d'agent de greffage (organosilanols) [54].

I.4.2 Traitement par d'autres réactifs

Parmi les traitements chimiques favorisant des interactions entre des molécules organiques et la surface de la kaolinite, bien que plus faibles que dans le cas précédent, deux stratégies principales sont souvent utilisées.

La première stratégie consiste à traiter directement la kaolinite sous forme de poudre par voie sèche. Une méthode décrite par Mareri et al. (1998) [55] propose de traiter la surface de la kaolinite avec deux agents anioniques différents, à savoir les sels sodiques d'acide stéarique et du sulfonate de naphthalène. Le mode opératoire consiste à mélanger ces agents avec la kaolinite à sec. L'objectif principal de ce traitement est d'incorporer la kaolinite modifiée dans une matrice polymérique de basse polarité (polypropylène), où elle peut agir comme nanocharge.

Cependant, les traitements appliqués dans ce contexte n'ont pas montré d'améliorations significatives concernant la dispersion ou les propriétés mécaniques des composites kaolinites modifiée/polymère obtenus, comparés aux composites kaolinites non traitée/polymère. Les analyses mécaniques ont révélé que le module élastique et la résilience n'étaient pas significativement affectés, tandis que l'analyse d'image n'a pas montré d'amélioration notable de la dispersion des particules. Ce résultat est attribué au fait que le traitement est effectué sur de la kaolinite agglomérée, limitant l'accès à une partie significative de la surface spécifique de la charge minérale.

La deuxième stratégie consiste à traiter les particules de kaolinite par voie humide, soit en suspension aqueuse, soit dans un solvant organique. En milieu aqueux, des dispersants peuvent être utilisés pour neutraliser les charges positives des surfaces latérales de la kaolinite. Cette méthode favorise une dispersion homogène des particules minérales, rendant toute leur surface disponible pour réagir avec l'agent de modification [56]. De plus, le choix du solvant et du dispersant joue un rôle déterminant dans l'efficacité du traitement, influençant la réactivité de la kaolinite et la stabilité de la suspension obtenue.

I.4.3 Traitement thermique

Lors des processus de calcination, la kaolinite perd son eau « structurale » (groupements hydroxyles), libérée sous forme de vapeur, pour former une structure amorphe connue sous le nom de métakaolinite. Cette transformation est un processus endothermique qui se produit à une température d'environ 550 °C [57]. La calcination confère à la kaolinite un caractère plus hydrophobe, ce qui peut améliorer son affinité avec certaines matrices polymères [58].

Cependant, ce traitement entraîne également la perte de la structure feuilletée caractéristique de la kaolinite, aboutissant à des particules dont la taille atteint quelques dizaines de micromètres [59]. Les études concernant la calcination de la kaolinite et son incorporation dans des matrices polymères restent relativement rares.

Dans le cadre de cette thèse de doctorat, la métakaolinite (métakaolin commercial) est utilisée comme matière première pour la synthèse de dérivés de kaolinite tels que la zéolite LTA (Linde Type A) et des géopolymères [60].

I.4.4 Intercalation suivi par l'exfoliation

Les minéraux argileux constituent un groupe de minéraux capables de s'exfolier, c'est-à-dire que les feuillets composant les particules primaires peuvent s'écarter les uns des autres jusqu'à se séparer de manière irréversible [61]. La kaolinite, en particulier, possède des feuillets asymétriques résultant de la combinaison d'une couche siliceuse et d'une couche alumineuse. Cette asymétrie génère des dipôles forts entre les feuillets, entraînant une énergie de cohésion élevée [62].

Cependant, les liaisons hydrogène qui unissent les feuillets permettent aux minéraux de type 1:1, tels que la kaolinite, d'être intercalés par des molécules polaires de petite taille. Parmi les exemples rapportés dans la littérature figurent le formamide, le diméthylsulfoxyde (DMSO), la nitroaniline, l'urée et l'acétamide [63]. Ces molécules, en augmentant l'espacement basal des feuillets, favorisent une intercalation observable par diffraction des rayons X (DRX).

Ferreira et Lagaly (2005) ont décrit un processus en trois étapes pour exfolier la kaolinite : dans un premier temps, ils ont intercalé la kaolinite avec du méthanol, puis remplacé le méthanol par de la n-octadécylamine, avant de disperser le produit obtenu dans du toluène [64]. Une autre approche, proposée par Letaïef et Detelleir (2009), combine un traitement chimique à base de polyélectrolytes et un traitement mécanique, permettant d'obtenir une kaolinite exfoliée confirmée par l'absence de réflexions dans la direction 001 en DRX [65].

La lixiviation bactérienne, quant à elle, constitue une technique prometteuse pour améliorer la qualité des kaolins destinés à l'industrie céramique. Ce procédé repose sur l'utilisation de bactéries capables d'éliminer le fer structural et le fer « libre » (lié à des oxydes ou micas associés). Par exemple, le métabolisme de *Bacillus cereus* permet, après trois mois de traitement, d'extraire 49 % du fer en position octaédrique, tout en limitant le déplacement de l'aluminium à 5 % [6]. Lee et al. (1999) ont obtenu un taux de lessivage maximal de 44-45 % en utilisant un ratio sucre/argile de 5 %, améliorant ainsi la blancheur de l'argile de 63 à 80 et réduisant l'indice de rouge de 1,3 à 3,5 [67]. De leur côté, Housseini et al. (2007) ont utilisé *Aspergillus Niger* pour un traitement microbien efficace [68].

I.5 Principaux usages industriels du kaolin

Le kaolin, avec ses propriétés physiques et chimiques uniques, est largement utilisé dans divers secteurs industriels. L'industrie de la céramique bénéficie du kaolin en tant qu'agent de liaison, améliorant la plasticité de l'argile pour faciliter le moulage et la mise en forme des produits céramiques tout en contribuant à leur blancheur caractéristique. Dans l'industrie papetière, le kaolin est un composant clé, agissant comme agent de revêtement pour améliorer l'opacité, la brillance et l'imprimabilité du papier.

Le secteur du caoutchouc utilise le kaolin comme agent de renforcement, améliorant ainsi la résistance, la flexibilité et la durabilité des produits en caoutchouc. De même, l'industrie plastique tire avantage du kaolin en tant que charge et agent de renforcement, améliorant les propriétés mécaniques, la stabilité dimensionnelle et la résistance aux chocs des produits en plastique.

Le kaolin trouve également sa place dans l'industrie cosmétique, où il est utilisé dans des produits tels que les poudres, les crèmes et les masques faciaux en raison de ses propriétés absorbantes et de sa douceur. Dans l'industrie pharmaceutique, le kaolin est utilisé pour la fabrication de comprimés et de gélules en raison de ses propriétés liantes et désintégrant, ainsi que comme agent anti-diarrhéique.

L'industrie des catalyseurs profite du kaolin en tant que support en raison de sa structure poreuse et de sa surface spécifique élevée. Dans le domaine des peintures et revêtements, le kaolin est un pigment et un agent d'opacification, améliorant la couverture et la durabilité des produits finis. En alimentation, le kaolin est parfois utilisé comme agent anti-agglomérant, notamment dans la production de produits en poudre tels que le sucre, les épices et les compléments alimentaires.

Ces diverses applications témoignent de la polyvalence du kaolin, démontrant comment ses propriétés uniques sont exploitées dans une gamme étendue d'industries pour améliorer la qualité et les performances des produits finis.

I.6 Application des kaolins dans l'adsorption

Les kaolins sont couramment employés en tant qu'adsorbants dans le traitement des métaux lourds et des colorants textiles, bénéficiant de leurs propriétés physiques et chimiques avantageuses. Dans le contexte de l'adsorption des métaux lourds, les kaolins présentent une surface spécifique relativement élevée et des sites actifs propices à l'interaction avec les ions métalliques présents dans les eaux contaminées. De plus, leur surface chargée négativement favorise l'adsorption des ions métalliques positifs par des interactions électrostatiques, et ils ont la capacité de former des complexes chimiques avec les métaux lourds, facilitant ainsi leur séquestration et leur élimination. Cette adsorption contribue non seulement à réduire la concentration des métaux lourds, mais aussi à diminuer la toxicité de l'eau traitée.

Dans le domaine de l'adsorption des colorants textiles, les kaolins démontrent une haute capacité d'adsorption grâce à leur surface spécifique étendue. Leurs interactions physiques, telles que l'adsorption physique et les interactions électrostatiques, ainsi que des interactions chimiques spécifiques, leur permettent de retenir efficacement les colorants. Ces propriétés font des kaolins des matériaux essentiels dans le traitement des eaux usées textiles, où ils sont utilisés pour éliminer les colorants indésirables, contribuant ainsi à réduire la pollution des effluents textiles. En éliminant les colorants, les kaolins améliorent la clarté de l'eau traitée, répondant aux normes environnementales en vigueur. En résumé, les kaolins, en tant qu'adsorbants polyvalents, jouent un rôle crucial dans la dépollution environnementale en éliminant les métaux lourds et les colorants textiles des eaux contaminées, mettant en valeur leur efficacité dans ces applications spécifiques.

I.7 Localisation géographique et géologie des argiles l'étudiées

Notre étude se concentre sur l'analyse et la caractérisation physico-chimique de deux kaolins d'origine française provenant du bassin des Charentes. Nous avons choisi ces échantillons, Kca et Kcm, en raison de leur diversité en impuretés minérales, notamment la gibbsite, la pyrite, la goethite, l'anatase, le rutile et les matières organiques. Ces impuretés influencent directement les propriétés des kaolins, notamment leur capacité d'adsorption, ce qui en fait des matériaux intéressants pour des applications spécifiques.

Le bassin des Charentes, localisé à l'ouest du massif central français, au nord de la région Aquitaine et au nord-est de Bordeaux, est composé d'une série de bassins reposant sur des dépôts deltaïques qui reposent eux-mêmes sur un socle calcaire du secondaire. Ces kaolins sont à l'origine des produits de l'altération, dans un climat chaud et humide, des granites du massif central, avec un lessivage régulier des ions libérés. Ces dépôts primaires ont ensuite été érodés, et les kaolins ont été transportés par des cours d'eau ou des torrents avant d'être déposés dans une plaine littorale sous forme de lentilles, profitant de dépressions topographiques telles que des lacs, des marécages, des zones d'affaissement ou de soutirage karstique.

La stratification et la granulométrie des dépôts, influencées par les variations de l'énergie des cours d'eau, déterminent la pureté et la composition des kaolins récoltés. Les ruisseaux alimentant ces dépressions se débarrassent des sables et des graviers qui se déposent dès que l'énergie du milieu de transport diminue (à l'entrée de la cuvette), tandis que l'argile se dépose lentement au cœur de la lentille. Certaines couches contiennent des accumulations ligniteuses en raison de la végétation présente dans les marécages. Ces conditions géologiques et climatiques confèrent aux kaolins des caractéristiques uniques, adaptées à des applications variées telles que l'adsorption et la catalyse.

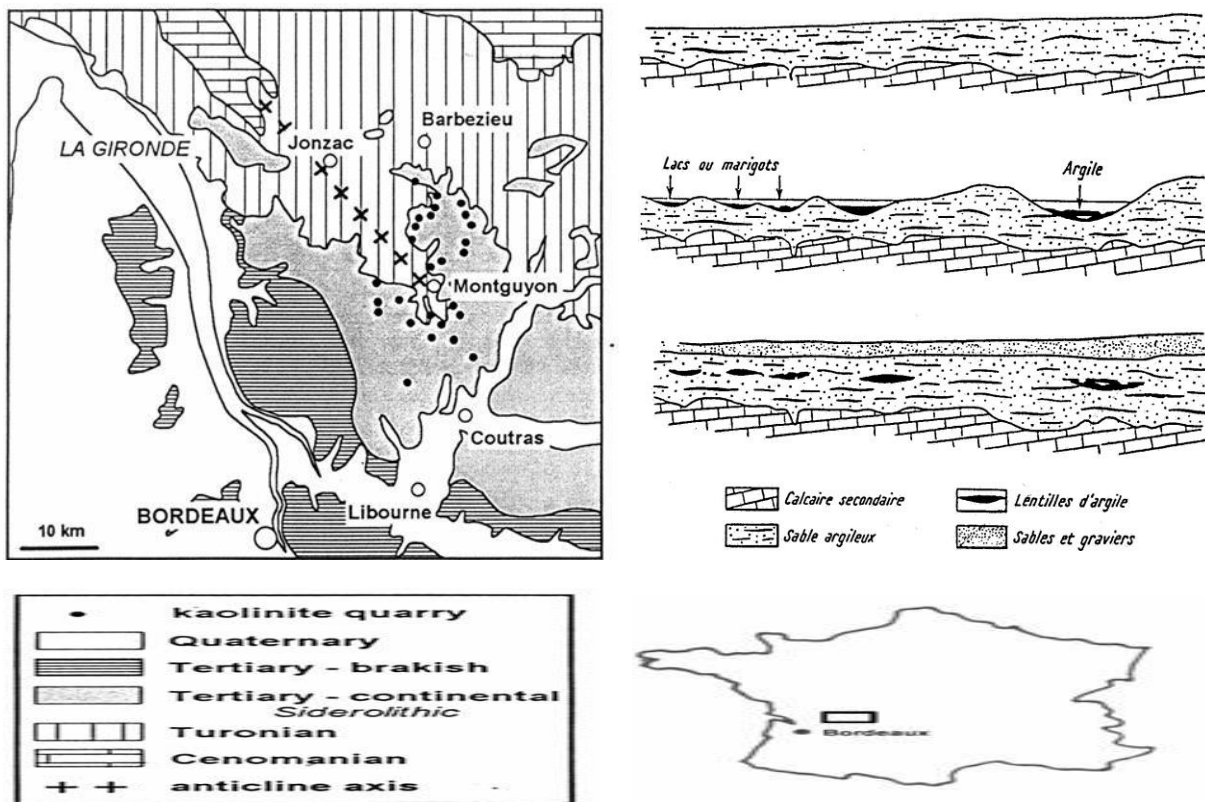


Figure I.4 Carte géologique du bassin des Charentes [71].

I.7.1 Conclusion

Les argiles, en tant que minéraux issus de la décomposition des roches, jouent un rôle crucial dans divers secteurs grâce à leurs propriétés uniques telles que la plasticité élevée et la capacité d'adsorption d'eau. Leur utilisation s'étend de l'industrie céramique et de la construction à des applications médicales et cosmétiques, soulignant leur polyvalence et leur importance dans notre quotidien. Les impuretés des kaolins sont principalement les minéraux accessoires accompagnants la kaolinite selon le type de kaolins (primaires ou secondaires). Ces impuretés incluent généralement le quartz, les feldspaths, les micas, l'anatase et/ou le rutile, le gypse, la gibbsite et la goethite [4]. La présence de ces impuretés peut affecter la qualité du kaolin pour ses applications industrielles ainsi que son efficacité dans l'adsorption des polluants des eaux. Des argiles spécifiques, comme la bentonite et la kaolinite, offrent des solutions innovantes dans des domaines aussi variés que la stabilisation des sols et le traitement des toxines. Avec une composition chimique et des propriétés physiques distinctives, les argiles continuent de démontrer leur valeur dans de multiples applications industrielles et environnementales. La recherche continue sur leurs propriétés pourrait encore élargir leurs usages futurs, renforçant leur rôle essentiel dans divers domaines.

Références bibliographiques

- [1] Bentahar Yassine. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Thèse de Doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis, France. 2016.
- [2] Caillere S., Henin S., Rautureau M. Minéralogie des argiles: 1. Structures et propriétés physico-chimiques. 2. Classification et nomenclatures. Masson, Paris, France. 1982.
- [3] Caillère S. Minéralogie des argiles. 2. Classification et nomenclature. Actualités scientifiques et agronomiques. 1982.
- [4] Bouzidi Nedjima. Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson. Thèse de Doctorat, Université de Bejaia, Algérie. 2012.
- [6] Soro N.S. Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite. Thèse de Doctorat, GEMH, ENSCI Limoges, France. 2003.
- [7] Grimshaw R.W. The Chemistry and Physics of Clays. Oxford University Press, Oxford, Royaume-Uni. 1971.
- [8] Murray H.H. Traditional and New Applications for Kaolin, Smectite, and Palygorskite. Applied Clay Science. 2000;17:207–221.
- [9] Christidis G.E., Dunham A.C. Composition and Properties of Kaolins. Clays and Clay Minerals. 1997;45:85–98.
- [10] Guggenheim S., Martin R.T. Definition of Clay and Clay Mineral. Clays and Clay Minerals. 1995;43:255–256.
- [11] Das S.K., Kumar A. Kaolin Applications in Ceramics. Journal of Asian Ceramic Societies. 2014;2:34–50.
- [12] Bolland M.J., Posner A.M. Thermal Properties of Kaolinite. Journal of Colloid and Interface Science. 1975;50:140–150.
- [13] Nandi B.K., et al. Adsorption Characteristics of Kaolinite. Chemical Engineering Journal. 2006;117:39–47.
- [14] Sposito G. The Surface Chemistry of Soils. Oxford University Press, Oxford, Royaume-Uni. 1984.
- [15] Harben P.W. Industrial Minerals: A Global Geology. Metal Bulletin, Londres, Royaume-Uni. 1995.
- [16] White G.N., et al. Kaolin Uses in Paper. Applied Clay Science. 1999;15:1–8.
- [17] Bhattacharyya K.G., Gupta S.S. Adsorption of Heavy Metals on Kaolin. Chemical Engineering Journal. 2010;156:379–385.
- [18] Wilson M.J. Rock-Forming Minerals: Volume 3B, Clay Minerals. Geological Society of

London, Londres, Royaume-Uni. 2013.

[19] Moore D.M., Reynolds R.C. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press, Oxford, Royaume-Uni. 1989.

[20] Sparks D.L. Environmental Soil Chemistry. Academic Press, San Diego, USA. 2003.

[21] Sposito G. The Surface Chemistry of Soils. Oxford University Press, Oxford, Royaume-Uni. 1984.

[22] Grim R.E. Clay Mineralogy. McGraw-Hill, New York, USA. 1968.

[23] Moore D.M., Reynolds R.C. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press, Oxford, Royaume-Uni. 1989.

[24] Bailey S.W. Structures of Layer Silicates. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 1988;19:1–124.

[25] Murray H.H. Traditional and New Applications for Kaolin, Smectite, and Palygorskite. Applied Clay Science. 2000;17:207–221.

[26] Guggenheim S., Martin R.T. Definition of Clay and Clay Mineral. Clays and Clay Minerals. 1995;43:255–256.

[27] Aparicio P., Galán E. Influence of Associated Minerals on Kaolinite Crystallinity Indices. 1999.

[28] Delineau T. Structural Imperfections Induced by Iron in Kaolinite. 1994.

[29] Aparicio P., Galán E., Ferrell R. Morphological and Crystallographic Relationships in Kaolinite Microcrystals. 2004.

[30] Zhang Y., et al. Chemical Activation of Kaolinite for Industrial Applications. Journal of Mineral Processing. 2011.

[31] Lee H., et al. Surface Modification of Kaolinite for Enhanced Polymer Composites. Materials Science and Engineering. 2014.

[32] Wu X., et al. Thermal Treatment of Kaolinite: Effects on Properties and Applications. Journal of Applied Clay Science. 2016.

[33] Wang J., et al. Surface Modification of Kaolinite with Silane Coupling Agents for Enhanced Performance. Surface and Interface Analysis. 2018.

[34] Fagel N. Géologie des argiles, chapitre 3. Université de Liège, Belgique. 2005.

[35] Eslinger M., Peaver D.J., Schroeder P.A. Clay Minerals for the Petroleum Geologists and Engineers. SEPM Short Course Notes. 1988;84(2):464–465.

[36] Brindley G.W., Brown G. Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification. Mineralogical Society Monograph. 1980;5:323.

[37] Kolli M. Elaboration and Characterization of a Refractory Based on Algerian Kaolin.

Ceramics International. 2007;33:1435–1443.

[38] Helgeson H.C., Garrels R.M., Mackenzie F.T. Evaluation of Irreversible Reactions in Geochemical Processes Involving Mineral and Aqueous Solutions: II Applications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1969;33:455–481.

[39] Bish D.L., Van Dreele R.B. Rietveld Refinement of Non-Hydrogen Atomic Positions in Kaolinite. *Clays and Clay Minerals*. 1989;37:289–296.

[40] Cases J.M., Cunin P., Grillet Y., Poinignon C., Yvon J. Methods of Analysing Morphology of Kaolinites: Relations Between Crystallographic and Morphological Properties. *Clay Minerals*. 1986;21:55–68.

[41] John S.M., Pask J.A. Role of Impurities of Mullite from Kaolinite and Al_2O_3 - SiO_2 Mixtures. *Ceram. Bull.* 1982;61(8):838–842.

[42] Saleh A.M., Jhon A.A. The Crystallinity and Surface Characteristics of Synthetic Ferrihydrite and Its Relationship to Kaolinite Surfaces. *Clay Minerals*. 1984;19:745–755.

[43] Folette E.A.C. The Retention of Amorphous, Colloïdal ‘Ferric Hydroxide’ by Kaolinites. *Journal of Soil Science*. 1965;16:334–341.

[44] Gridi-Bennadji F. Matériaux de Mullite à Microstructure Organisée Composés d’Assemblages Muscovite–Kaolinite. Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France. 2007.

[45] Aguilera N.H., Jackson M.L. Iron Oxide Removal from Soils and Clays. *Soil Sci. Proc.* 1953;359–364.

[46] Ouis N. Synthèses et Caractérisations Physico-Chimiques de Polymères Hybrides. Thèse de Doctorat, Université Es-Senia, Oran, Algérie. 2004.

[47] Sebastia J. Prise en Compte de la Réactivité de Différentes Fractions des Matières Organiques du Sol dans la Prévision de la Spéciation des Métaux : Cas du Cuivre. Thèse AgroParisTech, France. 2007.

[48] Duxbury J.M., Khan M.I. Surface Modification of Kaolinite by Alkoxysilanes. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1990;138(2):472–477.

[49] Aranda M.A.G., Vilche G. Modification of Kaolinite with Cationic and Anionic Surfactants. *Clay Minerals*. 1995;30(2):129–138.

[50] Zhou Y., Xu J. Intercalation of Organic Molecules in Kaolinite for Enhanced Properties. *Journal of Materials Science*. 2005;40(3):653–659.

[51] Sánchez-Soto P.J., Sánchez-Jiménez P. Intercalation and Exfoliation of Kaolinite: New Approaches in Surface Modification for Industrial Applications. *Applied Clay Science*. 2012;56(1):14–21.

- [52] Functionalization of Kaolinite Surfaces with Organosilanes. Chemical Society Reviews. 1987.
- [53] Ruiz-Hitzky E., et al. Organosilane Grafting on Layered Silicates: Mechanisms and Applications. Advanced Materials. 1986.
- [54] Lagaly G. Clay Mineral Surface Modifications and Their Interactions with Organic Molecules. Applied Clay Science. 2004.
- [55] Mareri P., et al. Surface Treatment of Kaolinite for Polymeric Composite Applications. Journal of Applied Polymer Science. 1998.
- [56] Lagaly G. Clay Surface Modifications and Their Role in Composite Materials. Applied Clay Science. 2004.
- [57] Grim R.E. Clay Mineralogy. McGraw-Hill, New York, USA. 1968.
- [58] Sabir B.B., Wild S., Bai J. Metakaolin and Its Applications in Cement-Based Systems. Cement and Concrete Composites. 2000.
- [59] Singh M., Middendorf B. Thermal Activation of Clays for Geopolymer Synthesis: A Review. Applied Clay Science. 2008.
- [60] Davidovits J. Geopolymer Chemistry and Applications. Institut Geopolymere, France. 2008.
- [61] Grim R.E. Clay Mineralogy. McGraw-Hill, New York, USA. 1968.
- [62] Murray H.H. Applied Clay Science: The Role of Clays in Industrial Applications. 2000.
- [63] Weiss A. Intercalation Chemistry of Kaolinite. Clays and Clay Minerals. 1984.
- [64] Ferreira S., Lagaly G. Kaolinite Modification and Intercalation. Clay Minerals. 2005.
- [65] Letaïef S., Detelleir M. Chemical and Mechanical Treatment for Kaolinite Exfoliation. Applied Clay Science. 2009.
- [66] Rao C.R.M. Microbial Processing of Kaolinite for Iron Removal. 2008.
- [67] Lee J., Park J., Kim K. Biolixiviation of Fe from Kaolinite Using Microorganisms. Journal of Microbial Methods. 1999.
- [68] Housseini S., et al. Use of *Aspergillus Niger* for Kaolin Bioprocessing. Clay Minerals. 2007.

I. Introduction

Depuis l'aube de la civilisation, les colorants naturels, obtenus à partir de plantes, minéraux et insectes, témoignent de la créativité humaine en harmonie avec la nature. La révolution industrielle a bouleversé cette dynamique avec l'émergence des colorants synthétiques, permettant une production massive mais au coût environnemental élevé. Aujourd'hui, ces colorants, omniprésents dans divers secteurs (textile, cosmétique, pharmacie, etc.), posent de sérieux problèmes de pollution, notamment dans les eaux, avec des impacts négatifs sur la santé humaine. Les efforts pour développer des alternatives écologiques, comme les colorants biodégradables, progressent mais restent encore insuffisants face à l'ampleur du problème.

Les métaux lourds, issus d'activités naturelles et anthropiques (mines, agriculture, industries), aggravent cette pollution par leur toxicité, leur accumulation dans les organismes et leur persistance dans l'environnement. Leur gestion est essentielle pour limiter leurs effets néfastes sur la santé et les écosystèmes. Une surveillance accrue des sources de contamination et une meilleure sensibilisation des acteurs industriels sont nécessaires pour freiner leur propagation.

L'adsorption se révèle une méthode efficace pour traiter les eaux usées contaminées par des colorants textiles et des métaux lourds. Ce processus repose sur des interactions physiques ou chimiques entre les polluants et des matériaux adsorbants comme le charbon actif ou les kaolins. Son efficacité dépend de facteurs tels que la surface de l'adsorbant, le pH, la concentration des polluants et les conditions du milieu, nécessitant une optimisation précise pour des performances maximales.

II.1 Les colorants synthétiques

Un colorant est un composé ayant la capacité de teindre une substance de manière durable. Il se caractérise par la présence d'assemblages de groupements chromophores, d'autochromes et de structures aromatiques conjuguées. Ces groupements possèdent la propriété de convertir la lumière blanche du spectre visible (de 380 à 750 nm) en lumière colorée. Les chromophores sont des agencements d'atomes portant une double liaison ou plus, formant une séquence conjuguée avec le reste de la molécule. Ces groupements sont responsables de la coloration de la molécule. Le tableau II.1 répertorie les principaux groupements chromophores classés par intensité croissante. Les autochromes, des groupes d'atomes ionisables, ont la capacité de modifier la fréquence d'absorption d'un chromophore, facilitant ainsi la fixation des colorants sur la substance.

Tableaux II.1 Les principaux groupements chromophores classés par intensité croissante [1].

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.1.1 Classification des colorants

La classification des colorants textiles se base sur plusieurs critères, tels que leur origine, leur structure chimique, ou encore leur mode de fixation sur les fibres. En général, les colorants peuvent être classés selon deux approches. La première est une classification chimique, qui prend en compte la composition chimique des colorants. La seconde est une classification tinctoriale, qui se fonde sur la méthode d'application des colorants sur différents substrats tels que le textile, le papier, le cuir, etc.

II.1.1.1 Classification chimique

La classification chimique des colorants textiles repose sur la composition moléculaire (nature du chromophore) des colorants.

- Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont définis par la présence du groupe azo (-N=N-) dans leur structure moléculaire. Ce groupe azo confère aux colorants une propriété de chromophore grâce à sa propriété résistive à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène [2], permettant l'absorption et la réflexion de la lumière visible, ce qui donne la couleur. Ces colorants sont polyvalents et sont couramment utilisés pour teindre une variété de fibres, notamment le coton, la laine, la soie et les fibres synthétiques. Leur large gamme d'applications en fait l'une des catégories les plus utilisées dans l'industrie textile. Les colorants azoïques peuvent être appliqués de différentes manières, notamment par trempage, pulvérisation ou application en phase vapeur. La fixation des colorants sur les fibres peut se faire par divers mécanismes, tels que la formation de liaisons covalentes. Certains colorants azoïques peuvent être sujets à des préoccupations en matière de santé et d'environnement. Certains d'entre eux peuvent se décomposer en substances libérant

des amines aromatiques potentiellement cancérigènes. En réponse à ces préoccupations, des réglementations ont été mises en place pour limiter l'utilisation de certains colorants azoïques dans l'industrie textile.

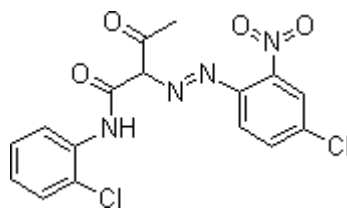


Figure II.1.1 structure du Jaune 3 [2].

- Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés constituent une classe importante de colorants utilisés dans diverses applications, y compris l'industrie textile. Un exemple bien connu de colorant triphénylméthane est la Gentiane Violet (ou Violet de Gentiane). La structure générale des colorants triphénylméthanés comprend trois groupes phényle (tri-phényl) liés à un atome de carbone central (méthane). La structure peut varier en fonction des substituants attachés aux groupes phényle, ce qui influence les propriétés colorantes du composé [3].

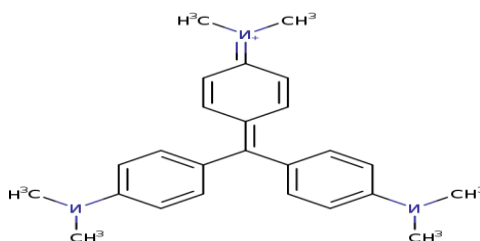


Figure II.1.2 structure du Violet de Gentiane [3].

- Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes partagent une structure moléculaire commune caractérisée par la présence du noyau indole ou d'une structure similaire. Ces colorants peuvent produire des teintes bleues, violettes ou vertes. Les colorants indigoïdes sont principalement utilisés dans l'industrie textile pour teindre le coton, le denim et d'autres fibres naturelles. Ils sont également employés dans la coloration du cuir, du papier et d'autres matériaux. Un exemple emblématique de colorant indigoïde est l'indigo lui-même. L'indigo et d'autres colorants indigoïdes ont une longue histoire d'utilisation, remontant à l'Antiquité. Ils sont appréciés pour leur stabilité et leur résistance à la décoloration, ce qui en fait des choix populaires pour la teinture de vêtements et

d'autres produits. Les techniques de production de l'indigo ont évolué au fil des siècles, mais son attrait intemporel persiste [4].

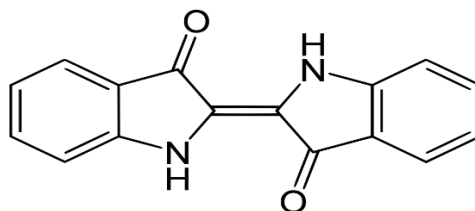


Figure II.1.3 structure de L'indigo [4].

- Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes possèdent une structure moléculaire comportant un noyau xanthène, qui est un système polycyclique d'atomes de carbone. Cette structure confère aux colorants xanthènes des propriétés fluorescentes. Les colorants xanthènes, en particulier la fluorescéine, sont largement utilisés dans divers domaines, notamment en biologie cellulaire pour le marquage des cellules, en tant que traceurs fluorescents, et dans l'industrie alimentaire pour la coloration de certains produits. La fluorescéine comme exemple et d'autres colorants xanthènes sont appréciés pour leur capacité à produire une fluorescence vive et leur utilisation polyvalente dans des applications diverses, de la recherche scientifique à l'industrie. Ces colorants jouent un rôle important dans le domaine de l'imagerie et de l'identification des substances grâce à leur propriété distinctive de fluorescence [5].

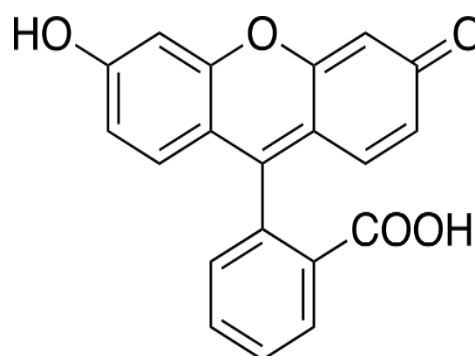


Figure II.1.4 structure de la fluorescéine [5].

- Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont définis par la présence du noyau anthraquinone dans leur structure moléculaire. L'anthraquinone est un système polycyclique d'atomes de carbone

qui confère aux colorants de cette classe des propriétés colorantes particulières. Les colorants anthraquinoniques sont couramment utilisés dans l'industrie textile pour la teinture des fibres naturelles, comme le coton et la laine. L'alizarine, en particulier, a été historiquement utilisée pour teindre en rouge et a joué un rôle clé dans le développement de l'industrie textile. L'alizarine est un colorant anthraquinonique extrait traditionnellement de la racine de garance, bien que des méthodes de synthèse aient été développées. Sa structure moléculaire est basée sur le noyau anthraquinone avec des groupes fonctionnels oxygénés. Bien que l'alizarine soit l'un des exemples les plus célèbres de colorants anthraquinoniques, d'autres colorants de cette classe ont également été développés et utilisés dans diverses applications. La synthèse de colorants anthraquinoniques a évolué au fil du temps, mais leur utilisation dans l'industrie textile demeure significative [6].

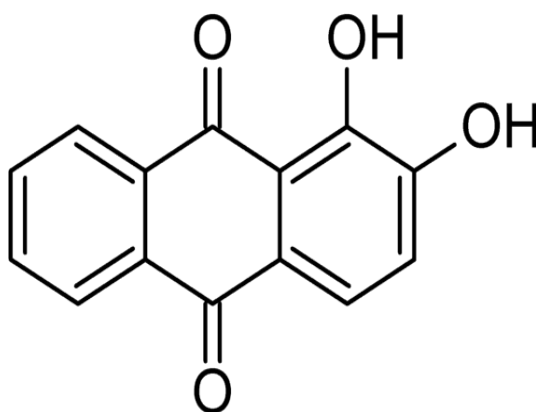


Figure II.1.5 structure de l'alizarine [6].

- Les phtalocyanines

Les phtalocyanines représentent une classe importante des colorants organiques largement utilisés dans diverses applications. Un exemple bien connu de colorant phtalocyanine est le bleu de phtalocyanine. Cette classe des pigments organiques sont caractérisé par la présence d'un noyau phtalocyanine. Ce noyau est constitué de quatre unités isoindoliques reliées entre elles par des liaisons azotées. Le bleu de phtalocyanine est un colorant phtalocyanine couramment utilisé, particulièrement dans l'industrie des encres, des peintures et des matières plastiques. Sa structure moléculaire présente le noyau phtalocyanine avec des atomes de carbone, d'hydrogène, de nitrogène et de chlore. Les phtalocyanines sont appréciées pour leur stabilité chimique, leur résistance à la lumière et leur intensité colorante. Elles sont souvent choisies

pour leur brillance et leur teinte vibrante, et leur utilisation s'étend à plusieurs domaines de l'industrie, de la technologie des encres à la coloration artistique [7].

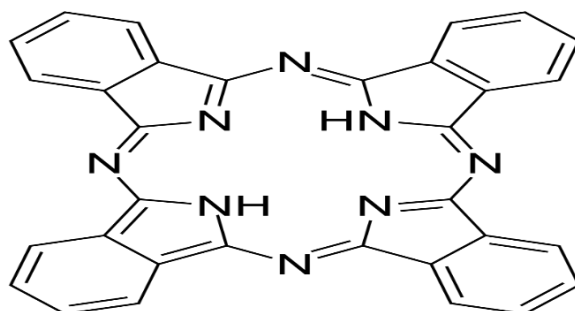


Figure II.1.6 structure du Bleu de Phthalocyanine [7].

- Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés sont caractérisés par la présence de groupes fonctionnels nitro (-NO₂) ou nitroso (-NO) dans leur structure moléculaire. Ces groupes peuvent influencer les propriétés colorantes ainsi que d'autres caractéristiques chimiques des composés. Le rouge congolais est un exemple de colorant nitroso. Sa structure moléculaire présente le groupe nitroso (-NO). Les colorants nitrés et nitrosés sont utilisés dans diverses applications, y compris l'industrie textile, la coloration des plastiques, la teinture de papier et d'autres matériaux. Certains de ces colorants peuvent également avoir des applications dans le domaine biomédical et être utilisés comme indicateurs colorimétriques. Il est essentiel de noter que certains colorants nitrés ont été associés à des problèmes de sécurité et de toxicité, et certaines réglementations régissent leur utilisation. Les colorants nitrés et nitrosés ont des propriétés colorantes variées, et leur application nécessite une attention particulière aux normes et réglementations en vigueur [8].

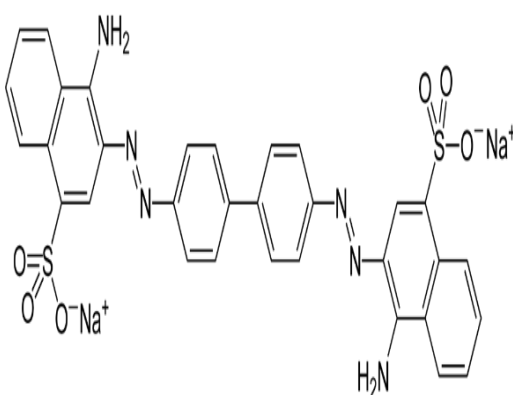


Figure II.1.7 Structure du Rouge Congolais [8].

II.1.1.2 Classification tinctoriale

La classification tinctoriale des colorants se base sur la manière dont ces substances sont appliquées sur les substrats, tels que les textiles, le papier, le cuir, etc. En fonction de leurs propriétés chimiques et des caractéristiques des fibres à teindre.

- Les colorants acide ou anionique

Les colorants acides sont généralement solubles dans l'eau, facilitant leur utilisation dans des procédés de teinture aqueux. Ces colorants portent des charges négatives sur leurs molécules. Ces charges permettent aux colorants de se fixer sur les fibres textiles qui ont une charge positive, ce qui est courant dans le cas des fibres protéiques. Les colorants acides sont particulièrement efficaces pour teindre des fibres telles que la laine et la soie. La fixation se fait généralement dans un milieu acide, créant des conditions favorables pour la réaction chimique. Les colorants acides sont fréquemment utilisés dans l'industrie textile pour la teinture de tissus, de fils et de vêtements en laine ou en soie. Ces colorants sont disponibles dans une large gamme de couleurs, offrant aux fabricants et aux teinturiers une palette diversifiée pour la création de produits colorés. Il est important de noter que le terme "colorants acides" peut être utilisé de manière interchangeable avec "colorants anioniques". Ces colorants jouent un rôle clé dans l'industrie textile et offrent des solutions polyvalentes pour obtenir une large gamme de teintes sur des fibres spécifiques [9].

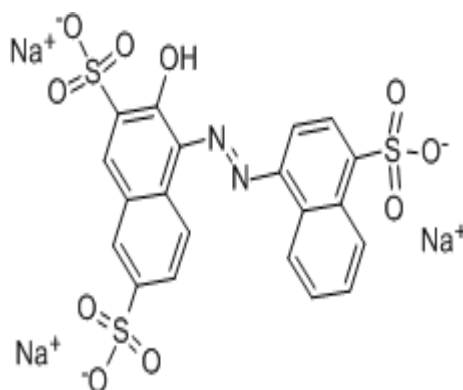


Figure II.1.8 Structure du colorant Acid red 27 [9].

- Les colorants basique ou cationique

Les colorants basiques sont généralement solubles dans l'eau, facilitant leur utilisation dans des procédés de teinture aqueux. Ces colorants portent des charges positives sur leurs molécules. Ces charges les rendent attractifs pour les fibres anioniques, qui portent une charge

négative. Les colorants basiques sont particulièrement utilisés pour teindre des fibres synthétiques telles que le nylon (polyamide). Ils ont une affinité particulière pour ces fibres et peuvent fournir des teintures vives et durables. La fixation des colorants basiques est généralement réalisée dans un milieu alcalin. Cela crée des conditions favorables pour que les colorants réagissent avec les fibres et s'y fixent de manière permanente. Ces colorants sont fréquemment utilisés dans l'industrie textile pour la teinture de fibres synthétiques, en particulier le nylon, utilisé dans la fabrication de bas, de vêtements de sport et d'autres articles. Comme pour les colorants acides, les colorants basiques sont disponibles dans une variété de couleurs, offrant une palette diversifiée pour les applications textiles. Les colorants basiques jouent un rôle important dans la teinture de fibres synthétiques, offrant une solution efficace pour créer des produits colorés durables et vibrants [10].

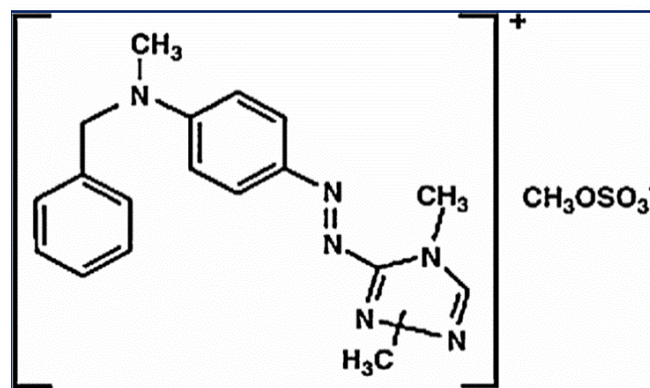


Figure II.1.9 Structure du colorant Rouge azucryl [10].

- Les colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants développés présentent un intérêt particulier en raison de leur processus de développement chimique, qui permet de créer des teintures insolubles et durables sur des substrats spécifiques, en particulier les fibres celluloses. Les colorants développés commencent par être insolubles dans l'eau, ce qui signifie qu'ils ne peuvent pas être appliqués directement sur le substrat. Le processus de développement implique généralement une diazotation, où un groupe diazo ($-N_2^+$) est introduit dans la molécule du colorant, suivi d'une réaction de couplage avec un composé aromatique pour former le colorant insoluble. Ces colorants sont souvent utilisés pour la teinture de fibres celluloses, comme le coton, en raison de leur affinité pour ces substrats. Une fois développés, ces colorants peuvent être stables et résistants aux lavages, offrant une tenue durable des couleurs sur les textiles teints. Les colorants développés sont utilisés dans l'industrie textile pour la teinture de tissus, de vêtements et d'autres produits en

coton. Ils peuvent également être utilisés dans d'autres applications, y compris la coloration du cuir et du papier [11].

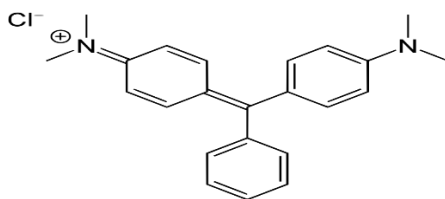


Figure II.1.10 Structure du colorant vert malachite [11].

- Les colorants de cuve

Les colorants de cuve appartiennent souvent à la classe des colorants azoïques. Ils sont généralement insolubles dans l'eau sous leur forme initiale. Avant d'être appliqués sur les fibres textiles, les colorants de cuve subissent un processus de réduction chimique pour les convertir en une forme soluble. Cela se fait généralement en présence de réducteurs chimiques tels que l'hydrosulfite de sodium. Une fois réduits, les colorants de cuve sont appliqués sur les fibres textiles, où ils sont à nouveau oxydés pour retrouver leur forme insoluble, assurant ainsi une fixation durable. Ils sont particulièrement adaptés pour la teinture des fibres celluloses telles que le coton, la viscose et le lin. Les colorants de cuve sont connus pour leur résistance au lavage, assurant une tenue durable des couleurs sur les textiles teints. Les colorants de cuve sont utilisés dans diverses applications textiles, y compris la teinture de vêtements, de linge de maison et d'autres produits en fibres naturelles. Un exemple célèbre de colorant de cuve est l'indigo, utilisé traditionnellement pour la teinture du denim. Ce processus de teinture est souvent appelé teinture à la cuve, en référence au réservoir (cuve) où les fibres sont immergées dans la solution de colorant [12].

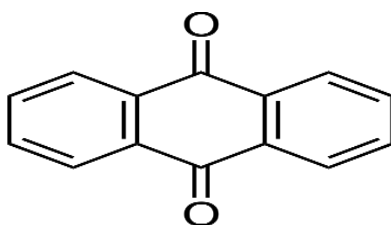


Figure II.1.11 Structure du colorant rouge anthraquinonique [12].

- Les colorants réactifs

Les colorants réactifs sont conçus pour réagir chimiquement avec les groupes fonctionnels des fibres textiles, en particulier les fibres celluloses comme le coton, la viscose et le lin.

Pendant le processus de teinture, les colorants réactifs forment des liaisons covalentes avec les groupes fonctionnels des fibres, offrant ainsi une excellente résistance au lavage et aux frottements. Les colorants réactifs sont disponibles dans une grande variété de couleurs vives et éclatantes, permettant une diversité de teintes sur les textiles. Ces colorants sont utilisés pour teindre divers types de fibres, y compris les fibres cellulosiques, la laine et certains types de fibres synthétiques. Les colorants réactifs sont largement utilisés dans l'industrie textile pour la teinture de vêtements, de linge de maison, et d'autres produits textiles. En raison de la fixation covalente, les couleurs obtenues avec des colorants réactifs sont généralement résistantes aux lavages répétés et à l'exposition à la lumière. Les colorants réactifs peuvent être utilisés dans diverses techniques de teinture, y compris la teinture par immersion, la teinture par épuisement et la teinture par impression. Un exemple de colorant réactif est le colorant réactif Blue 19, qui est utilisé dans l'industrie textile pour produire des nuances de bleu sur une variété de fibres. Ce colorant réactif, comme d'autres de sa catégorie, offre une excellente fixation et résistance aux lavages [13].

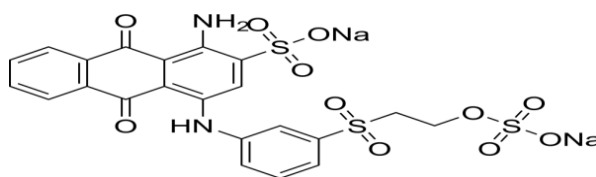


Figure II.1.12 Structure du colorant Blue 19 [13].

- Les colorants directs ou substantifs

Les colorants directs ont une affinité intrinsèque pour les fibres textiles. Ils peuvent adhérer directement à la surface des fibres sans avoir besoin d'agents auxiliaires. Ces colorants sont généralement solubles dans l'eau, facilitant leur application dans des procédés de teinture aqueux. La fixation des colorants directs se fait par adsorption sur les fibres. Ils peuvent former des liaisons physiques avec les molécules des fibres, ce qui les rend plus résistants aux lavages que d'autres types de colorants. Ils sont disponibles dans une large gamme de couleurs vives et peuvent produire des teintes riches sur les textiles. Les colorants directs sont utilisés dans diverses applications textiles, y compris la teinture de vêtements, de linge de maison et d'autres produits textiles. En raison de leur affinité directe, les procédés de teinture avec des colorants directs sont souvent plus simples que ceux utilisant d'autres types de colorants. Bien que moins

résistants aux lavages par rapport à certains autres types de colorants, les colorants directs peuvent offrir une bonne résistance aux lavages avec des soins appropriés. Un exemple de colorant direct est le colorant direct Blue 86, utilisé pour produire des nuances de bleu sur différentes fibres textiles [14].

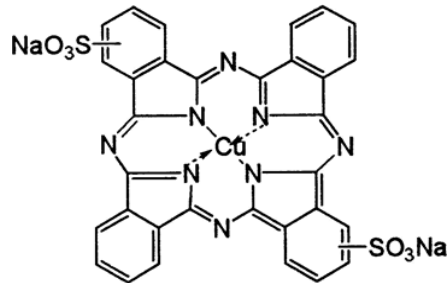


Figure II.1.13 Structure du colorant Blue 86 [14].

- Les colorants à mordant

Ces colorants requièrent l'utilisation de mordants pour améliorer leur adhérence aux fibres textiles. Les mordants les plus couramment utilisés comprennent l'alun, le sulfate de fer, et le sulfate de cuivre. Différents mordants peuvent être utilisés pour modifier les teintes obtenues. Par exemple, l'utilisation de sulfate de fer peut assombrir la teinte tandis que le sulfate de cuivre peut la rendre plus lumineuse. Les colorants à mordant sont souvent utilisés pour teindre des fibres protéiques telles que la laine et la soie, bien qu'ils puissent également être utilisés pour certaines fibres synthétiques. La fixation avec mordant offre généralement une meilleure stabilité des couleurs par rapport à certains colorants qui ne nécessitent pas de mordant. Le processus de teinture avec des colorants à mordant implique souvent deux étapes : la première consiste à appliquer le colorant, et la deuxième à appliquer le mordant. La fixation avec mordant peut améliorer la résistance au lavage des couleurs obtenues. Un exemple de colorant à mordant est la garance, un colorant rouge historiquement utilisé pour teindre la laine et d'autres fibres protéiques [15].

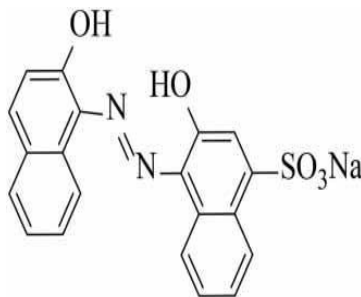


Figure II.1.14 Structure du colorant mordant black 17 [15].

- Les colorants dispersés

Les colorants dispersés sont spécialement conçus pour être compatibles avec les fibres synthétiques hydrophobes, qui repoussent naturellement l'eau. Bien que le terme "colorant dispersé" suggère une dispersion dans l'eau, ces colorants sont en réalité insolubles dans l'eau. Ils sont dispersés sous forme de très petites particules grâce à l'utilisation d'agents dispersants. Les particules de colorant dispersé sont extrêmement fines, souvent de l'ordre du micromètre. Cette finesse est essentielle pour permettre aux colorants de pénétrer dans les fibres synthétiques. Les colorants dispersés sont généralement utilisés dans des procédés de teinture par dispersion, où les fibres synthétiques sont immergées dans une solution contenant les particules dispersées. Ces colorants peuvent être utilisés sur une variété de fibres synthétiques, y compris le polyester, le nylon et l'acétate. Les couleurs obtenues avec des colorants dispersés sont souvent stables et résistantes aux lavages et à la lumière. La teinture avec des colorants dispersés peut nécessiter des températures élevées et une grande quantité d'eau, ce qui peut être énergivore. Un exemple courant de colorant dispersé est le colorant disperse Red 9, utilisé pour teindre des fibres synthétiques en rouge [16].

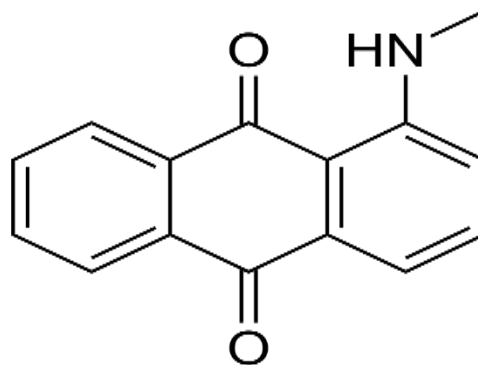


Figure II.1.15 Structure du colorant Disperse Red 9 [16].

II.1.2 Toxicité des colorants

Le rejet d'effluents chargés en colorants dans les milieux aquatiques constitue un défi majeur aux implications multiples. Ces composés, caractérisés par leurs structures complexes et leurs poids moléculaires significatifs, présentent une toxicité qui résulte en grande partie de leur résistance à la biodégradation et de leur propension à s'accumuler dans l'environnement. Parmi ces colorants, ceux de nature diazoïque émergent comme particulièrement préoccupants en raison de leur réputation de grande toxicité.

D'après une série d'études approfondies [17-18], les colorants azoïques, en général, démontrent des effets cancérigènes sur la santé humaine. Cette cancérigénicité est principalement attribuée à la formation d'amines aromatiques résultant de la rupture, soit chimique, soit enzymatique, des liaisons azoïques [19,20-21]. D'après l'EPA (1998), la gestion des risques de cancer nécessite l'établissement d'une limite de concentration de 3,1 mg/L pour les colorants azoïques dans l'eau potable [22]. Ces amines aromatiques, potentiellement dangereuses, peuvent être absorbées par l'organisme humain par différentes voies, notamment la peau, l'inhalation de poussières et éventuellement l'ingestion. Leur solubilité dans les lipides accroît le risque d'absorption, soulignant ainsi la nécessité d'une gestion efficace de ces contaminants pour prévenir leurs impacts néfastes sur la santé et l'environnement.

La recherche continue sur la toxicité des colorants indigoïdes est cruciale pour élaborer des pratiques industrielles plus sûres et développer des alternatives respectueuses de l'environnement. L'inhalation de particules de ces substances peut être un risque, en particulier lors des procédés de teinture. Des précautions doivent être prises pour minimiser l'exposition respiratoire. Les rejets de colorants indigoïdes dans les eaux usées peuvent avoir des conséquences sur les écosystèmes aquatiques, nécessitant une attention particulière pour minimiser les impacts écologiques. Des études approfondies sont nécessaires pour évaluer les risques potentiels pour la santé humaine et l'environnement associés à l'utilisation des colorants indigoïdes, en tenant compte de divers scénarios d'exposition.

Certains colorants, même à des concentrations relativement faibles, démontrent une toxicité envers les écosystèmes aquatiques, entraînant la destruction directe des communautés aquatiques. De plus, ils sont responsables de l'inhibition de la photosynthèse, car ces colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau [23]. Un exemple illustratif est la fuchsine, qui, présente dans les milieux aquatiques à une concentration de 1 mg/L, ralentit l'activité vitale des algues, entravant ainsi leur développement [24].

II.1.3 Les procédés d'élimination des colorants

Les procédés d'élimination des colorants sont d'une importance cruciale pour atténuer les impacts néfastes de ces substances sur l'environnement. Le choix du procédé dépend du type de colorant, de sa concentration, des conditions environnementales et des exigences spécifiques de l'application. L'intégration de ces méthodes au-dessous dans des stratégies de gestion de l'eau contribue à atténuer les risques associés à la présence de colorants dans les milieux aquatiques.

II.1.3.1 Méthode biologique

Les procédés d'élimination des colorants par la méthode biologique impliquent l'utilisation de microorganismes vivants pour décomposer les colorants présents dans l'eau.

- Le traitement aérobie des colorants

Implique l'utilisation d'oxygène dans le processus de décomposition des colorants présents dans les eaux usées. Les microorganismes aérobies, tels que les bactéries aérobies, utilisent l'oxygène pour métaboliser les composés organiques, dont font partie les colorants. Les boues activées aérobies sont l'un des systèmes les plus couramment utilisés pour le traitement aérobie des eaux usées contenant des colorants. Ces systèmes comprennent un réacteur dans lequel les microorganismes aérobies en suspension décomposent les colorants en présence d'oxygène. Le traitement aérobie est efficace pour éliminer les colorants en les dégradant en produits moins nocifs tels que le dioxyde de carbone et l'eau. Il est souvent utilisé dans les stations d'épuration des eaux usées industrielles pour réduire l'impact environnemental des effluents contenant des colorants. Les colorants présentant une structure chimique complexe et un poids moléculaire élevé, tels que les colorants azoïques, acides et réactifs, démontrent une résistance significative à la biodégradation [25,26].

- Le traitement anaérobie des colorants

Implique la décomposition de ces composés en l'absence d'oxygène. Ce processus est généralement réalisé par des microorganismes anaérobies qui utilisent d'autres composés que l'oxygène pour dégrader les colorants. Les réacteurs à boues anaérobies sont conçus pour favoriser la croissance de microorganismes anaérobies dans des conditions sans oxygène. Ces microorganismes décomposent les colorants en utilisant d'autres composés, tels que les nitrates ou le dioxyde de carbone. Le traitement anaérobie est efficace pour dégrader les colorants complexes et décolorer les effluents à forte DCO. Cependant, il peut générer des amines toxiques, notamment avec les colorants azoïques. Son efficacité dépasse parfois celle des méthodes aérobies [27].

II.1.3.2 Méthode physique

Les méthodes physiques de traitement des colorants visent à éliminer ou réduire la présence de ces composés dans les eaux usées sans nécessiter de réactions chimiques ou biologiques.

- Adsorption sur les phases solides

Le processus d'adsorption sur les phases solides des colorants est largement utilisé dans le traitement des eaux usées industrielles pour éliminer les colorants indésirables. Il offre une méthode efficace pour réduire la concentration des colorants dans les effluents, contribuant ainsi à prévenir la pollution de l'environnement. La sélection du matériau adsorbant dépend des caractéristiques spécifiques du colorant et des conditions du processus. Le charbon actif est l'un des adsorbants les plus couramment utilisés pour éliminer les colorants. Sa structure poreuse offre une grande surface spécifique, ce qui favorise l'adsorption des molécules de colorant. Néanmoins, l'utilisation de cette catégorie de matériaux demeure coûteuse et pose des défis en termes de régénération, soulignant ainsi le besoin de rechercher d'autres alternatives. Dans une synthèse, Rafatullah et ses collègues [28] ont répertorié divers adsorbants économiques exploités pour la capture du bleu de méthylène. Parmi ces supports, on retrouve des argiles, des biosolides, ainsi que des résidus solides issus de l'agriculture.

- La coagulation-floculation

La coagulation-floculation est particulièrement efficace pour éliminer les colorants présents dans l'eau, car elle permet de regrouper ces petites particules en floccs plus larges, facilitant ainsi leur séparation. Cette méthode est couramment utilisée dans le traitement des eaux usées industrielles, y compris celles provenant de l'industrie textile, où les colorants sont souvent présents à des concentrations significatives [29].

L'efficacité de la coagulation-floculation dépend de divers facteurs tels que le type de colorant, la composition chimique de l'eau, les doses de coagulants/floculants, et les conditions de mélange. Elle peut être intégrée dans un système global de traitement des eaux pour garantir une élimination efficace des colorants et d'autres impuretés. Tan et ses collègues [81] ont mis en œuvre cette méthode pour traiter les colorants réactifs et les effluents industriels en employant $MgCl_2$ en tant que coagulant. Les résultats obtenus révèlent l'impact du pH sur le processus de coagulation, avec un taux d'élimination optimal observé dans une plage de pH située entre 10 et 11. Dans une étude distincte, Kim et al. [30] ont opté pour le chlorure ferrique comme coagulant, démontrant une efficacité significative dans l'élimination des matières colorantes, particulièrement pour les colorants dispersés. Sanghi et al. [31] ont exploré l'utilisation d'un coagulant naturel extrait de plantes, concluant que le pH, la quantité de coagulant, et la structure des matières colorantes exercent une influence majeure sur l'efficacité de cette opération.

- Les techniques membranaires

Cette technique offre des avantages tels que l'économie d'eau, l'absence ou la réduction de l'utilisation de produits chimiques, et une efficacité de traitement élevée. Cependant, le choix de la technique dépend de divers facteurs tels que la taille des molécules de colorant, la concentration dans l'effluent et les caractéristiques spécifiques du système de traitement. Les combinaisons de différentes techniques membranaires peuvent également être utilisées pour optimiser l'efficacité du traitement des colorants. La microfiltration utilise des membranes avec des pores relativement larges, généralement de l'ordre du micron, pour séparer les particules, les matières en suspension et certains microorganismes des liquides. Elle peut contribuer à la réduction des concentrations en colorants des dispersés ou de cuve (insoluble dans l'eau) [32]. L'ultrafiltration utilise des membranes avec des pores plus petits que ceux de la microfiltration, généralement de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. Elle est efficace pour éliminer des particules plus fines, des colloïdes et certains colorants rétention des colorants bifonctionnels Petrova et stoychev [33]. La nanofiltration utilise des membranes avec des pores plus petits que ceux de l'ultrafiltration, généralement de l'ordre de quelques nanomètres. Elle peut retenir des ions multivalents, des molécules organiques et certains colorants avec un taux de rétention qui dépasse les 97%, tout en permettant le passage de molécules plus petites [34]. L'osmose inverse utilise une membrane semi-perméable pour éliminer efficacement les ions, les molécules organiques et les colorants de l'eau. C'est une méthode très efficace pour la décoloration et la désalinisation [35]. L'électrodialyse à membrane utilise des membranes ioniques pour séparer et déplacer les ions présents dans l'eau. Bien que principalement utilisée pour la désalinisation, elle peut également contribuer à l'élimination d'ions colorés. La PGM utilise des membranes perméables au gaz pour extraire les polluants volatils des liquides, y compris certains composés colorants.

II.1.3.3 Méthode chimique

Les méthodes chimiques d'oxydation sont couramment mises en œuvre pour le traitement des eaux usées contenant des polluants difficilement biodégradables, ainsi que pour les polluants organiques potentiellement dangereux présents à des concentrations relativement basses. Ces approches d'oxydation se déclinent en deux catégories distinctes : l'oxydation classique et l'oxydation avancée.

- L'oxydation classique est souvent utilisée comme étape préliminaire du traitement des eaux contenant des colorants difficiles à décomposer. Cependant, il est important de noter que cette méthode peut générer des sous-produits potentiellement nocifs, et une évaluation appropriée des conditions de traitement doit être effectuée pour

minimiser les impacts environnementaux. De plus, 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) et leurs sélections dépend du type spécifique de colorant présent dans l'eau et des caractéristiques du système de traitement [36].

- Le procédé d'oxydation avancée est une approche plus sophistiquée et puissante utilisée dans le traitement des colorants et d'autres polluants difficiles à dégrader dans les eaux usées. Cette méthode implique l'utilisation d'oxydants plus puissants et de conditions plus rigoureuses pour favoriser la décomposition des composés organiques, y compris les colorants. Voici quelques-unes des techniques d'oxydation avancée couramment employées dans le traitement des colorants :

- Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) : Cette méthode associe le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) au réactif ferreux (Fe^{2+}), formant ainsi le radical hydroxyle. Plusieurs études ont démontré l'efficacité de ce procédé dans l'élimination des colorants synthétiques. Cependant, son rendement est influencé par des paramètres tels que le temps de contact, la température, les concentrations en peroxyde d'hydrogène et en fer, ainsi que le pH [37,38].

- Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) : La décomposition de l'ozone (O_3) en présence du peroxyde d'hydrogène favorise la création du radical hydroxyle. Cette méthode est considérée comme plus efficace que l'ozonation simple et peut fonctionner même dans des eaux fortement turbides. Toutefois, son efficacité dépend de la nature spécifique du polluant [39].

- Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV- H_2O_2) : Ce procédé implique l'irradiation du peroxyde d'hydrogène par des rayons UV (longueurs d'onde de 200 à 280 nm) pour générer le radical hydroxyle. Des études ont montré une décoloration significative (90%) des colorants azoïques après seulement 20 minutes de traitement. Cependant, une dose élevée de peroxyde d'hydrogène et une intensité lumineuse UV optimale sont nécessaires, tout en ajustant le pH pour éviter la formation de précipités [40].

- Photocatalyse du peroxyde d'hydrogène ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) : Le TiO_2 est largement utilisé comme photocatalyseur en raison de son coût abordable, de sa stabilité en milieux acide et basique, ainsi que de son inertie biologique et chimique. Des

applications de ce procédé ont démontré une décoloration de 98% du bleu de méthylène en seulement 10 secondes de traitement [41].

III.4 Règlements et législation

Le gouvernement algérien a introduit la loi n° 09-209 pour réguler le déversement des eaux usées non domestiques, y compris les rejets textiles, dans les réseaux publics ou les stations d'épuration. Cette législation requiert une autorisation délivrée par l'administration des ressources en eau de la wilaya pour tout déversement d'eaux usées non domestiques, conditionné par le respect des valeurs limites maximales établies (voir Tableau II.2) [42]. En cas de non-conformité, les rejets doivent subir un traitement préalable à chaque déversement.

La loi exige des prélèvements d'échantillons par les représentants de la wilaya, chargés des ressources en eau, pour vérifier la conformité des rejets aux valeurs maximales autorisées. Ces analyses sont effectuées par des laboratoires agréés par le ministère des ressources en eau. En cas de non-conformité, le propriétaire de l'établissement est mis en demeure de prendre des mesures correctives dans un délai spécifié. Le non-respect de ces mesures peut entraîner la fermeture de l'établissement par l'administration jusqu'à résolution du problème. Le Tableau 2 résume les seuils de toxicité des polluants conformément aux normes de rejet en Algérie.

Tableau II.2 Le seuil de tolérance des différents polluants selon la norme algérienne [42].

Paramètres	Valeurs limites maximales	Unité
Aluminium	5	mg L ⁻¹
Magnésium	300	mg L ⁻¹
Fer	1	mg L ⁻¹
Chrome total (Cr ³⁺ et Cr ⁶⁺)	1.5	mg L ⁻¹
Cuivre	1	mg L ⁻¹
Nickel	2	mg L ⁻¹
Zinc	2	mg L ⁻¹
Plomb	0.5	mg L ⁻¹
Cadmium	0.1	mg L ⁻¹
Azote total	150	mg L ⁻¹
Cl ⁻	3	mg L ⁻¹

Phosphore total	50	mg L ⁻¹
NO ²⁻	0.1	mg L ⁻¹
SO ₃ ⁻	400	mg L ⁻¹
SO ₄ ²⁻	1	mg L ⁻¹
Matière en suspension	600	mg L ⁻¹
Détergent	2	mg L ⁻¹
Huile	20	mg L ⁻¹
Hydrocarbure	20	mg L ⁻¹
DBO5	500	mg O ₂ L ⁻¹
DCO	1000	mg O ₂ L ⁻¹
Température	30°C	° C
pH	5,5 et 8,5	-

II.2 Généralités sur les éléments trace métalliques (ETM)

Le terme "métal lourd" ou "traces d'éléments métalliques (ETM)" est sujet à diverses définitions, généralement basées sur les propriétés physiques qui distinguent les métaux des non-métaux, telles que la conductivité thermique et la résistance électrique [43]. Certains auteurs définissent les métaux lourds comme tous les métaux ayant une masse volumique supérieure à 5 g.cm⁻³ [44]. Bien que largement utilisé par des chercheurs tels que Phipps [45] et Van Loon [46] et Duffy, des suggestions émergent pour le remplacer par des termes jugés "biologiquement et chimiquement significatifs" par des experts tels que Nieboer et Richardson [47].

Le terme "métaux lourds" pose des défis conceptuels, notamment en ce qui concerne sa pertinence dans le contexte de la toxicité pour les plantes et les organismes vivants. Les plantes ne peuvent absorber les métaux que sous forme ionique et plus ou moins complexée, et la densité du métal perd de sa pertinence une fois cette forme chimique établie. Helwig Hohl et Ajit Varma [43] soulignent l'absence de corrélation entre la densité des métaux et leurs effets physiologiques, toxicologiques ou propriétés chimiques.

Quelle que soit la définition adoptée, le terme "métaux lourds" englobe toujours un groupe de composés potentiellement toxiques tels que le mercure (Hg), le plomb (Pb) et le cadmium (Cd), et parfois des éléments non métalliques tels que l'arsenic. Défie remet en question la validité scientifique et juridique du terme, soulignant l'absence de définition formelle par des

organismes tels que l'IUPAC et l'absence de corrélation avec des concepts physico-chimiques définis pour évaluer la toxicité ou l'écotoxicité des métaux [48].

Souvent, le terme alternatif "éléments traces métalliques (ETM)" est utilisé pour décrire ces éléments, compte tenu de leur présence souvent minime et de leur diversité chimique dans l'environnement [49]. D'un point de vue chimique, les éléments formant des cations en solution sont considérés comme des métaux. D'un point de vue physique, le terme "métaux lourds" englobe les éléments métalliques naturels, parfois métalloïdes, caractérisés par une masse volumique supérieure à 5 g.cm^{-3} , selon Morris [50] en 1992, 6 g.cm^{-3} , selon Thornton et al [51] en 1995 et $3.5\text{-}5 \text{ g/cm}^3$, selon Falbe et al [52] en 1996. Du point de vue biologique, les métaux lourds peuvent être classés en métaux essentiels et métaux toxiques en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques.

- Les métaux essentiels : sont des éléments métalliques qui jouent un rôle vital dans le fonctionnement normal des organismes vivants. Ces métaux sont indispensables à divers processus biologiques et physiologiques, contribuant ainsi au maintien de la santé et du bien-être des organismes. Parmi les métaux essentiels les plus couramment reconnus, on retrouve le fer (Fe), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le manganèse (Mn), le cobalt (Co), le molybdène (Mo), le sélénium (Se), et d'autres.

Chacun de ces métaux essentiels remplit des fonctions spécifiques dans le corps. Par exemple, le zinc, un oligo-élément, participe à de multiples réactions enzymatiques telles que les déshydrogénases, les protéinases et les peptidases. Cependant, il convient de noter que des concentrations élevées de l'ordre du millimolaire peuvent entraîner une toxicité [53].

- Les métaux toxiques : sont des éléments métalliques dont la présence, à des concentrations élevées, peut avoir des effets nocifs sur les organismes vivants et sur l'environnement [54-55]. Ces métaux, tels que le plomb (Pb), le mercure (Hg), le cadmium (Cd), l'arsenic (As), entre autres, peuvent causer des problèmes de santé humaine et animale ainsi que des dommages écologiques [56]. La toxicité des métaux résulte souvent de leur capacité à s'accumuler dans les tissus biologiques, perturbant ainsi divers processus physiologiques. Ces métaux peuvent être libérés dans l'environnement par des activités industrielles, minières, agricoles ou encore par des déchets urbains. Leur présence accrue dans l'air, l'eau et le sol constitue une préoccupation majeure en raison de leur impact sur la qualité de l'environnement. Certains métaux toxiques, comme le plomb, peuvent affecter le système nerveux, le

développement cognitif chez les enfants et provoquer des problèmes rénaux. Le mercure peut causer des troubles neurologiques, tandis que le cadmium est associé à des problèmes rénaux et respiratoires. L'arsenic est reconnu comme un cancérigène potentiel et peut également entraîner des troubles gastro-intestinaux.

II.2.1 Sources des éléments métalliques

Les ETM, présents dans divers compartiments de notre planète, proviennent d'une multitude des sources, qu'elles soient naturelles ou influencées par les activités humaines. Leur distribution, leur concentration, et leur impact sur les écosystèmes suscitent un intérêt croissant dans le contexte de la préservation de la santé environnementale et humaine. Explorons ensemble ces sources, allant des processus géologiques aux activités industrielles, afin de mieux comprendre l'origine et la dynamique des éléments métalliques dans notre environnement.

II.2.1.1 Sources naturelles

Les ETM sont présents naturellement dans la croûte terrestre en raison de processus géologiques tels que l'érosion, la météorisation, et la formation de minéraux. Ces métaux sont libérés dans le sol par des phénomènes tels que l'altération des roches et des minéraux. Les éruptions volcaniques peuvent libérer des quantités significatives des ETM. Les gaz et les particules émis pendant ces éruptions peuvent enrichir l'atmosphère et les sols en métaux tels que le mercure, le plomb et le cadmium. Les cours d'eau transportent naturellement des particules de sol qui contiennent des ETM. L'érosion des sols le long des rivières et des fleuves contribue ainsi à la dispersion de ces métaux dans l'environnement aquatique. Certains ETM, tels que le plomb, le zinc et le cuivre, se trouvent concentrés dans des gisements minéraux. L'exploitation minière expose ces ETM à l'environnement lors de l'extraction et du traitement des minerais. Les ETM peuvent s'accumuler dans les sédiments marins au fil du temps. Ce processus résulte de la déposition de particules issues du ruissellement des eaux douces vers les océans et des processus géochimiques marins.

II.2.1.2 Sources industrielles

Les usines et les installations industrielles émettent des particules et des gaz contenant des éléments trace métalliques tels que le plomb, le cadmium, le mercure et le nickel. Ces émissions peuvent résulter de la combustion de combustibles fossiles, de la production de métaux, de l'industrie chimique, etc. Les déchets provenant des industries peuvent contenir des concentrations élevées d'éléments trace métalliques. Le rejet inadéquat de ces déchets dans

l'environnement peut conduire à la contamination des sols et des eaux. L'exploitation minière expose les sols et les eaux à des métaux lourds tels que le plomb, le cuivre, le zinc, et le mercure. Les résidus miniers peuvent libérer ces métaux dans l'environnement, affectant les écosystèmes voisins. Certaines industries, comme la production de batteries, de textiles, et de produits électroniques, peuvent libérer des éléments trace métalliques toxiques lors des processus de fabrication et de traitement.

II.2.1.2 Sources agricoles

Les engrais et les amendements peuvent contenir des métaux tels que le cadmium, le cuivre et le zinc. L'utilisation excessive de ces produits peut entraîner une accumulation de métaux dans les sols agricoles. Certains pesticides et herbicides peuvent contenir des métaux lourds, notamment le cuivre. Leur utilisation fréquente peut contribuer à la présence de ces métaux dans les sols agricoles. Les déchets provenant des élevages, tels que le fumier, peuvent contenir des métaux provenant de l'alimentation animale et des additifs utilisés dans l'agriculture. L'utilisation d'eaux contaminées pour l'irrigation peut introduire des métaux lourds dans les sols agricoles, surtout dans les régions où les eaux souterraines sont polluées.

De manière générale, les principales origines industrielles et agricoles des éléments trace métalliques peuvent être synthétisées dans le tableau ci-après.

Tableau II.3 Sources industrielles et agricoles des ETM présents dans l'environnement [57].

<i>Domaines d'utilisations</i>	<i>Métaux</i>
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides (pesticides, herbicides, conservateurs)	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Verre	As, Sn, Mn
Matières plastiques	Cd, Pb

Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Raffineries	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd

Notre recherche se concentre sur le plomb, l'un d'éléments trace métallique réputé le plus toxique, et largement utilisé dans l'industrie. Cet élément trace métallique (ETM), a connu une large utilisation au fil des années, trouvant des applications diverses. Il a été fréquemment employé dans la fabrication de produits métalliques, les câbles, les tuyaux, ainsi que dans les peintures et les pesticides [58]. Une de ses utilisations majeures réside dans la production d'accumulateurs, où il est essentiel. Le plomb est également prévalent dans les batteries électriques, les réacteurs nucléaires, en tant qu'additif antidétonant dans les carburants, et dans divers processus industriels tels que la sidérurgie, les activités de décapage et de traitement des métaux. Il émerge également comme un sous-produit de l'incinération des déchets, de la combustion du bois et des opérations des cimenteries [59].

En raison de la notoriété de la toxicité associée au plomb, en tenant compte de la diversité de leurs sources, cette étude se concentre sur cet ETM, explorant leurs niveaux de toxicité et examinant les différentes techniques d'élimination visant à réduire leur présence dans les rejets industriels d'eau.

II.2.2 Propriétés physico-chimiques et écotoxicologie du plomb

Le plomb représente l'un des métaux les plus anciennement utilisés par l'homme, jouissant d'une large utilisation à travers les époques. Sa toxicité, reconnue depuis l'Antiquité, demeure d'actualité. Il se présente sous la forme d'un métal bleu grisâtre, malléable et ductile, avec une masse atomique de 207,2 g/mol. Doté d'un point de fusion à 327 °C et d'un point d'ébullition à 1740 °C, le plomb affiche une densité de 11,34 g/cm³. Ses applications englobent l'imprimerie, la métallurgie (fonderie), la fabrication d'accumulateurs, de batteries, de pigments pour la peinture, de certains traitements de surface, ainsi que dans la production de certains types de verres [60].

Dans des contextes spécifiques, le carbonate de plomb est utilisé pour élaborer des ciments, mastics et céramiques, tandis que le carbonate basique de plomb sert de catalyseur dans la

préparation des polyesters, intervient en tant que composant des céramiques vitreuses et des graisses lubrifiantes, et se présente comme pigment dans les encres thermosensibles. De plus, il agit en tant que stabilisant dans les polymères [61].

Enfin, le plomb trouve de nouveaux débouchés grâce aux progrès technologiques. À titre d'exemple, la feuille de plomb s'avère être une solution efficace pour la protection contre les radiations utilisées en imagerie médicale et en radiothérapie [62].

Les particules de plomb métallique, émises par des activités humaines telles que l'utilisation d'accumulateurs électriques, le traitement des eaux usées, l'incinération des déchets, l'application d'engrais et de pesticides en agriculture, ainsi que la fabrication de peintures et de pigments, s'accumulent dans le sol et les végétaux. Le Tableau (II.4) présente diverses sources de pollution des sols, de l'eau et de l'air par le plomb et ses dérivés.

Le plomb, doté de propriétés cancérigènes et mutagènes, compromet les voies digestives, altère le système immunitaire et représente un risque notable pour le système nerveux des enfants. Les préoccupations liées à l'émission de plomb dans l'environnement sont essentiellement d'ordre sanitaire, attribuées à sa biopersistance, à sa capacité d'accumulation dans les écosystèmes et à ses effets néfastes sur la santé [63]. Malgré les nombreuses restrictions et interdictions entourant l'utilisation de ce métal et de ses sels, il demeure à l'origine d'intoxications sévères, certaines étant fatales. Par exemple, l'ingestion de 10 à 30 g d'un sel de plomb peut entraîner le décès en un laps de temps de 24 à 48 heures.

Tableau II.4 Usages courants des composés de plomb [64].

<i>Application</i>	<i>Formule chimique</i>
Impression du coton	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
Cosmétique et désinfectant	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
Émail, glaçure	PbS
Semi-conducteur	PbS , PbSe , PbTe
Céramique	PbSi_2O_5
Mastic et allumettes	PbO , PbO_2 , Pb_3O_4
Maquillage	PbS

Teinture des textiles	Pb(NO ₃) ₂
Oxydant dans les feux d'artifices	PbO ₂

Le métal présente plusieurs caractéristiques au niveau de sa toxicocinétique. En premier lieu, son adsorption est considérablement plus élevée chez l'enfant par rapport à l'adulte, ce qui rend les enfants particulièrement vulnérables à toute exposition à ce métal. Deuxièmement, il existe une capacité physiologique d'élimination réduite, conduisant à une accumulation osseuse à long terme. Une exposition chronique au plomb entraîne le saturnisme, caractérisé par l'accumulation prolongée de ce métal dans l'organisme. Les effets du saturnisme comprennent l'anémie, des troubles digestifs, l'hypertension paroxystique (spasme des artères rénales), des problèmes de mémoire, une incidence accrue de certains cancers (notamment du poumon et de l'estomac), la perte des capacités intellectuelles, des atteintes thyroïdiennes, et même des complications graves allant jusqu'à la convulsion et le coma.

Le seuil d'intervention pour définir le saturnisme a été réduit à 35 g/l en Allemagne en 2009 et à 50 g/l aux États-Unis en 2012. En France, il a été actualisé en 2015 et abaissé à 50 g/l au lieu de 100 g/l [65]. La concentration maximale admissible de plomb dans l'eau potable recommandée par l'OMS est de 10 µg/l [66].

Tableau II.5 Contamination de l'environnement par le plomb et ses dérivés [64].

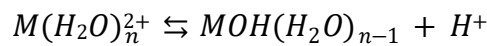
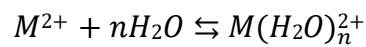
<i>Forme Chimique</i>	<i>Milieu environnemental</i>	<i>Provenance</i>
Plomb	Atmosphère	Poussière volcanique; Rejets anthropiques
	Eaux	Sidérurgie ; Pluies acides ; Contamination des eaux de consommation par les réseaux de distribution au plomb
	Sols	Retombées atmosphériques ; Déchets industriels solides (extraction de minerai de plomb, affinage de plomb, recyclage des batteries, peintures à base de plomb)

Carbonate de Pb (cérusite)	Eaux	Constituant de la croûte terrestre ; Extraction et traitement du minerai (eau de procédé) Transformation de composés du plomb
	Atmosphère, Sols	Pollution suite à la carbonatation du plomb dans les alliages ; Pigments à base de Carbonates
Oxyde de Pb	Atmosphère, Sols	Formation à partir de composés de plomb
Dioxyde de Pb	Atmosphère, Eaux	Présent naturellement ; Combustion d'huiles usagées ;
	Sols	Déchets solides provenant du charbon et d'huiles ; Production de fer, d'acier, de zinc ; Fusion du plomb, du cuivre ; Concassage du minerai ; Fabrication des batteries électriques, du verre au plomb ; Lessivage des déchets de fonderie ; Pertes lors de transport de minerais
Tétraoxyde de Pb	Atmosphères	Rejets lors de la production et de l'utilisation du plomb
	Eaux, Sols	Chauffage du minerai de plomb en présence d'oxygène ; Fusion et affinage du plomb, soudures
Sulfure de Pb (galène)	Atmosphères	Minerai de plomb
	Eaux, Sols	Formation en présence de soufre en conditions réductrices ; Extraction minière ; Traitement du minerai, fusion et raffinage ; Fabrication de semi-conducteurs et détecteurs infrarouges ; Émaillage de céramique
Sulfate de Pb (anglésite)	Atmosphères	Minerai de plomb
	Eaux, Sols	Association avec l'oxyde de plomb ; Démarrage des batteries au plomb

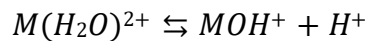
II.2.3 Comportement de Plomb dans les milieux aqueux

Le comportement du plomb dans le milieu aqueux dépend de plusieurs facteurs tels que le pH, la température, la concentration d'ions présents, et la présence d'autres substances dans l'eau. En environnement aqueux, le plomb conserve sa stabilité avec des états d'oxydation de (+II), mais les cations métalliques peuvent se présenter sous des formes hydratées ou complexées $[Me(H_2O)_n]^{2+}$. En milieu aqueux, l'ion Pb^{2+} subit une hydrolyse aisée [67].

De manière générale, un cation divalent M^{2+} avec un nombre de coordination n peut subir une hydrolyse, formant ainsi des complexes hydratés. Cette réaction peut être exprimée comme suit :



Pour $n=1$, la réaction s'écrit :



La libération de protons induit une baisse du pH de la solution aqueuse, et cette diminution dépend également du degré d'hydrolyse du métal [68].

En présence de carbonates, des complexes carbonatés se forment lorsque le pH dépasse 6. Cependant, à des valeurs de pH inférieures à 6, l'ion Pb^{2+} devient prédominant, le retrouvant ainsi dans la majorité des rejets liquides [69]. La figure II.2.1 illustre les courbes de distribution de plusieurs espèces Pb^{2+} hydroxylées en fonction du pH.

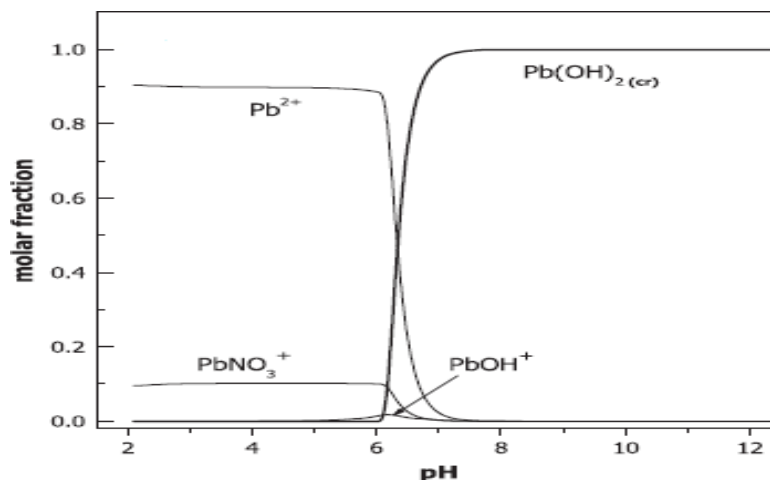


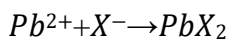
Figure II.2.1 Diagramme de spéciation des complexes de plomb présents dans des solutions aqueuses [68].

II.2.4 Traitement des eaux contaminées par le plomb

Le traitement de l'eau contenant du plomb suscite un intérêt soutenu sur les plans scientifique et environnemental. Les risques associés à cette catégorie d'eau pour des vastes populations à travers le monde ont motivé des nombreuses études documentées dans la littérature. Cette section exposera les principes ainsi que les avantages et inconvénients des diverses méthodes employées pour éliminer les ions de plomb en solutions aqueuses.

II.2.4.1 Précipitation et coprécipitation

La précipitation et la coprécipitation des ions de plomb sont des processus utilisés dans le traitement des eaux contaminées par le plomb. Consiste à la formation d'un solide insoluble à partir d'ions en solution. Dans le contexte du plomb, cela implique généralement la formation de précipités de sels de plomb peu solubles. L'équation chimique générale de la réaction de précipitation du plomb peut être représentée par :



Représente un anion réactif (comme le sulfate, le carbonate, ou l'hydroxyde). La coprécipitation se produit lorsqu'un solide insoluble se forme en présence d'un solide déjà précipité. Cela signifie que d'autres ions, qui ne précipiteraient pas seuls, sont piégés dans la structure du précipité. Dans le cas du plomb, la coprécipitation peut impliquer la présence d'autres ions métalliques ou d'anions dans le précipité, ce qui peut réduire la concentration totale de plomb dans l'eau. Ces processus sont souvent utilisés dans le traitement des eaux contaminées par le plomb. Les réactions de précipitation et de coprécipitation permettent de réduire la concentration de plomb dissous dans l'eau en formant des composés peu solubles qui peuvent être éliminés par des méthodes de traitement ultérieures, telles que la filtration ou la sédimentation [70].

II.2.4.2 Coagulation-floculation

La méthode de coagulation-floculation représente une approche physico-chimique couramment employée dans le traitement des eaux, se révélant particulièrement efficace pour éliminer les éléments trace métalliques. Son principe fondamental repose sur la neutralisation et l'agglomération des particules colloïdales, caractérisées par un diamètre minuscule et une charge négative, induisant ainsi une répulsion intercolloïdale. Ces caractéristiques créent un système colloïdal stable, rendant la décantation ardue.

L'ajout d'un coagulant, souvent sous forme de sel de fer ou d'aluminium, vient neutraliser ces colloïdes, favorisant la formation d'agglomérats qui peuvent ultérieurement être éliminés par décantation et filtration. Divers facteurs influent sur l'efficacité de cette méthode d'élimination. Notamment, la nature du coagulant joue un rôle crucial [71].

II.2.4.3 Electrocoagulation

L'électrocoagulation constitue une méthode électrochimique innovante pour le traitement des eaux, se positionnant comme une alternative à l'approche physico-chimique classique de la coagulation-floculation. Le principe fondamental de cette technique réside dans la libération in situ des coagulants par l'électrodissolution de l'anode métallique. Lorsque le courant traverse l'eau à traiter, des ions métalliques sont libérés à l'anode, tandis qu'un dégagement d'hydrogène se produit près de la cathode. Ces ions métalliques réagissent avec l'eau pour former des hydroxydes métalliques et des oxy-hydroxydes métalliques, induisant la déstabilisation des colloïdes en suspension et la formation de floccs facilement éliminables par précipitation ou filtration [72]. L'électrocoagulation présente des avantages significatifs par rapport à la coagulation-floculation traditionnelle, notamment le fait qu'elle ne nécessite pas l'ajout de réactifs chimiques, évitant ainsi la pollution secondaire [73]. De plus, elle démontre une efficacité particulière dans l'élimination de colloïdes très fins, favorisant une formation rapide des ions métalliques et réduisant ainsi le temps de traitement. Cependant, il convient de noter un inconvénient majeur associé à ce procédé, lié à la conductivité souvent faible des eaux polluées. Cette faible conductivité peut entraver le passage du courant entre les électrodes, nécessitant l'ajout de chlorure de sodium pour surmonter cet obstacle et garantir un fonctionnement optimal [74]. L'application de cette méthode pour éliminer les métaux lourds est abondamment documentée, mettant en évidence des résultats significatifs, particulièrement pour l'arsenic sous forme de As (V). Dans certains cas, le taux d'élimination de l'arsenic dépasse même les 90% [75]. En revanche, le taux d'élimination de l'arsenic sous forme de As (III) est relativement bas, ne dépassant guère les 10% [76]. Il devient ainsi impératif d'effectuer un prétraitement d'oxydation pour contribuer à accroître son taux d'élimination.

II.2.4.4 Echanges ioniques

Cette technique constitue une approche efficace et bien établie. Cette méthode repose sur le principe d'échanger les ions plomb présents dans l'eau contre des ions moins toxiques, généralement des ions sodium. Le processus d'échanges ioniques se déroule au niveau d'une résine échangeuse d'ions, souvent sous forme de billes ou de colonnes. Ces résines sont

généralement chargées négativement, ce qui favorise l'adsorption des ions plomb chargés positivement présents dans l'eau. Les ions sodium, ou tout autre ion moins nocif, sont ensuite libérés dans l'eau traitée. L'avantage majeur de la technique d'échanges ioniques réside dans son efficacité à éliminer sélectivement les ions plomb, réduisant ainsi la concentration de ce métal toxique dans l'eau traitée. Cependant, il est important de noter que cette méthode peut nécessiter une régénération périodique de la résine échangeuse d'ions pour maintenir son efficacité à long terme. Cette approche présente également quelques considérations pratiques telles que le coût associé à l'achat et à la régénération des résines, ainsi que la gestion des déchets générés pendant le processus de régénération. Malgré ces aspects, le traitement par échanges ioniques demeure une option robuste pour réduire la contamination de l'eau par le plomb, contribuant ainsi à la protection de la santé publique.

II.2.4.5 Techniques membranaires

Le traitement des eaux contaminées par le plomb à l'aide de techniques membranaires est une approche moderne et efficace pour éliminer ce métal toxique de l'eau. Les techniques membranaires utilisent des membranes semi-perméables pour séparer les particules indésirables, y compris les ions plomb, des composants plus propres de l'eau. Ce processus offre plusieurs avantages, notamment une haute efficacité de rétention des ions plomb, une consommation d'énergie relativement faible par rapport à d'autres méthodes et la possibilité de traiter de grandes quantités d'eau. Cependant, elles peuvent nécessiter un entretien régulier des membranes pour assurer leur performance optimale.

Les deux principales techniques membranaires utilisées dans le traitement de l'eau contaminée par le plomb sont l'osmose inverse et la nanofiltration.

- Osmose inverse : Utilise une membrane semi-perméable pour éliminer sélectivement les ions plomb de l'eau. L'eau est forcée à travers la membrane sous haute pression, retenant les ions plomb et permettant à l'eau purifiée de passer de l'autre côté. L'osmose inverse est très efficace pour éliminer une large gamme de contaminants, y compris le plomb.

- Nanofiltration : Utilise également une membrane semi-perméable, mais elle est conçue pour retenir des particules de taille légèrement supérieure à celles retenues par l'osmose inverse. La nanofiltration est particulièrement efficace pour éliminer les ions divalents, tels que le plomb, tout en permettant le passage d'ions monovalents et d'autres composants essentiels de l'eau.

II.2.4.6 Adsorption sur les phases solides

L'adsorption sur les phases solides est une méthode qui implique l'attraction et la fixation de molécules sur la surface de matériaux solides, que ce soit par des liaisons covalentes ou des interactions spécifiques. Cette technique est fréquemment utilisée pour capturer divers polluants, qu'ils soient organiques ou inorganiques. Concernant les ions de plomb, nombreuses études ont démontré l'efficacité de son élimination au moyen de cette méthode en utilisant divers solides, qu'ils soient commerciaux, synthétiques ou naturels. Parmi les adsorbants examinés, le charbon actif a fait l'objet d'études approfondies pour son aptitude à adsorber les ions de plomb [77-78]. Néanmoins, la problématique liée à sa régénération, associée à son coût élevé, a incité la recherche d'alternatives prometteuses.

Les oxydes métalliques offrent aussi des résultats fiables, dans lequel les ions de plomb sont retenus à la surface des oxydes métalliques par des interactions chimiques. Cette méthode est largement explorée dans le contexte du traitement des eaux contaminées par le plomb. Les études montrent que les oxydes métalliques, tels que l'oxyde de fer (III) ou l'oxyde d'aluminium, présentent une capacité significative à adsorber les ions de plomb présents dans les solutions aqueuses. Les interactions de surface, telles que les liaisons chimiques avec les groupes fonctionnels des oxydes métalliques, favorisent la fixation des ions de plomb. Cette approche d'adsorption sur les oxydes métalliques est souvent utilisée dans le cadre de techniques de traitement des eaux pour réduire la concentration des ions de plomb à des niveaux acceptables. Elle offre l'avantage de ne pas nécessiter l'ajout de réactifs chimiques supplémentaires et peut être efficace pour éliminer le plomb de l'eau. Cependant, l'efficacité de cette méthode peut dépendre de plusieurs paramètres, tels que la nature des oxydes métalliques utilisés, les conditions de pH, et la concentration initiale des ions de plomb dans la solution [79].

L'adsorption des ions de plomb sur les argiles est un processus par lequel les ions de plomb présents dans une solution aqueuse sont retenus à la surface des particules d'argile. Ce phénomène repose sur des interactions physiques et chimiques entre les ions de plomb et les sites actifs présents sur la surface des argiles [80]. Les argiles, en raison de leur structure complexe et de leur surface spécifique importante, peuvent présenter des propriétés adsorbantes favorables pour différents contaminants, y compris les ions de plomb [81]. Les sites d'adsorption sur les argiles sont souvent des sites de surface, tels que des groupes hydroxyles ou des sites spécifiques à la surface des minéraux d'argile. Le mécanisme d'adsorption peut impliquer des interactions électrostatiques, des liaisons chimiques et des échanges ioniques entre les ions de plomb et les particules d'argile [82]. L'adsorption sur les argiles peut être

influencée par des facteurs tels que le pH de la solution, la concentration initiale des ions de plomb, la composition minéralogique de l'argile, et d'autres conditions environnementales. Cette méthode d'adsorption sur les argiles est souvent étudiée dans le contexte du traitement des eaux contaminées par le plomb. Cependant, l'efficacité de cette approche peut varier en fonction des caractéristiques spécifiques des argiles utilisées et des conditions du système.

II.3 Historique de l'usage d'adsorption

L'usage de l'adsorption remonte à l'antiquité, où l'on connaissait déjà les propriétés adsorbantes des argiles et du charbon. Ces matériaux étaient utilisés, par exemple, pour purifier les huiles ou pour la désalinisation de l'eau. Les premières tentatives des mesures quantitatives des substances adsorbées ont été entreprises dans les années 1770, tandis que les premières mesures de chaleur d'adsorption ont été publiées en 1854. Ce n'est qu'en 1881, lorsque la relation entre la quantité adsorbée sur un solide et la pression environnante a été établie, que le terme "adsorption" a été introduit par Kayser. L'isotherme d'adsorption, décrivant la quantité adsorbée sur un solide en fonction de la pression à température constante, a été formulée pour la première fois en 1907 par Freundlich. Par la suite, des études théoriques sur l'interprétation des données d'adsorption ont été menées, avec des contributions importantes de Zsigmondy (1911), Polanyi (1914) et Langmuir (1916). Langmuir a été le premier à proposer le concept d'une couche adsorbée monomoléculaire, qui est à la base de la détermination de la surface spécifique d'un solide. Son travail a jeté les bases pour les recherches ultérieures, notamment celles de Brunauer, Emmett et Teller (1938), qui ont étendu sa théorie.

II.3.1 Phénomènes d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface qui se manifeste par l'existence de deux types d'interfaces en fonction de la nature des phases voisines : gaz/solide et liquide/solide[83]. Dans chacun de ces cas, il est possible de distinguer entre les phases pures et les mélanges. Le terme "surface" doit être étendu à l'ensemble de la surface du solide, comprenant la surface géométrique pour un solide en grain non poreux, ainsi que la surface interne pour un solide poreux, engendrée par les fissures et les pores accessibles aux molécules des phases gazeuse ou liquide. Ce phénomène physico-chimique traduit par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles : liquide/solide ou gaz/solide. On parle alors du couple "adsorbat/adsorbant", où le solide est l'adsorbant et la substance adsorbée est l'adsorbat. La sorption peut être considéré comme une opération de séparation des mélanges, permettant l'élimination d'une substance par une autre de la phase gazeuse ou liquide dans laquelle elle se

trouve. La désorption, où les molécules adsorbées se détachent de la surface, est le phénomène inverse [84].

Il existe deux formes d'adsorption en fonction de la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, le tableau II.6 présente les distinctions fondamentales entre l'adsorption physique et chimique. :

- L'adsorption physique ou physisorption, qui est réversible et résulte de forces d'attraction intermoléculaires telles que les forces de Van Der Waals et les interactions électrostatiques. Cette forme d'adsorption facilite la désorption ou la régénération de l'adsorbant, permettant son utilisation de manière cyclique [85].
- L'adsorption chimique ou chimisorption, qui est due à une liaison chimique forte de type covalent entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées. Cette forme d'adsorption a une énergie d'adsorption plus élevée, rendant le processus moins réversible [86].

Le processus d'adsorption se déroule en trois étapes (figure II.2.2) : la diffusion externe, la diffusion interne et la diffusion de surface. À chaque étape, la molécule adsorbée se concentre progressivement à la surface du solide, jusqu'à atteindre les sites d'adsorption où elle est retenue en fonction de la nature des forces de liaison mises en place.

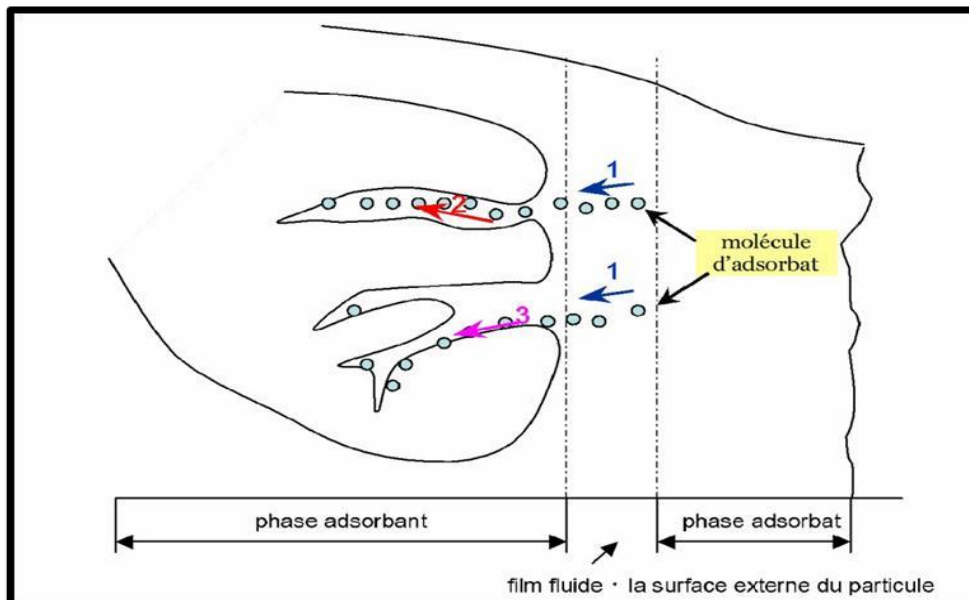


Figure II.2.2 Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide 1- diffusion externe ; 2-diffusion interne (dans les pores) ; 3-migration en surface [87].

Tableau II.6 Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [88].

<i>Propriétés</i>	<i>Adsorption physique</i>	<i>Adsorption chimique</i>
Énergie d'adsorption (kcal.mol ⁻¹)	5 à 10	20 à 100
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Élevée
Nature de la liaison	Physique	Chimique
Désorption	Plus au moins parfaite	Difficile
Énergie d'activation	Non appréciable	Peut-être, mise en jeu
Cinétique	Très rapide	Lente
État de surface	Formation de multicouches	Conduit tout ou plus à une monocouche

II.3.2 Variables affectant adsorption

L'adsorption est un processus complexe influencé par divers facteurs qui déterminent son efficacité et sa cinétique. Ces facteurs jouent un rôle crucial dans la capacité d'un matériau adsorbant à retenir les espèces adsorbées et dans la vitesse à laquelle l'adsorption se produit. Comprendre ces facteurs est essentiel pour concevoir et optimiser les processus d'adsorption dans divers domaines, allant du traitement de l'eau à la séparation des gaz en passant par les applications industrielles et environnementales. Parmi les principaux facteurs influençant le processus d'adsorption, on peut citer la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat, la surface spécifique de l'adsorbant, la température, le pH, la concentration initiale de l'adsorbat, ainsi que la cinétique de l'adsorption. Chacun de ces facteurs peut avoir un impact significatif sur l'efficacité et la sélectivité de l'adsorption, ainsi que sur les propriétés finales du système adsorbant-adsorbat.

II.3.2.1 L'effet de la structure des kaolins sur le processus d'adsorption

La kaolinite présente une structure cristalline en couches, avec des feuillets de silicate d'aluminium empilés. Cette structure en couches crée des sites d'adsorption le long des surfaces

des feuillets, où les espèces adsorbées peuvent se fixer. Les kaolins ont une faible capacité d'échange cationique par rapport à d'autres types d'argiles telles que les montmorillonites. Cependant, les cations présents dans la structure des kaolins peuvent encore jouer un rôle dans le processus d'adsorption en interagissant avec les espèces adsorbées. La taille et la forme des particules de kaolinite peuvent influencer la surface spécifique et la disponibilité des sites d'adsorption. Les kaolins avec une distribution de taille des particules plus fine peuvent offrir une plus grande surface spécifique et donc une capacité d'adsorption plus élevée. Les kaolins présentent généralement une faible porosité et une distribution de taille des pores relativement restreinte par rapport à d'autres matériaux adsorbants tels que les charbons actifs ou les zéolites. Cela peut limiter leur capacité à adsorber des espèces de grande taille ou à accueillir des molécules dans des pores de différentes tailles. Les groupements fonctionnels présents à la surface des kaolins, tels que les hydroxyles et les silanols, peuvent également influencer le processus d'adsorption en interagissant chimiquement avec les espèces adsorbées [89].

II.3.2.2 L'effet de la surface spécifique

La surface spécifique d'un adsorbant fait référence à la quantité de surface disponible pour l'interaction avec les espèces adsorbées, exprimée en mètres carrés par gramme (m^2/g). En général, plus la surface spécifique de l'adsorbant est grande, plus sa capacité d'adsorption est élevée. Cela est dû au fait qu'une plus grande surface offre davantage de sites actifs pour l'adsorption des espèces chimiques de la solution. Par conséquent, les adsorbants avec une surface spécifique plus élevée peuvent adsorber une plus grande quantité de polluants ou de substances cibles dans une solution donnée. La surface spécifique de l'adsorbant peut également influencer la vitesse à laquelle l'adsorption se produit. Les matériaux avec une surface spécifique élevée ont généralement une cinétique d'adsorption plus rapide, car ils offrent une plus grande aire de contact entre l'adsorbant et la solution. Cela permet aux molécules adsorbées d'accéder plus rapidement aux sites actifs de l'adsorbant, accélérant ainsi le processus d'adsorption. La surface spécifique de l'adsorbant peut également jouer un rôle dans la sélectivité de l'adsorption. Certains adsorbants présentent une affinité plus élevée pour certaines espèces chimiques en raison de leur structure de surface spécifique. Par conséquent, des adsorbants avec une surface spécifique adaptée peuvent être choisis pour cibler spécifiquement les substances à éliminer d'une solution complexe. Enfin, la surface spécifique de l'adsorbant peut également affecter sa stabilité et sa durabilité dans le processus d'adsorption. Les matériaux avec une surface spécifique élevée peuvent être plus sensibles aux modifications de leur structure de surface lors de l'adsorption répétée et de la régénération de l'adsorbant. Par

conséquent, il est important de choisir des matériaux adsorbants qui conservent leur surface spécifique et leurs propriétés d'adsorption même après plusieurs cycles d'utilisation [90].

II.3.2.3 L'effet de la température

La température exerce une influence significative sur le processus d'adsorption, jouant un rôle crucial dans la conception et l'optimisation des systèmes correspondants. En règle générale, l'adsorption est favorisée à des températures plus basses. Cette préférence s'explique par la diminution de l'agitation thermique des molécules dans la solution, ce qui permet une plus grande adsorption des espèces chimiques sur la surface de l'adsorbant. Cependant, dans certains cas, une élévation de la température peut également favoriser l'adsorption en raison de changements dans les interactions intermoléculaires entre l'adsorbant et les espèces adsorbées. Cette variation de température influence aussi la vitesse à laquelle l'adsorption se produit. Une augmentation de la température accélère généralement la cinétique d'adsorption en augmentant l'énergie cinétique des molécules dans la solution. Cela permet aux molécules adsorbées d'accéder plus rapidement aux sites actifs de l'adsorbant, accélérant ainsi le processus d'adsorption. Cependant, cette accélération peut également entraîner une saturation plus rapide des sites actifs et une diminution de la capacité d'adsorption à des températures plus élevées. En outre, la température peut influencer la sélectivité de l'adsorption en modifiant les interactions intermoléculaires entre l'adsorbant et les espèces adsorbées. Des variations de température peuvent modifier les forces d'attraction entre les molécules adsorbées et les sites actifs de l'adsorbant, ce qui peut affecter la sélectivité de l'adsorption pour certaines espèces chimiques par rapport à d'autres [91]. Enfin, les températures élevées peuvent également affecter la stabilité des matériaux adsorbants et des espèces adsorbées, entraînant des modifications structurales ou des réactions chimiques indésirables dans l'adsorbant, ce qui peut compromettre sa stabilité à long terme et sa capacité à adsorber efficacement les espèces chimiques de la solution.

II.3.2.4 L'effet de pH

Le pH de la solution influence la charge de surface des matériaux adsorbants. À des valeurs de pH élevées, les surfaces des adsorbants peuvent devenir plus chargées négativement en raison de la présence d'ions hydroxyde (OH^-) dans la solution. À l'inverse, à des valeurs de pH plus basses, les surfaces peuvent devenir plus chargées positivement en raison de la présence d'ions hydronium (OH_3^+) ou d'ions métalliques hydratés. Cette charge de surface modifiée peut affecter l'affinité de l'adsorbant pour les espèces chimiques dans la solution. Le pH influence la

spéciation des espèces chimiques présentes dans la solution. Par exemple, à des pH élevés, les acides peuvent se dissocier pour former des ions négatifs, tandis qu'à des pH plus bas, les bases peuvent se dissocier pour former des ions positifs. Cette spéciation modifiée peut affecter l'adsorption des espèces chimiques sur la surface de l'adsorbant en modifiant leur charge et leur affinité pour les sites actifs de l'adsorbant. Le pH peut également influencer les interactions entre l'adsorbant et les espèces adsorbées. Par exemple, à des pH élevés, les interactions électrostatiques entre les charges opposées sur la surface de l'adsorbant et les espèces adsorbées peuvent être renforcées, favorisant ainsi l'adsorption [92]. De même, à des pH plus bas, les interactions électrostatiques entre les espèces adsorbées et la surface de l'adsorbant peuvent être réduites, ce qui peut également influencer l'adsorption. Enfin, le pH peut influencer la sélectivité de l'adsorption en modifiant l'affinité de l'adsorbant pour différentes espèces chimiques dans la solution. Par exemple, des variations de pH peuvent favoriser l'adsorption sélective de certaines espèces chimiques tout en réduisant l'adsorption d'autres espèces, en fonction de leur charge et de leur affinité pour les sites actifs de l'adsorbant.

II.3.2.5 L'effet de la concentration initiale

Lorsque la concentration initiale de l'adsorbant dans la solution augmente, la quantité d'adsorbant requise pour atteindre une adsorption complète augmente également. Cette augmentation est due au fait qu'une concentration plus élevée signifie qu'il y a plus des molécules d'adsorbant disponibles pour interagir avec les sites actifs de l'adsorbant. Par conséquent, la capacité d'adsorption de l'adsorbant, représentant la quantité maximale d'adsorbant qu'il peut retenir, augmente en conséquence. Cette concentration initiale influence également sur la vitesse à laquelle l'adsorption se produit. En règle générale, à des concentrations plus élevées, la vitesse d'adsorption initiale est également plus élevée, car il y a plus de molécules d'adsorbant disponibles pour être adsorbées sur la surface de l'adsorbant. Cependant, à mesure que le processus d'adsorption progresse, cette vitesse peut diminuer en raison de la saturation des sites actifs de l'adsorbant. De plus, cette concentration initiale influence l'atteinte de l'équilibre d'adsorption, où le taux d'adsorption égale le taux de désorption. À des concentrations plus élevées, il faut plus de temps pour atteindre cet équilibre, car il faut plus de temps pour saturer les sites actifs de l'adsorbant. Par conséquent, le temps nécessaire pour y parvenir peut varier en fonction de la concentration initiale de l'adsorbant. Enfin, l'efficacité globale du processus d'adsorption est également affectée par cette concentration initiale [93]. À des concentrations plus élevées, une plus grande quantité d'adsorbant est éliminée de la solution, ce qui peut améliorer l'efficacité de l'adsorption en termes

de purification de la solution. Cependant, cela peut également entraîner une saturation plus rapide des sites actifs de l'adsorbant et une diminution de l'efficacité d'adsorption à long terme.

II.3.3 Mécanisme d'adsorption

Lors du processus d'adsorption, plusieurs forces intermoléculaires peuvent agir entre les molécules de l'adsorbant et de l'adsorbat. Ces forces sont responsables de l'attraction et de l'adhésion des molécules de l'adsorbat à la surface de l'adsorbant. Parmi les forces les plus couramment impliquées dans l'adsorption :

- Forces de van der Waals : Ces forces sont les interactions électrostatiques entre les dipôles induits des molécules. Elles comprennent les forces de dispersion (forces de London) et les forces de polarisation. Les forces de van der Waals sont présentes entre toutes les molécules, quelle que soit leur polarité, et jouent un rôle crucial dans l'adsorption, en particulier pour les adsorbants non polaires [94].
- Les forces coulombiennes : aussi appelées forces électrostatiques, se produisent entre une surface chargée et une espèce de charge opposée. La charge présente à la surface peut résulter d'une substitution isomorphe ou de processus de protonation ou déprotonation des groupes fonctionnels de surface, influencés par le pH. Ces forces sont principalement observées lors de l'adsorption des ions inorganiques et des molécules organiques ionisées [95].
- Liaisons hydrogène : Ces liaisons se produisent lorsque l'hydrogène lié à un atome très électro-négatif, tel que l'oxygène, le fluor ou l'azote, est attiré par un autre atome électro-négatif. Les liaisons hydrogène sont plus fortes que les forces de van der Waals et peuvent jouer un rôle important dans l'adsorption, en particulier lorsque l'adsorbant ou l'adsorbat contient des groupes fonctionnels capables de former des liaisons hydrogène [89-92].
- Interactions ioniques : Dans certains cas, des interactions électrostatiques entre les ions présents dans l'adsorbant et l'adsorbat peuvent contribuer à l'adsorption. Ces interactions sont particulièrement importantes lorsque l'adsorbant ou l'adsorbat contient des groupes ioniques chargés positivement ou négativement [93].
- Forces de solvation : Lorsque l'adsorbat est une molécule polaire ou ionique, les molécules du solvant environnant peuvent former une couche d'hydratation ou de solvation autour de l'adsorbat. Ces interactions soluté-solvant peuvent jouer un rôle

dans l'adsorption en facilitant ou en empêchant l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat [96].

- Forces de surface : Ces forces sont dues aux interactions entre les molécules de l'adsorbat et les atomes ou les groupes fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant. Elles peuvent être influencées par la rugosité de la surface, la polarité des groupes fonctionnels, et d'autres caractéristiques de l'adsorbant [97].
- Les interactions hydrophobes : se rapportent aux molécules non polaires. La nature précise de l'adsorption par ce type d'interaction demeure incertaine. Certains chercheurs suggèrent que les molécules apolaires occupent les sites hydrophobes de la surface sans entrer en compétition avec les molécules d'eau, tandis que d'autres pensent qu'il s'agit simplement d'une partition. Les composés apolaires ont tendance à se diffuser de la phase aqueuse vers les sites hydrophobes de la surface des adsorbants [95-97-98].

II.3.4 Capacité et pourcentage d'adsorption

La capacité d'adsorption indique la quantité maximale d'adsorbat qu'un matériau peut retenir, tandis que le pourcentage d'adsorption donne une indication de l'efficacité avec laquelle le matériau adsorbant capture l'adsorbat par rapport à sa capacité maximale dans des conditions spécifiques. Ces mesures sont essentielles pour évaluer et comparer les performances des matériaux adsorbants dans diverses applications, telles que la purification de l'eau, la filtration de l'air, et la séparation de gaz. Généralement exprimée par la relation suivante :

$$qt = \frac{C_i - C_t}{m} \cdot V \dots\dots\dots(1)$$

Où m est la masse de l'adsorbent (g), C_i est la concentration initiale de l'adsorbat, C_t est la concentration à l'équilibre de l'adsorbat présente au temps t (mg L^{-1}) et V est le volume total de la solution (L).

L'efficacité de la réaction d'adsorption (% éliminé) est exprimée par le rapport de la quantité de l'adsorbat adsorbée à la quantité initiale de l'adsorbat dans la solution aqueuse.

$$\% \text{ elim.} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \cdot 100 \dots\dots\dots(2)$$

Où C_e (mg L^{-1}) désigne la concentration de l'adsorbat dans la solution à un état d'équilibre et C_i (mg L^{-1}) indique la concentration initiale de l'adsorbat dans la solution.

II.3.5 Classification des isothermes d'adsorption

II.3.5.1 Selon l'I.U.P.A.C

La classification des isothermes d'adsorption est basée sur les caractéristiques des courbes d'adsorption observées dans les expériences. Cette classification permet de caractériser les différentes étapes et mécanismes d'adsorption, en fournissant des informations précieuses sur les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbé dans divers systèmes [99].

- **Type I :** Cette catégorie d'isothermes montre une augmentation rapide et continue de l'adsorption avec l'augmentation de la pression ou de la concentration de l'adsorbé. Les isothermes de Type I sont caractéristiques des systèmes où la formation de monocouches d'adsorbé sur la surface de l'adsorbant est prédominante. Ces isothermes sont typiques des interactions physiques faibles et sont souvent observées dans les systèmes de physisorption.

- **Type II :** Ces isothermes présentent une adsorption initialement rapide qui ralentit progressivement avec l'augmentation de la pression ou de la concentration de l'adsorbé. Dans ce cas, la formation de couches multiples d'adsorbé sur la surface de l'adsorbant est plus prononcée que dans les isothermes de Type I. Les interactions entre les molécules adsorbées peuvent également jouer un rôle plus important. Les isothermes de Type II sont couramment observées dans les systèmes d'adsorption physique avec des interactions plus fortes.

- **Type III :** Ces isothermes présentent une adsorption relativement lente au début, suivi d'une augmentation plus rapide de l'adsorption à des pressions ou concentrations plus élevées. Elles sont caractéristiques des systèmes où la formation de couches multimoléculaires d'adsorbé est favorisée dès le début de l'adsorption. Ces isothermes peuvent être observées dans des systèmes où des interactions chimiques (chimisorption) entre l'adsorbant et l'adsorbé sont prédominantes.

- **Type IV :** Les isothermes de Type IV sont similaires aux isothermes de Type II dans leur forme, mais présentent un plateau distinct à des pressions ou concentrations plus élevées. Ce plateau indique la formation de couches multimoléculaires d'adsorbé sur la surface de l'adsorbant. Ces isothermes sont souvent observées dans les systèmes de physisorption avec une grande surface spécifique et une large distribution de pores.

- **Type V :** Les isothermes de Type V montrent une adsorption initiale lente suivie d'une augmentation rapide de l'adsorption à des pressions ou concentrations plus élevées. Elles sont similaires aux isothermes de Type III, mais présentent une saturation

plus rapide à des pressions ou concentrations élevées. Ces isothermes peuvent être observées dans les systèmes où des interactions spécifiques, telles que les liaisons chimiques, jouent un rôle significatif dans l'adsorption.

- Type VI : C'est une caractéristique de l'adsorption sur une surface uniforme où l'adsorption se produit de manière stratifiée, se manifestant par une série de paliers distincts sur la courbe de l'isotherme.

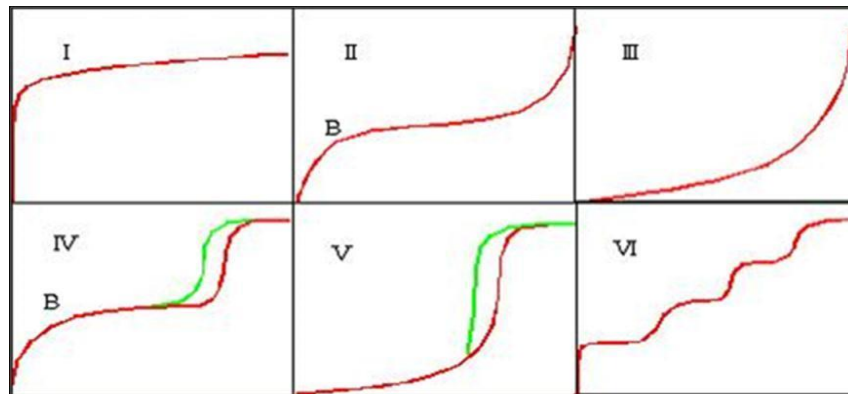


Figure II.2.3 Les isothermes d'adsorption selon l'I.U.P.A.C [18].

II.3.5.2 Selon Giles et al

Giles et al. (1974) ont présenté des modèles d'adsorption, caractérisés par quatre principales classes d'isothermes : S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (Partition constante). Chaque type d'isotherme est illustré dans la figure II.2.4. Au sein de chaque classe, on observe un plateau correspondant à la formation d'une couche monomoléculaire de soluté adsorbé. Un accroissement de l'adsorption au-delà de ce plateau peut entraîner une réorganisation des molécules déjà adsorbées, conduisant à la formation d'une couche compacte condensée ou à une adsorption en multicouches [101].

- Classe L: Les isothermes de la classe L exhibent une courbe concave vers le bas à de faibles concentrations en solution, ce qui reflète une diminution des sites d'adsorption disponibles au fur et à mesure de l'augmentation de l'adsorption [101]. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont limitées. Il est souvent observé lorsque les molécules s'adsorbent horizontalement, minimisant ainsi leur attraction latérale. Cette courbure peut également se manifester lorsque les molécules s'adsorbent verticalement et que la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce scénario, l'adsorption des molécules individuelles est suffisamment robuste pour rendre négligeables les interactions latérales.

- Classe S : Les isothermes de cette catégorie révèlent une concavité dirigée vers le haut à faible concentration, indiquant une propension à une adsorption coopérative. Les molécules adsorbées facilitent l'arrivée d'autres molécules adsorbantes ultérieures. Ce phénomène est attribuable à l'attraction entre les molécules via les forces de Van der Waals, lesquelles s'agglomèrent en îlots où elles se rapprochent les unes des autres.
- Classe H : La partie initiale de l'isotherme se caractérise par une pente presque verticale, indiquant une adsorption significative même à une concentration pratiquement nulle du soluté dans la solution. Cette situation survient lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface solide sont extrêmement fortes. De plus, les isothermes de classe H sont fréquemment observées lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formés à partir des molécules de soluté.
- Classe C : Les isothermes de cette catégorie se démarquent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à atteindre un plateau. La linéarité observée suggère que le nombre de sites d'adsorption disponibles reste constant tout au long du processus. Cela indique que de nouveaux sites sont générés pendant l'adsorption, suggérant que les isothermes de cette classe se produisent lorsque les molécules de soluté sont en mesure de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'ont pas été préalablement exposés par le solvant.

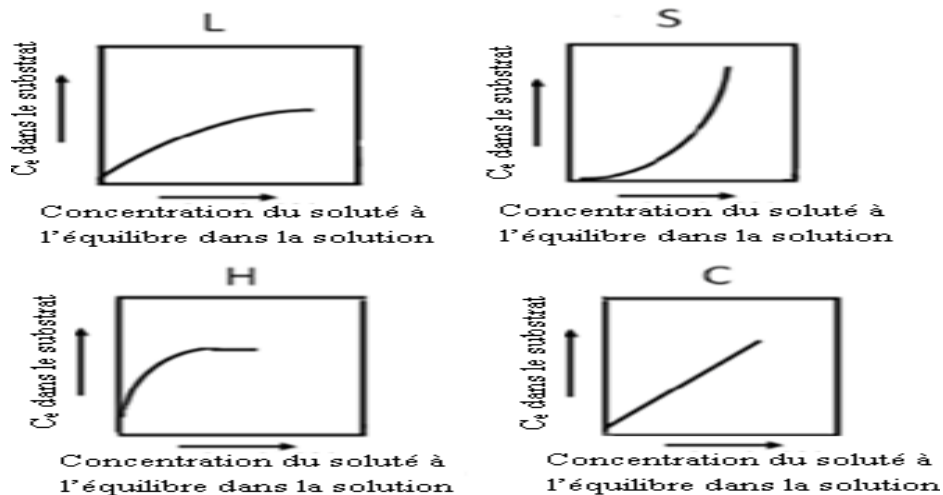


Figure II.2.4 Classification des isothermes d'adsorption selon Gilles et al [101].

II.3.6 Modélisation et cinétique d'adsorption

II.3.6.1 Formule mathématique de quelques isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes qui représentent la relation entre la quantité d'adsorbant (généralement exprimée en moles ou en grammes) adsorbée par unité de masse ou

de surface de l'adsorbant en fonction de la pression ou de la concentration de l'adsorbat dans la phase gazeuse ou liquide. Ces isothermes sont utilisées pour caractériser le processus d'adsorption et peuvent être classées en plusieurs types principaux, chacun présentant des caractéristiques distinctes.

Différents modèles ont été avancés pour décrire les courbes d'adsorption isothermes, que ce soit dans des milieux aqueux ou gazeux. Les équations de Langmuir, Freundlich, Elovich et BET sont particulièrement avantageuses en raison de leur simplicité et de leur applicabilité fréquente pour modéliser les cinétiques d'adsorption dans des milieux aqueux [102]. Ces modèles sont mentionnés ci-dessous.

II.3.6.2 Isothermes de Langmuir :

- Caractérisées par une adsorption monomoléculaire sur une surface homogène avec une capacité d'adsorption finie.
- Assument une couche mono-moléculaire d'adsorbat sur l'adsorbant avec aucune interaction entre les molécules adsorbées.
- La relation entre la quantité d'adsorbant adsorbée et la pression de l'adsorbat est représentée par une courbe en forme de S.
- La saturation est atteinte lorsque tous les sites d'adsorption sont occupés.
- Ce modèle est exprimé par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \dots\dots\dots(3)$$

L'équation linéarisée est :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} - \frac{1}{C_e} \dots\dots\dots(4)$$

D'où K_L est la constante de Langmuir ($l\ mg^{-1}$) et q_m est la quantité maximale d'adsorption nécessaire pour recouvrir complètement une monocouche sur la surface adsorbante ($mg\ g^{-1}$). Le tracé linéaire de $1/C_e$ vs $1/q_e$ peut être appliqué pour calculer les constantes de Langmuir K_L et q_m . Selon [99], l'adsorption équitable de l'isotherme de Langmuir peut être définie en termes du paramètre d'équilibre R_L , qui est un facteur de séparation constant sans dimension.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i} \dots\dots\dots(5)$$

Où C_i (mg l^{-1}) est la concentration initiale de l'adsorbat. Les valeurs des paramètres peuvent être grossièrement divisées en quatre catégories, qui représentent la forme de l'isotherme : $R_L > 1$ indique une isotherme défavorable, $R_L = 1$ indique une isotherme linéaire, $0 < R_L < 1$ indique une isotherme favorable et $R_L = 0$ indique une isotherme irréversible. isotherme.

II.3.6.3 Isothermes de Freundlich :

- Modèles empiriques adaptés à des systèmes d'adsorption multi-couche ou hétérogènes.
- Caractérisées par une variation non linéaire de l'adsorption avec la concentration ou la pression.
- La relation entre la quantité d'adsorbant adsorbée et la concentration de l'adsorbat est souvent décrite par une équation puissance.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \dots\dots\dots(6)$$

L'équation linéarisée est

$$\text{Log } q_e = \text{log } K_F + \frac{1}{n} \text{log } C_e \dots\dots\dots(7)$$

C_e est la concentration de la solution de colorant à l'équilibre d'adsorption (mg L^{-1}), q_e est la quantité de colorant adsorbée par unité d'adsorbant, et K_F ($\text{mg l}^{-1/n} \text{ g}^{-1}$) et n sont les constantes de Freundlich. Ce modèle peut être décrit comme un processus physique et est favorable si n est supérieur à l'unité.

II.3.6.4 Isotherme d'Elovich

- C'est un modèle théorique utilisé pour décrire l'adsorption chimisorbée sur une surface solide.
- L'isotherme d'Elovich est basée sur l'hypothèse que la vitesse d'adsorption diminue à mesure que la surface de l'adsorbant devient saturée. Il prend en compte la variation de la surface active de l'adsorbant au cours du processus d'adsorption.
- ce modèle peut ne pas être applicable dans tous les cas d'adsorption chimique, et son utilisation dépend souvent de la nature spécifique du système étudié.
- Ce modèle est exprimé par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \dots \dots \dots (8)$$

L'équation linéarisée est :

$$q_e = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \dots \dots \dots (9)$$

Où q_e représente la quantité adsorbée à l'instant t (mg/g), t est le temps de contact (min), α correspond à la vitesse initiale d'adsorption (mg/g·min), et β est la constante liée à l'énergie d'adsorption (g/mg).

II.3.6.5 Isothermes de BET (Brunauer, Emmett, Teller) :

- Utilisées pour décrire l'adsorption physique des gaz sur des surfaces solides, en particulier lorsque plusieurs couches d'adsorption se forment.
- Modèle basé sur une adsorption en couches multiples avec une distribution continue des énergies d'adsorption.
- Présentent une région d'adsorption de type mono-couche à faible pression, suivie d'une région d'adsorption de type multi-couches à pression plus élevée.
- l'isotherme de BET est exprimée comme suit :

$$q_e = \frac{q_m C_B P}{(P_0 - P)[1 + (C_B - 1)(P/P_0)]} \dots \dots \dots (10)$$

que représente la quantité adsorbée à la pression P (mg/g), q_m correspond à la quantité maximale adsorbée correspondant à la formation de la monocouche (mg/g), et C_B est la constante de BET liée à l'énergie d'adsorption. P désigne la pression du gaz ou la concentration du soluté dans le cas d'une adsorption en phase liquide, tandis que P_0 correspond à la pression de saturation du gaz ou à la concentration maximale du soluté.

II.3.7 Cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption vise à déterminer le laps de temps nécessaire pour que l'équilibre entre le soluté et l'adsorbant soit atteint, offrant ainsi un aperçu du mécanisme d'adsorption et du transfert entre les phases liquide et solide. Plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour décrire ce processus et spécifier les interactions à l'interface solide-liquide. Dans cette étude, trois modèles cinétiques ont été choisis pour examiner le comportement cinétique des polluants à la surface des argiles : le modèle cinétique pseudo-premier ordre, le modèle cinétique pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire [103].

II.3.7.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre est l'un des modèles les plus couramment utilisés pour décrire la cinétique d'adsorption. Ce modèle suppose que la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la différence entre la capacité d'adsorption restante et la capacité d'adsorption à l'équilibre. Mathématiquement, l'équation linearisée du modèle cinétique du pseudo premier ordre est exprimée comme suit :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) - K_1 t \dots \dots \dots (11)$$

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}) ;

Ce modèle est appelé "pseudo" premier ordre car il suppose que la cinétique d'adsorption suit une cinétique de premier ordre, bien que ce ne soit pas nécessairement le cas dans toutes les situations. La solution de cette équation différentielle permet de déterminer la quantité d'adsorbant adsorbée en fonction du temps, à condition que la constante de vitesse du pseudo premier ordre k_1 soit connue.

II.3.7.2 Modèle cinétique du pseudo-second ordre

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre est un autre modèle largement utilisé pour décrire la cinétique d'adsorption. Contrairement au modèle du pseudo-premier ordre, ce modèle suppose que la vitesse d'adsorption est proportionnelle au carré de la différence entre la capacité d'adsorption restante et la capacité d'adsorption à l'équilibre. Mathématiquement, l'équation linearisée du modèle cinétique du pseudo-second ordre est exprimée comme suit :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{K_2(q_e)^2} \dots \dots \dots (12)$$

Tout comme dans le modèle du pseudo-premier ordre, ce modèle suppose une adsorption pseudo-second ordre, bien que ce ne soit pas nécessairement le cas dans toutes les situations. La solution de cette équation différentielle permet de déterminer la quantité d'adsorbant adsorbée en fonction du temps, à condition que la constante de vitesse du pseudo-second ordre k_2 soit connue.

II.3.7.3 Modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire est un modèle cinétique qui décrit la cinétique d'adsorption en considérant la diffusion des solutés à travers les pores ou les particules de l'adsorbant. Contrairement aux modèles pseudo-premiers ordres et pseudo-second ordre, le modèle de diffusion intra-particulaire suppose que le taux de diffusion à l'intérieur de l'adsorbant est le facteur limitant du processus d'adsorption. Mathématiquement, l'équation du modèle de diffusion intra-particulaire est généralement exprimée sous une forme pseudo-ordre, comme suit :

$$q_t = K_{di} t^{0,5} + C \dots\dots\dots (13)$$

Avec

k_{di} : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire.

C : constante.

Ce modèle suggère que la quantité d'adsorbant adsorbée est directement proportionnelle à la racine carrée du temps, indiquant une cinétique de diffusion contrôlée par la diffusion à l'intérieur des particules de l'adsorbant. La détermination de la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire k_{di} permet d'estimer la vitesse de diffusion des solutés à l'intérieur de l'adsorbant.

II.4 Etude thermodynamique

Dans le domaine de l'adsorption des colorants textiles et des métaux lourds, la thermodynamique joue un rôle crucial dans la compréhension et l'optimisation des processus d'élimination de ces contaminants. L'adsorption est un processus par lequel des molécules ou des ions sont retenus à la surface d'un matériau solide, appelé adsorbant. La thermodynamique des processus d'adsorption permet d'étudier les aspects énergétiques et la faisabilité des interactions entre les adsorbats (colorants textiles, métaux lourds) et les adsorbants (matériaux utilisés pour l'élimination de ces contaminants). En utilisant les principes thermodynamiques, les chercheurs peuvent prédire et contrôler les conditions optimales pour l'adsorption, telles que la température, la pression et la concentration. Les principales quantités thermodynamiques utilisées dans l'étude de l'adsorption comprennent l'enthalpie (ΔH), l'entropie (ΔS) et l'énergie libre de Gibbs (ΔG). Ces grandeurs permettent d'évaluer la spontanéité d'un processus d'adsorption et d'identifier les conditions favorables à la rétention des contaminants par l'adsorbant, une valeur négative de l'énergie libre de Gibbs ($\Delta G < 0$) indique que le processus

d'adsorption est spontané à une température donnée. De plus, l'analyse de l'enthalpie (ΔH) permet de déterminer si l'adsorption est exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$), ce qui influence les conditions de température favorables à l'adsorption. Les paramètres thermodynamique exprimé comme suites :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta H^\circ \cdot T \dots\dots\dots(14)$$

Et l'équation de Van't Hoff comme :

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \dots\dots\dots(15)$$

Où K_d est la constante d'équilibre, qui est la différence entre la concentration d'équilibre du polluant en solution et la concentration d'équilibre des ions attachés à l'adsorbant. T est la température d'adsorption en Kelvin et R est le gaz idéal constant. Les valeurs de ΔH° (kJ mol^{-1}) et ΔS° ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des tracés de Van't Hoff, et le tracé de $\ln K_d$ vs $1/T$ devraient donner une ligne droite.

II.5 Conclusion

L'évolution des colorants textiles, des teintures naturelles aux synthétiques, a révolutionné l'industrie en diversifiant les couleurs et en augmentant la production. Cependant, ces avancées technologiques engendrent des défis environnementaux, notamment la pollution des eaux et ses impacts sur les écosystèmes aquatiques et la santé humaine. Une gestion responsable et des méthodes de teinture durables sont essentielles pour minimiser ces effets.

Les métaux lourds, amplifiés par des activités humaines comme l'exploitation minière et l'agriculture, se dispersent largement dans l'environnement, menaçant la biodiversité et la santé humaine. Leur toxicité et leur accumulation dans les organismes vivants appellent à des pratiques et régulations plus durables pour limiter leurs impacts.

L'adsorption est une méthode clé pour traiter les eaux usées, particulièrement pour éliminer les colorants textiles et les métaux lourds. En utilisant des matériaux comme le charbon actif ou les kaolins, ce processus capte efficacement ces polluants grâce à des interactions spécifiques. La réussite de l'adsorption repose sur l'optimisation de facteurs comme le pH et la surface de l'adsorbant, indispensable pour un traitement efficace et la protection de l'environnement.

Référence bibliographique

- [1] E. Guivarch. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-fenton" : Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de Doctorat, Marne-la-Vallée, France, 2004.
- [2] H.-Y. Shu, M.-C. Chang. Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes. *Dyes and Pigments*, vol. 65, pp. 25-31, 2005.
- [3] B. Meroufel. Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et Noyaux de dattes. Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, France, 2015.
- [4] S. Alahiane, A. Autres auteurs. Adsorption et photodégradation du colorant indigo carmine en milieu aqueux en présence de TiO₂/UV/O₂. *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 4, no. 2, 2013.
- [5] S. Pirillo, M. L. Ferreira, E. H. Rueda. Adsorption of Alizarin, Eriochrome Blue Black R, and Fluorescein Using Different Iron Oxides as Adsorbents. *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, 2007.
- [6] T. K. Jyun, Autres auteurs. Decolorization of Disperse and Reactive Dye Solutions Using Ferric Chloride. *Desalination*, vol. 161, pp. 49-55, 2004.
- [7] F.-X. Sauvage. Contribution à l'étude de la complexation des phthalocyanines. *Ing. Chim.*, 1978.
- [8] V. Vimonses, Autres auteurs. Adsorption of Congo red by three Australian kaolins. *Applied Clay Science*, vol. 43, 2009.
- [9] M. Bellaj, Autres auteurs. Cationic and anionic dyes adsorption from wastewater by clay-chitosan composite: An integrated experimental and modeling study. *Chemical Engineering Science*, vol. 285, 2024.
- [10] B. Ayaden, Autres auteurs. Natural mordenite-rich tuff as an alternative for removing textile dyes (Asucryl red): adsorption properties, kinetic and equilibrium studies. *Clay Minerals*, pp. 1–7, 2019.
- [11] N. Caponia, Autres auteurs. Use of Brazilian Kaolin as a Potential Low-cost Adsorbent for the Removal of Malachite Green from Colored Effluents. *Materials Research*, vol. 20, 2017.
- [12] L. C. Paredes-Quevedo, Autres auteurs. Removal of a Textile Azo-Dye (Basic Red 46) in Water by Efficient Adsorption on a Natural Clay. *Water Air Soil Pollut*, vol. 232, 2021.
- [13] A. H. Jawad, Autres auteurs. Statistical optimization and modeling for color removal and COD reduction of reactive blue 19 dye by mesoporous chitosan-epichlorohydrin/kaolin clay

- composite. *International Journal of Biological Macromolecules*, pp. 4218-4230, 2020.
- [14] D. Garg, Autres auteurs. Removal of Direct Blue-86 dye from aqueous solution using alginate encapsulated activated carbon (PnsAC-alginate) prepared from waste peanut shell. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019.
- [15] H. Hajjaoui, Autres auteurs. Experimental, DFT and MD simulation studies of Mordant Black 11 dye adsorption onto polyaniline in aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 2022.
- [16] F. M. D. Chequer, Autres auteurs. The azo dye Disperse Red 13 and its oxidation and reduction products showed mutagenic potential. *Toxicology in Vitro*, vol. 7, 2015.
- [17] R. D. Combes, R. B. Haveland-Smith. A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes. *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, vol. 98, pp. 101-243, 1982.
- [18] G. S. Heiss, Autres auteurs. Cloning of DNA from a rhodococcus strain conferring the ability to decolorize sulfonated azo dyes. *FEMS Microbiology Letters*, vol. 99, pp. 221-226, 1992.
- [19] U. Pagga, D. Brown. The degradation of dyestuffs: Part II behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*, vol. 15, pp. 479-491, 1986.
- [20] M. A. Brown, S. C. De Vito. Predicting azo dye toxicity. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 23, pp. 249-324, 1993.
- [21] F. Rafii, J. D. Hall, C. E. Cerniglia. 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*, vol. 35, pp. 897-901, 1997.
- [22] R. Jung, D. Steinle, R. Anliker. A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic aminosulphonic acids. *Food and Chemical Toxicology*, vol. 30, pp. 635-660, 1992.
- [23] M. B. Ibrahim, Autres auteurs. Microbial decolorization of textile dye containing effluents: a review. *Bioresource Technology*, vol. 58, pp. 217-227, 1996.
- [24] L. N. Howard. *Textile fibers, dyes, finishes, and processes*. University of California, Davis, 1986.
- [25] H. R. Hitz, W. Huber, R. H. Reed. Publication sponsored by ETAD: the adsorption of dyes on activated sludge. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, vol. 94, pp. 71-76, 1978.
- [26] U. Pagga, K. Taeger. Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge. *Water Research*, vol. 28, pp. 1051-1057, 1994.

- [27] D. A. Nimick, Autres auteurs. The fate of geothermal arsenic in the Madison and Missouri rivers, Montana and Wyoming. *Water Resources Research*, vol. 34, pp. 3051-3067, 1998.
- [28] M. Rafatullah, Autres auteurs. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 177, pp. 70-80, 2010.
- [29] T. K. Jyun, Autres auteurs. Comparison of Disperse and Reactive Dye Removals by Chemical Coagulation and Fenton Oxidation. *J. Hazard. Mater.*, vol. B112, p. 95, 2004.
- [30] T.-H. Kim, Autres auteurs. Decolorization of disperse and reactive dye solutions using ferric chloride. *Desalination*, vol. 161, pp. 49-58, 2004.
- [31] R. Sanghi, Autres auteurs. Ipomoea dasysperma seed gum: An effective natural coagulant for the decolorization of textile dye solutions. *Journal of Environmental Management*, vol. 81, pp. 36-41, 2006.
- [32] B. Van der Bruggen, L. Lejon, C. Vandecasteele. Reuse, treatment, and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. *Environmental Science & Technology*, vol. 37, pp. 3733-3738, 2003.
- [33] S. P. Petrova, P. A. Stoychev. Ultrafiltration purification of waters contaminated with bifunctional reactive dyes. *Desalination*, vol. 154, pp. 247-252, 2003.
- [34] A. Akbari, Autres auteurs. Treatment of textile dye effluents using a new photografted nanofiltration membrane. *Desalination*, vol. 149, pp. 101-107, 2002.
- [35] V. Calabro, Autres auteurs. Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis. *Desalination*, vol. 78, pp. 257-277, 1990.
- [36] V. Lenoble. Élimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable: oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants. L'université Limoges, 2003.
- [37] W. G. Kuo. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Research*, vol. 26, pp. 881-886, 1992.
- [38] S. H. Lin, C. F. Peng. Treatment of textile wastewater by Fenton's reagent. *Journal of Environmental Science & Health Part A*, vol. 30, pp. 89-98, 1995.
- [39] Y. M. Slokar, A. Majcen Le Marechal. Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes and Pigments*, vol. 37, pp. 335-356, 1998.
- [40] H.-Y. Shu, M.-C. Chang, H.-J. Fan. Decolorization of azo dye acid black 1 by the UV/H₂O₂ process and optimization of operating parameters. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 113, pp. 201-208, 2004.
- [41] Q. Zhang, C. Li, T. Li. Rapid photocatalytic decolorization of methylene blue using high

photon flux UV/TiO₂/H₂O₂ process. *Chemical Engineering Journal*, vol. 217, pp. 407-413, 2013.

[42] Journal officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire. Décret n° 09-209 du 28 Jomada Ethania 1430 correspondant au 11 Juin 2009 relatif à l'eau définissant les valeurs limites des rejets industriels.

[43] I. Sherameti, A. Varma. Soil Heavy Metals. In: *Soil Biology*, vol. 19. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010.

[44] S. J. Hawkes. What Is a 'Heavy Metal'? *J. Chem. Educ.*, vol. 74, no. 11, p. 1374, 1997.

[45] D. A. Phipps. Chemistry and Biochemistry of Trace Metals in Biological Systems. In: *Effect of Heavy Metal Pollution on Plants*, N. W. Lepp, Ed., Dordrecht: Springer Netherlands, 1981, pp. 1-54.

[46] S. J. Duffy. *Environmental chemistry: a global perspective*. Oxford University Press, USA, 2011.

[47] E. Nieboer, D. H. Richardson. The replacement of the nondescript term 'heavy metals' by a biologically and chemically significant classification of metal ions. *Environ. Pollut. Ser. B Chem. Phys.*, vol. 1, pp. 3-26, 1980.

[48] J. H. Duffus. Heavy metals: a meaningless term. *Pure Appl. Chem.*, vol. 74, pp. 793-807, 2002.

[49] R. S. Boyd, S. N. Martens. The significance of metal hyperaccumulation for biotic interactions. *Chemoecology*, vol. 8, pp. 1-7, 1998.

[50] C. G. Morris. *Academic press dictionary of science and technology*, vol. 10. Gulf Professional Publishing, 1992.

[51] I. Thornton. *Metals in the global environment: facts and misconceptions*. International Council on Metals and the Environment, 1995.

[52] J. Falbe, H. Römpf, M. Regitz. Römpf chemie « Rezensionen ». *Lebende Sprachen*, vol. 43, no. 2, 1998.

[53] P. M. Chapman, F. Wang, C. Janssen, G. Persoone, H. E. Allen. Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, vol. 55, pp. 2221-2243, 1998.

[54] D. Martin, P. Vollenweider, A. Buttler, M. S. Günthardt-Goerg. Bioindication of heavy metal contamination in vegetable gardens. *Snow Landsc. Res.*, vol. 80, pp. 169-180, 2006.

[55] E. Hodgson, R. B. Mailman, J. E. Chambers, R. E. Dow. *Dictionary of toxicology*. Macmillan Reference London, UK, 1998.

[56] J. S. Scott, P. G. Smith. *Dictionary of wastewater and wastewater treatment*. IWA

Publishing, Butterworths, London, 1981.

[57] D. Calamari, H. Naeve. Revue de la pollution dans l'environnement aquatique africain, vol. 25, Food & Agriculture Org., 1994.

[58] W. B. Achiba, Autres auteurs. Effects of 5-year application of municipal solid waste compost on the distribution and mobility of heavy metals in a Tunisian calcareous soil. Agric. Ecosyst. Environ., vol. 130, pp. 156-163, 2009.

[59] E. S. Reynolds. The use of lead citrate at high pH as an electron-opaque stain in electron microscopy. J. Cell Biol., vol. 17, p. 208, 1963.

[60] D. Lalart, X. Capilla. Le plomb dans les verres : normes et réglementations. In: Le plomb dans les matériaux vitreux du patrimoine, p. 333, 2022.

[61] INERIS. Plomb et ses dérivés - Fiches des données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, site INERIS, 2003.

[62] A. Pichard. Fiche de Données Toxicologiques et Environnementales des Substances Chimiques. INERIS, DRC-02-25590-02DF54, 2004, 64 p.

[63] N. Chaouali, A. Nouioui, M. Aouard, O. Smaoui, D. Amira, A. Hedhili. Mise au point et validation d'une méthode de dosage du plomb dans les matrices végétales par spectrométrie d'absorption atomique. Toxicologie Analytique et Clinique, vol. 30, no. 1, pp. 35-42, 2018.

[64] V. Laperche, M. C. Dictor, B. Closel-Leloup, P. Baranger. Guide méthodologique du plomb appliqué à la gestion des sites et des sols pollués. Étude réalisée dans le cadre des opérations de services publics du BRGM 2003-POLA06 et de la convention d'étude BRGM MEDD/DPPR-BRGM CV 030000012. BRGM/RP-52881-FR, France, 138 p., 2004.

[65] A. Etchevers, P. Glorennec, J.-P. Lucas, B. Le Bot, C. Lecoffre, A. Le Tertre. Exposition au plomb des enfants en France : niveaux d'imprégnation et déterminants. Toxicologie Analytique et Clinique, vol. 29, no. 4, pp. 483-495, 2017.

[66] N. Oucher, R. Kerbachi, A. Ghezloun, H. Merabet. Magnitude of Air Pollution by Heavy Metals Associated with Aerosols Particles in Algiers. Energy Procedia, vol. 74, pp. 51-58, 2015.

[67] L. Sigg, W. Stumm, P. Behra. Chimie des milieux aquatiques: chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. Masson, 1994.

[68] K. Achelhi. Organo-apatites et nanocomposites zircone-hydroxyapatite pour le piégeage des métaux. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2012.

[69] J. O. Nriagu. The biogeochemistry of lead in the environment. part B: biological effects. Elsevier / North Holland, 1978.

[70] M. Réda Semlalia, F. van Oort, M. Loubet, L. Denaix. La composition isotopique du

plomb : un outil privilégié pour l'estimation de la distribution du plomb anthropique et naturel dans les sols. *Sciences de la Terre et des planètes*, vol. 331, pp. 595–600, 2000.

[71] S. Guergazi, D. Amimeur, S. Achour. Possibilité d'élimination du plomb par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium. *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, 2017.

[72] N. Kannan, G. Karthikeyan, N. Tamilselvan. Comparison of treatment potential of electrocoagulation of distillery effluent with and without activated areca catechu nut carbon. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 137, pp. 1803-1809, 2006.

[73] E. V. Cenkin, N. A. Belevstev. Electrochemical treatment of industrial wastewater. *Effl water treat Jour*, vol. 25, pp. 243-247, 1985.

[74] C.-L. Yang, R. Dluhy. Electrochemical generation of aluminum sorbent for fluoride adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 94, pp. 239-252, 2002.

[75] A. Maldonado-Reyes, C. Montero-Ocampo, O. Solorza-Feria. Remediation of drinking water contaminated with arsenic by the electro-removal process using different metal electrodes. *Journal of Environmental Monitoring*, vol. 9, pp. 1241-1247, 2007.

[76] H. K. Hansen, P. Núñez, R. Grandon. Electrocoagulation as a remediation tool for wastewaters containing arsenic. *Minerals Engineering*, vol. 19, pp. 521-524, 2006.

[77] G. Mimanne, K. Benhabi, A. Benghalem, S. Taleb. Etude de l'Adsorption des Métaux Lourds (Pb et Cd) en Solution Aqueuse sur Charbon Actif et Montmorillonite Sodée de l'Ouest Algérien. *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 5, no. 4, pp. 1298-1307, 2014.

[78] A. Y. Yao, N. A. Kouassi, A. Kopoin, B. Y. Kouassi. Élimination du plomb et du cuivre en solution aqueuse par des charbons à base de bois de *Pterygota macrocarpa*. *Afrique science*, vol. 14, no. 2, pp. 38–47, 2018.

[79] B. Serpaud, R. Al-Shukry, M. Casteignau, G. Matejka. Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. *Journal of Water Science*, vol. 7, pp. 331-425, 2005.

[80] T. Chouchane, S. Chouchane, A. Boukari, A. Mesalhi. Adsorption d'un mélange binaire «plomb-nickel» par le kaolin. *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 6, no. 4, pp. 924-941, 2015.

[81] R. Senthikumar, K. Vijayaraghavan, K. Thilakavath, P. V. R. Iyer, M. Velan. Application d'algues pour l'élimination du plomb d'une solution aqueuse. *Journal de génie biochimique*, vol. 33, no. 3, pp. 211-216, 2007.

[82] C. Faur, H. Métivier-Pignon, P. Le Cloirec. Multicomponent adsorption of pesticides onto activated carbon fibers. *J. Adsorp.*, vol. 11, pp. 479-490, 2005.

[83] C. Pelekani, V. L. Snoeyink. Competitive adsorption between atrazine and methylene

blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. *Carbon*, vol. 38, pp. 1423-1436, 2000.

[84] J. Zhang, Y. Li, C. Zhang, Y. Jing. Adsorption of malachite green from aqueous solution onto carbon prepared from *Arundo donax* root. *J. Hazard. Mater.*, vol. 150, no. 3, pp. 774-782, 2008.

[85] A. Mati, R. Moussaoui. Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Mémoire de magister, Université Mouloud MAMMERI-Tizi Ouzou, 2012.

[86] A. Catherine. Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, 2009, 186 pages.

[87] K. Benabbas. Intensification de la sorption de colorants textiles par la biomasse sèche de lentilles d'eau- Effet de prétraitements chimique et mécanique du biosorbant. Université Badji Mokhtar – Annaba, 2020.

[88] Y. S. Al-Degs, M. I. El-Barghouthi, A. H. El-Sheikh, M. Gavin, G. M. Walker. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments*, vol. 77, no. 1, pp. 16-23, 2008.

[89] A. Bennanikarim, B. Mounir, M. Hachkar, M. Bakasse, A. Yaacoubi. Adsorption of Malachite Green dye onto raw Moroccan clay in batch and dynamic system. *J. Enviro.Const.Civi.Eng.*, vol. 2, pp. 544-550, 2011.

[90] S. Sushanta, M. Arjun, P. Kriveshini. Impact of process parameters on removal of congo red by graphene oxide from aqueous solution. *J. Enviro. Chem. Eng.*, vol. 2, pp. 260-272, 2014.

[91] D. Qiuju et al. Highly enhanced adsorption of congo red onto graphene oxide/chitosan fibers by wet-chemical etching off silica nanoparticles. *J. Chem. Eng.*, vol. 245, pp. 99-106, 2014.

[92] L. Wang et al. Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn: Equilibrium, kinetic and thermodynamique studies. *Desalination*, vol. 254, pp. 68-74, 2010.

[93] Y. Onal. Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green on to activated carbon. *J. Hazard. Mater.*, vol. 146, no. 1-2, pp. 194-203, 2007.

[94] P. Zhou et al. Synthesis of Rectorite/Fe₃O₄/ZnO Composites and Their Application for the Removal of Methylene Blue Dye. *Catalysts*, vol. 8, p. 107, 2018.

[95] C. Pelekani, V. L. Snoeyink. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. *Carbon*, vol. 38, pp. 1423-

1436, 2000.

[96] M. Termoul et al. Removal of Phenol and 4-Chlorophenol from Aqueous Solutions by Olive Stone-based Activated Carbon. *Adsor. Scien. Techno.*, vol. 24, p. 5, 2006.

[97] Y. S. Al-Degs, M. I. El-Barghouthi, A. H. El-Sheikh, M. Gavin, G. M. Walker. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments*, vol. 77, no. 1, pp. 16-23, 2008.

[98] N. Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation supporté photocatalytique sur TiO₂. Thèse de doctorat, 2008.

[99] S. Lautrette. Utilisation des Fibres de Carbone Activé comme catalyseurs d'O- et N-glycosylation. Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides. Thèse de Doctorat, 2004.

[100] G. Yupeng et al. Use of Rice Husk Based Porous Carbon for the Adsorption of Rhodamine B from Aqueous Solution. *Dyes and Pigments*, vol. 66, no. 2, pp. 123-128, 2005.

[101] T. B. Trevor et al. Universal Langmuir and Fractal Analysis of High-Resolution Adsorption Isotherms of Argon and Nitrogen on Macroporous Silica. American Chemical Society, 2023.

[102] S. Arivoli, M. Arivoli, P. Thenkuzhali, P. Martin Deva. Adsorption of rhodamine B by acid activated carbon—Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *J. electron. Chem.*, vol. 1, no. 2, pp. 138-155, 2009.

[103] W. Chun-Wai et al. Kinetics and equilibrium studies for the removal of cadmium ions by ion exchange resin. *J. Enviro. Chem. Eng.*, vol. 2, pp. 689-707, 2014.

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons l'ensemble des méthodes expérimentales utilisées pour la caractérisation des argiles étudiées ainsi que les protocoles appliqués pour l'adsorption des polluants organiques et inorganiques. Les techniques de caractérisation permettront de déterminer les propriétés physico-chimiques et structurales des argiles, tandis que les méthodes d'adsorption décriront les conditions expérimentales, les paramètres étudiés et les procédures employées pour évaluer l'efficacité des argiles dans la rétention des différents polluants. Ce chapitre fournit donc les bases méthodologiques nécessaires pour comprendre et interpréter les résultats expérimentaux présentés dans les chapitres suivants.

III.2 Techniques expérimentales et protocoles analytiques

III.2.1 Mode opératoire d'analyse granulométrique

Les échantillons bruts ont été séchés à l'air libre, puis mis en suspension dans de l'eau permutée contenant un agent défloculant, l'hexamétophosphate de sodium (HMP), à une concentration de $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. La suspension a été agitée mécaniquement afin d'assurer une dispersion homogène. La dispersion obtenue a ensuite été soumise à un traitement par ultrasons pendant 60 minutes pour éliminer les agglomérats et favoriser la dispersion individuelle des particules. Après homogénéisation, la suspension a été introduite dans la cellule de mesure du granulomètre laser Coulter LS, maintenue sous agitation continue, et les mesures ont été effectuées conformément aux conditions opératoires du fabricant [1].

III.2.2 Mode opératoire de la diffraction des rayons X (DRX)

Les échantillons ont été séchés à l'air libre, puis finement broyés dans un mortier en agate jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène. La poudre obtenue a été déposée sur un porte-échantillon en aluminium et compactée de manière uniforme afin d'obtenir une surface plane et régulière. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Philips X'Pert Pro utilisant une radiation $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), fonctionnant sous une tension de 40 kV et un courant de 30 mA. Les diffractogrammes ont été enregistrés dans une gamme angulaire $2\theta = 5\text{--}70^\circ$, avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps de comptage conforme aux paramètres instrumentaux standard de l'appareil [2].

III.2.3 Mode opératoire de la spectrométrie de fluorescence X

Les échantillons ont été préalablement séchés à l'air libre, puis finement broyés dans un mortier en agate jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène, tamisée pour éliminer les agglomérats et assurer une granulométrie uniforme ($<63 \mu\text{m}$). Une quantité appropriée de poudre de 10 g a été compactée sous presse hydraulique à une pression de 10 tonnes/cm² pendant 2–3 minutes, afin de former une pastille plane et mécaniquement stable. Les mesures

ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre de fluorescence X calibré avec des matériaux de référence certifiés (CRM). Les paramètres instrumentaux ont été réglés à une tension de 40 kV, un courant de 30 mA, avec un temps de comptage de 100 s par élément, et un filtrage adapté selon les éléments analysés. Les pastilles ont été placées dans la cellule d'analyse, et les spectres obtenus ont été traités avec le logiciel de l'appareil pour déterminer la composition élémentaire, en tenant compte des corrections de matrice et de l'étalonnage [3].

III.2.4 Mode opératoire de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les échantillons ont été séchés puis réduits en poudre fine. Environ 1 mg de poudre a été mélangé à 300 mg de KBr sec, puis homogénéisé pour obtenir un mélange uniforme. Des pastilles ont été formées en appliquant une pression de 145 000 psi pendant 2 minutes. Les mesures ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Vertex 70 équipé d'un détecteur D-LaTGS en mode transmission. Les spectres ont été enregistrés dans la gamme 4000–400 cm^{-1} , avec 64 scans et une résolution de 4 cm^{-1} [4].

III.2.5 Mode opératoire d'adsorption volumétrique d'azote

Les échantillons ont été préalablement séchés à l'air libre, puis introduits dans le porte-échantillon de l'adsorptiomètre. Une étape de dégazage a été effectuée sous vide à 120 °C pendant 12 heures afin d'éliminer l'humidité et les gaz adsorbés. Les mesures d'adsorption d'azote ont été réalisées à 77 K (température de l'azote liquide) à l'aide d'un Multipoints Beckman Coulter Surface Analyzer SA 3100. La quantité d'azote adsorbée a été enregistrée à plusieurs pressions relatives, avec une attention particulière portée aux valeurs $P/P_0 < 0,30$ pour l'application correcte de l'équation de BET. Les isothermes d'adsorption ont été générés automatiquement par le logiciel de l'instrument, et la capacité d'adsorption maximale V_m a été déterminée à partir de la courbe BET. La surface spécifique a été calculée en tenant compte de la surface occupée par une molécule d'azote et du nombre d'Avogadro, tandis que la distribution des tailles de pores a été obtenue à partir des isothermes selon les méthodes intégrées dans le logiciel [5].

III.2.6 Observations microscopiques à balayage (M.E.B) couplées à l'EDS

Les échantillons ont été examinés après cuisson à l'aide d'un microscope FEI Quanta 200 FEG, équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) Oxford Link Isis. Pour la préparation des échantillons, de l'argile en poudre a été dispersée dans de l'acétone, puis une goutte de cette suspension a été déposée sur un porte-échantillon et laissée à sécher. Afin de rendre la surface conductrice, les échantillons ont été recouverts d'une fine couche de graphite. Les observations ont été réalisées à des tensions de travail comprises entre 10 et 30 kV, avec un grossissement allant jusqu'à $\times 30\,000$. Les électrons secondaires et rétrodiffusés

ont permis l'acquisition des images morphologiques, tandis que les rayons X émis ont été analysés par l'EDS pour obtenir des informations chimiques ponctuelles sur les matériaux [6].

III.2.7 Analyse thermogravimétrique et différentielle

Les échantillons ont été préalablement séchés à l'air libre puis réduits en poudre fine afin d'assurer une homogénéité optimale. Une quantité appropriée de poudre a été pesée et placée dans un creuset adapté de l'appareil d'ATD, avec un matériau de référence inerte. Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un analyseur thermique, en chauffant l'échantillon à une vitesse contrôlée dans une atmosphère définie (air ou azote) selon les paramètres expérimentaux de l'étude. La variation de température de l'échantillon par rapport au matériau de référence a été enregistrée tout au long du programme thermique, permettant de détecter les transitions de phase, réactions chimiques, propriétés de fusion ou cristallisation, ainsi que les changements de structure cristalline. Les résultats ont été exploités pour caractériser les propriétés thermiques des kaolins et identifier les matériaux adaptés aux applications prévues [7].

III.2.8 Mode opératoire de la spectroscopie UV-visible

Les échantillons en solution ont été préparés à la concentration appropriée et déposés dans des cuvettes en quartz propres et sèches. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible équipé d'un monochromateur permettant la sélection précise des longueurs d'onde. La gamme de mesure a été généralement comprise entre 200 et 800 nm, selon la nature des composés étudiés. L'intensité de la lumière transmise à travers l'échantillon (I_t, λ) et l'intensité incidente (I_0, λ) ont été enregistrées pour calculer la transmission ($T = I_t, \lambda / I_0, \lambda$) et l'absorbance ($A = -\log_{10} T$) à chaque longueur d'onde. Ces mesures ont permis de caractériser les composés présents, d'évaluer leur concentration et de suivre les variations structurales ou réactionnelles dans la solution [8].

III.2.9 Mode opératoire de pH point zéro charge (pHpzc)

La détermination du pH au point de charge nulle des matériaux a été réalisée selon la méthode du pH_{pzc}. Des solutions aqueuses de 0,01 M de NaCl ont été préparées et ajustées à différents pH initiaux, généralement compris entre 2 et 12, à l'aide de solutions de HCl 0,1 M ou NaOH 0,1 M. Une quantité précise d'échantillon sec a été ajoutée à chaque solution (0,1 g dans 50 mL de solution) et les suspensions ont été agitées pendant 24 heures à température ambiante afin d'atteindre l'équilibre. Après agitation, le pH final de chaque suspension a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre calibré. Le pH point zéro (pHpzc) a été déterminé comme étant le pH pour lequel le pH final est égal au pH initial, correspondant au point où la surface du matériau ne possède pas de charge nette.

III.2.10 Mode opératoire de la séparation solide-liquide par la centrifugation

Les échantillons à analyser ont été transférés dans des tubes de 8 ml en plastiques placé dans la centrifugeuse. La séparation solide-liquide a été réalisée par centrifugation, soit à vitesse constante, soit à vitesse variable selon les besoins expérimentaux. Pour la centrifugation à vitesse constante, les échantillons ont été soumis à une rotation rapide pendant un temps déterminé afin de permettre le dépôt complet des particules solides au fond du tube. Pour la centrifugation à vitesse variable, la vitesse de rotation a été progressivement augmentée pour accélérer la séparation. Après centrifugation, le surnageant a été soigneusement récupéré, et le culot solide a été utilisé ou analysé selon les étapes expérimentales prévues.

III.2.11 Mode opératoire de la calcination des échantillons à 400 °C

L'échantillon de kaolin a été placé dans des creusets adaptés et introduit dans un four électrique Nabertherm préalablement programmé. La température a été augmentée de manière contrôlée à un taux de chauffage de 16 °C/min jusqu'à atteindre 400 °C. L'échantillon a été maintenu à cette température pendant 6 heures pour assurer une activation thermique complète. Après la calcination, le four a été laissé refroidir naturellement à température ambiante avant de récupérer le matériau calciné pour les analyses ultérieures.

III.3.1 Protocole expérimentale d'adsorption de rouge azcryle (RA) et nitrate de plomb (Pb²⁺)

Une quantité de 0,5 g de kaolin naturel et calciné est introduite dans des erlenmeyers avec 50 mL de solution d'AR ou de Pb²⁺ à des concentrations de 20, 40, 60 et 80 (mg · L⁻¹). Pour déterminer le pH et le pH à point de charge nulle (PH_{PZC}) des dispersions de Kca, Kcm, CKca et CKcm, la procédure suivante a été suivie. Le pH de la solution a été ajusté en utilisant à la fois du NaOH et du HCl de concentration 0,1 M. Le mélange hétérogène a été agité à 300 tr/min dans un agitateur rotatif à une température de 20 ± 1 °C pendant 24 heures pour confirmer l'atteinte de l'équilibre de sorption.

Ensuite, un volume de 8 ml de la solution (solide/liquide) a été prélevé et centrifugé à 5 000 tr/min pendant 4 minutes. Les particules flottantes ont ensuite été filtrées à l'aide d'un filtre millipore de 0,45 µm. Les concentrations résiduelles d'adsorbat ont été mesurées par spectrophotométrie UV-Visible pour (AR) et (Pb²⁺) après établissement des courbe d'étalonnage. Toutes les manipulations ont été réalisées en triplicata pour assurer la reproductibilité des résultats, et les valeurs médianes ont été notées comme représentatives. Les données ont ensuite été calculées pour déterminer la quantité (qt) de (AR) et de (Pb²⁺) retenue

à un temps donné (t) sur l'adsorbant.

Le schéma du dispositif expérimental utilisé pour les essais d'adsorption est présenté sur la figure 1. Une fois le temps d'équilibre déterminé, le même protocole expérimental a été suivi pour étudier d'autres paramètres influant sur l'adsorption.

La quantité de RA ou de Pb^{2+} adsorbée par les kaolins naturels ou par les kaolins calciné, est exprimée en mg de soluté par gramme de solide adsorbant (poids sec), par la relation suivante:

$$qt = \frac{C_i - C_t}{m} \cdot V \dots \dots \dots (5)$$

Où m est la masse des argiles (g) ; C_i est la quantité initiale de RA ou de Pb^{2+} ; C_t est la quantité de colorant présente au temps t ($mg \cdot L^{-1}$), et V est le volume total de la solution (L).

L'efficacité de la réaction d'adsorption (% d'élimination) est exprimée par le ratio de la quantité de (AR) adsorbée à la quantité initiale de (AR) dans la solution aqueuse.

$$\% \text{ elim.} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \cdot 100 \dots \dots \dots (6)$$

Dans cette expression, C_e ($mg \cdot L^{-1}$) représente la concentration de (AR) ou de (Pb^{2+}) dans la solution à l'état d'équilibre, tandis que C_i ($mg \cdot L^{-1}$) indique la concentration initiale de (AR) et de (Pb^{2+}) dans la solution.

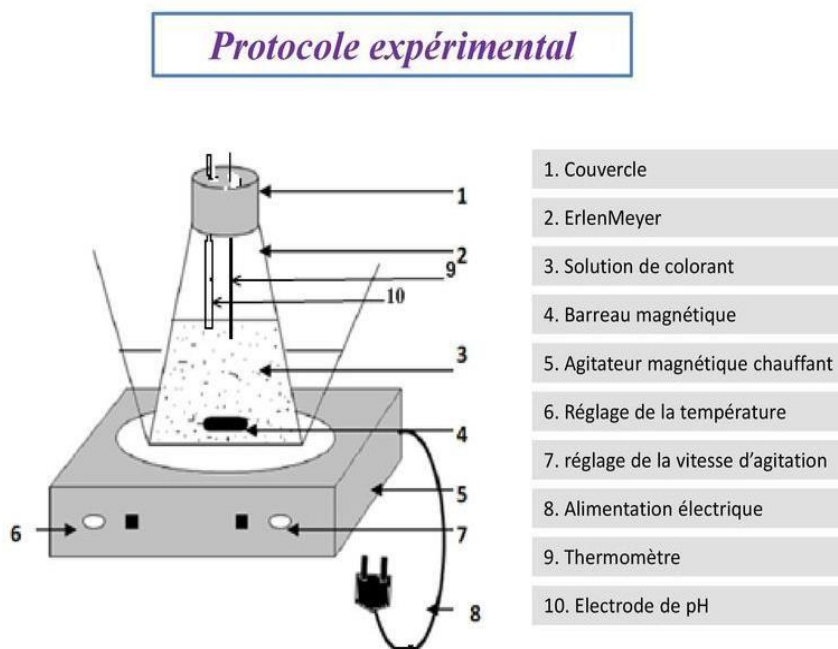


Figure III.1 Schéma du dispositif expérimental d'adsorption de RA et Pb^{2+} .

III.3.2 Préparation des solutions

La préparation des solutions mères de rouge azucryl et du plomb, à une concentration de 1 g/L, a été effectuée en dissolvant précisément 1 g de RA et de Pb^{2+} dans un litre d'eau distillée dont la conductivité se situe entre 1.1 et 2.6 $\mu\text{s}/\text{cm}$, et le pH est ajusté à 6. Pour obtenir des solutions de concentrations plus faibles (20, 40, 60, 80 et 100 mg/L), des volumes appropriés de la solution mère ont été dilués dans de l'eau distillée. Le pH de ces solutions a été réglé à l'aide de solutions de NaOH et de HCl, dont les concentrations étaient de 0,1N, afin d'obtenir les valeurs souhaitées.

III.3.3 Protocole de dosage de rouge azucryl et nitrate de plomb

L'analyse des solutions de RA et de Pb^{2+} a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible mono-faisceau. Pour chaque échantillon, le spectrophotomètre a été réglé pour mesurer l'absorbance dans la plage de longueurs d'onde de 400 à 800 nm pour RA et 200 à 500 nm pour les ions de Pb^{2+} . Les échantillons ont été analysés à la longueur d'onde maximale (λ_{max}) correspondant au pic d'absorption maximal du colorant et des ions de plomb.

III.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les protocoles expérimentaux utilisés pour la caractérisation des argiles et pour l'étude de l'adsorption des polluants. Le kaolin a été caractérisé à l'aide de techniques physico-chimiques permettant de déterminer sa structure, sa composition et ses propriétés de surface, informations essentielles pour comprendre son comportement en adsorption. Les expériences d'adsorption ont été réalisées avec des polluants représentatifs, à savoir le colorant organique rouge Azucryle et l'ion inorganique Pb^{2+} , afin d'évaluer l'efficacité du kaolin dans la rétention des substances organiques et inorganiques. Les méthodes et conditions expérimentales établies dans ce chapitre serviront de référence pour l'analyse des résultats et la discussion présentée dans le chapitre suivant.

Référence bibliographique

- [1] C. J. Russoniello, A. B. Smith, et al. Géologic effects on groundwater salinity and discharge into an estuary. *Journal of Hydrology*, vol. 498, pp. 1-12, 2013.
- [2] M. von Laue. Découverte de la diffraction des rayons X et son application aux structures cristallines. Prix Nobel, 1914.
- [3] S. X. Spectrometry. Introduction à la spectrométrie de fluorescence X : techniques et applications. *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 45, pp. 123-135, 2020.
- [4] J. Brunauer, P. H. Emmett, et E. Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, pp. 309-319, 1938.
- [5] P. L. E. B. L. Martinez. Thermal Analysis and Applications in Materials Science. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 58, pp. 239-249, 2010.
- [6] H. M. Smith. Introduction to UV-Visible Spectroscopy and its Applications. *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 72, pp. 134-140, 2015.
- [7] L. M. Allen et R. H. Johnson. The Concept of Zero Point pH in Surface Chemistry and Biochemistry. *Journal of Surface Science*, vol. 45, pp. 67-75, 2013.
- [8] J. M. Dupont, F. L. Martin, et al. Thermal Analysis of Kaolins: A Study of Water Loss and Structural Changes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 99, pp. 456-463, 2018.

IV.1 Introduction

Ce chapitre présente l'étude des kaolins naturels et calcinés, en combinant leur caractérisation physico-chimique et minéralogique avec l'évaluation de leur capacité d'adsorption du rouge Azycryle et des ions Pb^{2+} . Les résultats permettent de relier les propriétés structurales, texturales et chimiques des kaolins à leur efficacité d'adsorption, et d'analyser l'influence de la calcination sur leurs performances.

IV.2 Détermination de la longueur d'onde maximale (λ_{max})

Pour déterminer la longueur d'onde maximale (λ_{max}), des solutions de rouge Azycryle et d'ions Pb^{2+} à différentes concentrations ont été préparées avec soin afin d'assurer une précision optimale des mesures. Chaque solution a été soumise à une analyse spectrophotométrique, au cours de laquelle un balayage complet des longueurs d'onde a été effectué pour identifier le λ correspondant à l'absorbance maximale. Les spectres obtenus ont été enregistrés et analysés, permettant d'établir les profils d'absorption caractéristiques pour chaque espèce chimique. Les résultats de ces analyses sont présentés dans les figures IV.1 et IV.2, illustrant les variations d'absorbance en fonction de la longueur d'onde et facilitant la comparaison entre les différentes concentrations. Les courbes d'étalonnage, obtenues à partir des spectres, ont ensuite été utilisées pour déterminer les concentrations résiduelles de rouge Azycryle et de Pb^{2+} dans les solutions testées, fournissant ainsi une base fiable pour l'étude quantitative des capacités d'adsorption des kaolins naturels et calcinés.

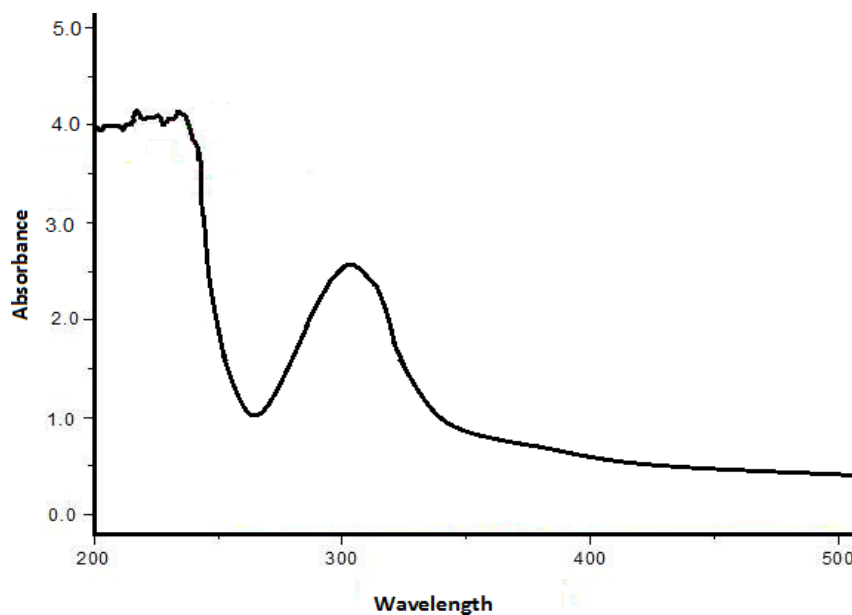


Figure IV.1 Spectre visible du $Pb(NO_3)_2$.

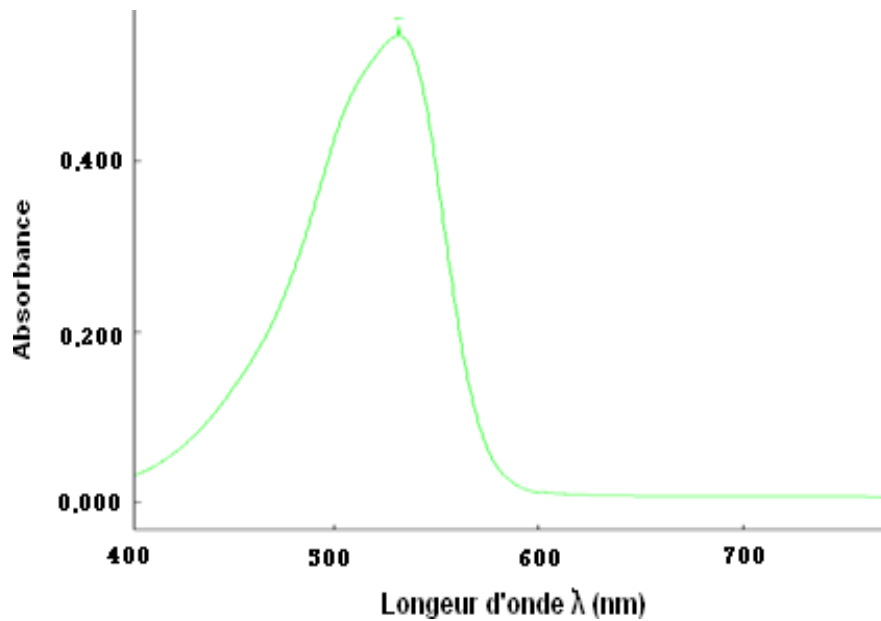


Figure IV.2 Spectre visible du rouge azucryl.

IV.3 Solutions étalons de rouge azucryl et nitrate de plomb

Les solutions étalons de RA et de Pb^{2+} ont été préparées en diluant une solution mère de concentration 100 mg/L pour obtenir des concentrations variant de 0.1 à 5 mg/L. Ces solutions ont été préparées à des pH de 2, 4, 6, 8 et 10, puis analysées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible aux longueurs d'onde spécifiques : $\lambda_{max} = 530$ nm pour le colorant rouge azucryl et $\lambda_{max} = 310$ nm pour le nitrate de plomb, correspondant aux pics d'absorption maximaux du RA et du Pb^{2+} respectivement.

Les courbes d'étalonnage, présentées dans les figures A.1 et A.2 dans l'annexe, ont été élaborées dans le cadre de cette étude pour établir une relation quantitative entre l'absorbance mesurée et la concentration des analytes, à savoir le RA et l'ion plomb (Pb^{2+}). Ces courbes constituent un outil fondamental en spectrophotométrie, car elles permettent de convertir des mesures d'absorbance en valeurs de concentration, en s'appuyant sur des solutions étalons dont les concentrations sont préalablement connues.

Pour établir les courbes d'étalonnage, des solutions étalons à concentrations contrôlées ont été préparées, et leur absorbance a été mesurée à une longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption des analytes. Les mesures ont également été effectuées à différents pH, un paramètre influençant la stabilité chimique et l'absorption des analytes. Ces courbes

permettent de relier l'absorbance à la concentration réelle en tenant compte des variations dues au pH.

IV.4 Caractérisation physico-chimique et minéralogique des argiles

IV.4.1 Analyse dimensionnelle

Les courbes de distribution granulométrique des différents kaolins sont présentées dans la figure IV.3 et IV.4, où les différents graphiques correspondants sont regroupés.

Il est plus pratique de comparer les granulométries en se basant sur les "quartiles" D_{10} , D_{50} et D_{90} , qui représentent respectivement les tailles des particules (en μm) coupant la courbe cumulative aux ordonnées 10, 50 et 90 % (passant ou inférieur à). Par exemple, un D_{60} de 5 μm signifie que 60 % des particules ont un diamètre inférieur à 5 μm .

Tableau IV.1 Résultats d'analyse granulométrique

Kaolins	Kca	Kcm
Nombre de population	2	2
D_{10} (μm)	2.10	3.04
D_{50} (μm)	0.74	0.90
D_{90} (μm)	0.47	0.50

Les deux kaolins sont composés d'au moins 2 populations (distribution bimodale) dont une inférieure à 3 μm , se ressemblent par leurs D_{90} qui ne dépassent pas les 0,5 μm . D'après cette analyse Kca présente des particules plus fines par rapport à kcm.

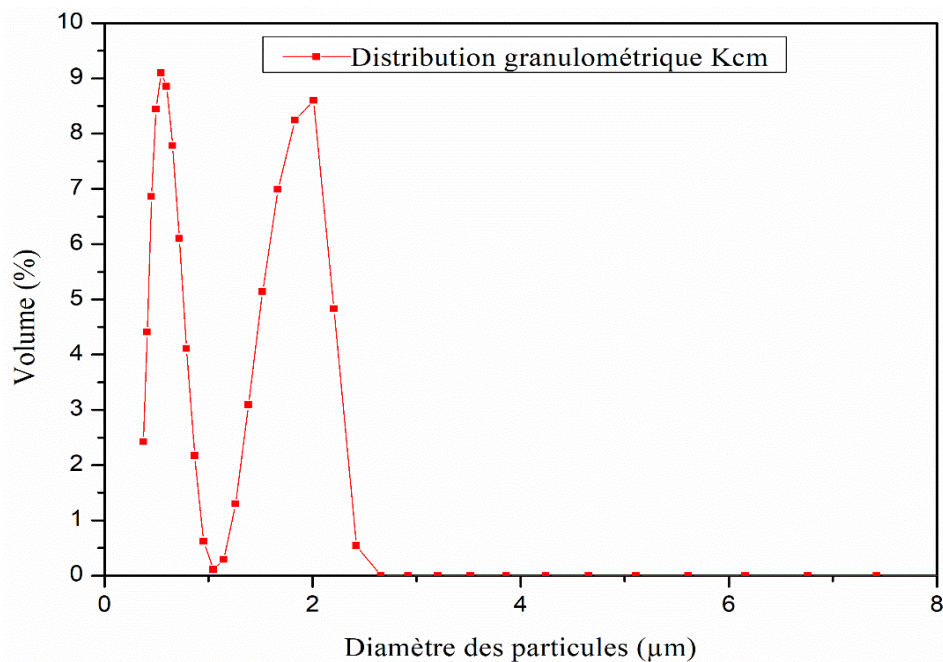


Figure IV.3 Distribution granulométrique de kaolins Kcm (% volumique)

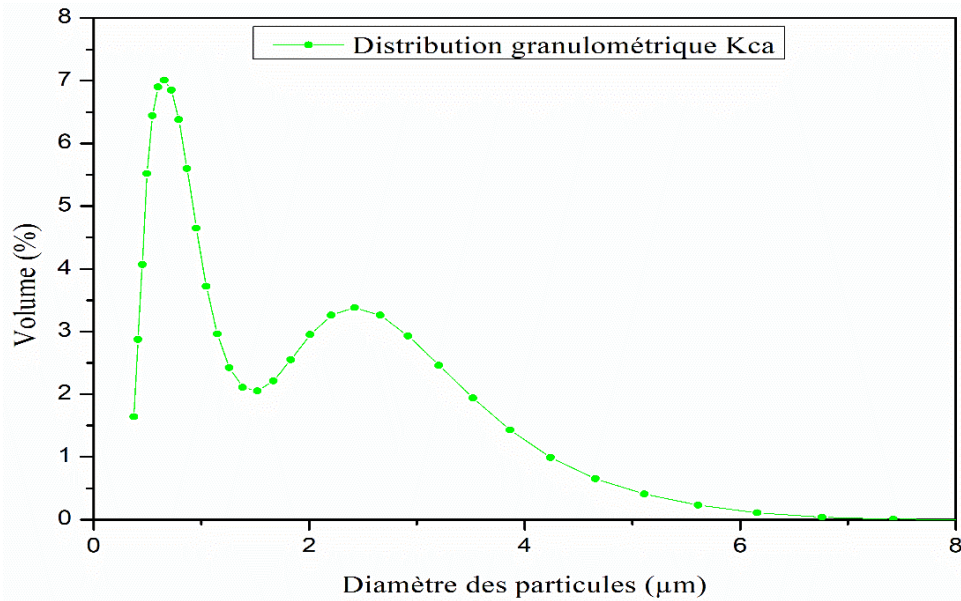


Figure IV.6 Distribution granulométrique de kaolins Kca (% volumique)

IV.4.2 Composition chimique des différents kaolins

Les analyses chimiques des deux kaolins sont présentées dans le tableau IV.2, classées par ordre décroissant de teneur en Fe_2O_3 . La composition chimique d'une kaolinite pure, avec la formule $Si_2Al_2O_5(OH)_4$ ou $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$, est exprimée en pourcentage massique d'oxyde comme suit : $SiO_2 = 46,55 \%$ $Al_2O_3 = 39,49 \%$ $H_2O = 13,96 \%$ $SiO_2 / Al_2O_3 = 1,17 \%$.

Tableau IV.2 Résultats d'analyse de la composition chimiques des kaolins.

Oxydes (%)	Kca	Kcm
SiO ₂	40,09	43,17
Al ₂ O ₃	42,44	32,91
Fe ₂ O ₃	0,46	1,13
MnO	0,01	0,13
MgO	0,05	0,01
CaO	0,18	0,47
Na ₂ O	0,06	0,06
K ₂ O	0,04	0,50
TiO ₂	0,63	0,80
P ₂ O ₅	0,05	0,10
P.A.F	16,00	20,74
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	0,94	1,31

L'analyse a révélé que les principales phases des échantillons étaient principalement composées de silice et d'alumine, représentant respectivement 82,53 % et 76,08 % de la masse totale de Kca et Kcm. La teneur en Fe_2O_3 est plus élevée dans Kcm (1,13 %) que dans Kca (0,46 %), ce qui donne une couleur rougeâtre à foncée à l'échantillon de Kcm ; tandis que la couleur de Kca est blanche. La perte au feu (P.A.F) des deux kaolins est plus élevée que dans le kaolin ordinaire (~12 %) ; elle est de (20,74 %) pour Kcm et de (16 %) pour Kca.

IV.4.3 Analyses minéralogiques des kaolins par DRX

Les diagrammes de diffraction des rayons X des kaolins Kca et Kcm ont révélé que la kaolinite constituait la phase prédominante, présente à hauteur de 85 % et 80 % respectivement. En plus de la kaolinite, des phases mineures ont été identifiées. Sur la figure IV.5, on observe la présence de rutile à hauteur de 2 %, de gibbsite à hauteur de 12,4 %, et de matières organiques à hauteur de 0,4 % et 13,6 % dans les échantillons de Kca et Kcm respectivement. Après avoir calciné les deux kaolins à 400 °C, une observation a été faite concernant la décomposition de la gibbsite.

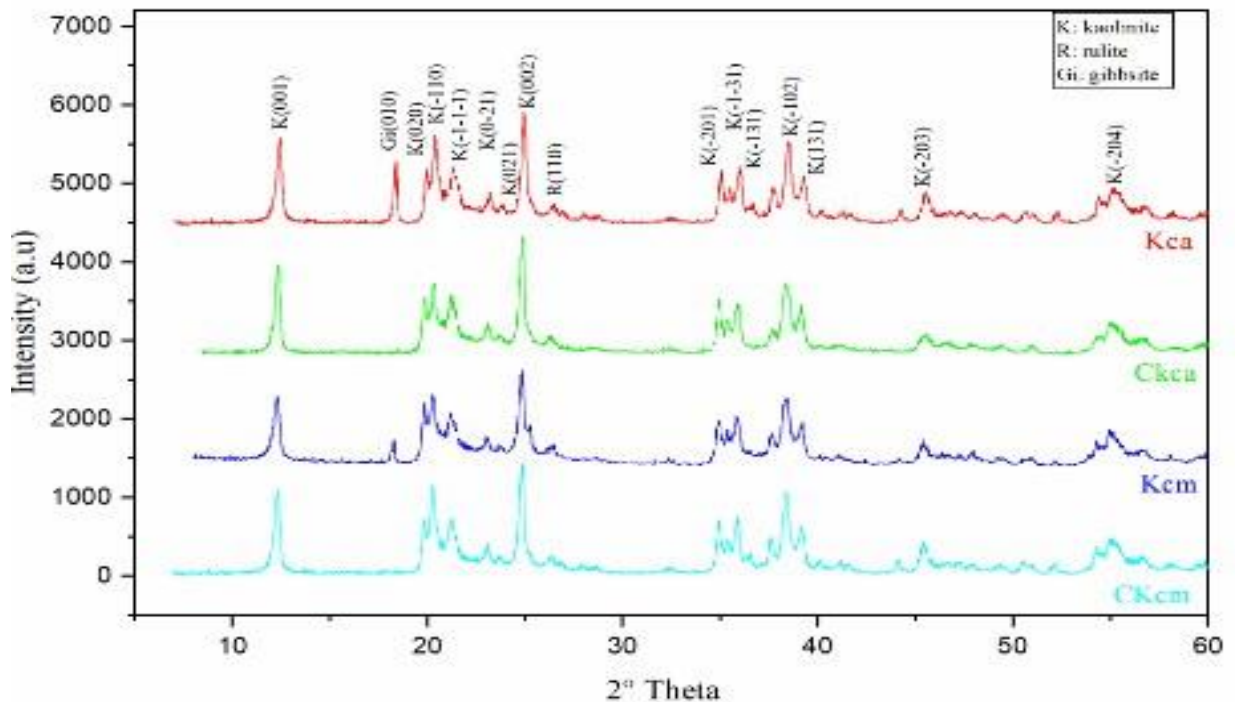


Figure IV.5 Diagrammes de diffraction des rayons X des kaolins.

IV.4.4 Analyse thermique différentielle (ATD)

Les analyses ATD des deux kaolins sont présentées dans la figure IV.6. L'échantillon Ckca présente trois pics endothermiques. Le premier, entre 40 °C et 116 °C, est dû à la perte d'eau adsorbée et d'eau zéolithique située entre les feuillets de la kaolinite. Le deuxième pic, entre

290 °C et 350 °C, est caractéristique de la déshydratation de la gibbsite, tandis que le troisième pic, entre 457 °C et 556 °C, est caractéristique de la désydroxylation de la kaolinite, où l'eau de structure est éliminée selon un mécanisme de diffusion qui conduit à la formation d'un matériau amorphe, le métakaolin, qui ne se réorganise qu'à des températures plus élevées. En revanche, l'échantillon Ckcm présente un pic endothermique similaire pour la perte d'eau adsorbée et d'eau zéolithique, ainsi qu'un pic exothermique entre 320 °C et 410 °C, correspondant à la combustion des matières organiques [1].

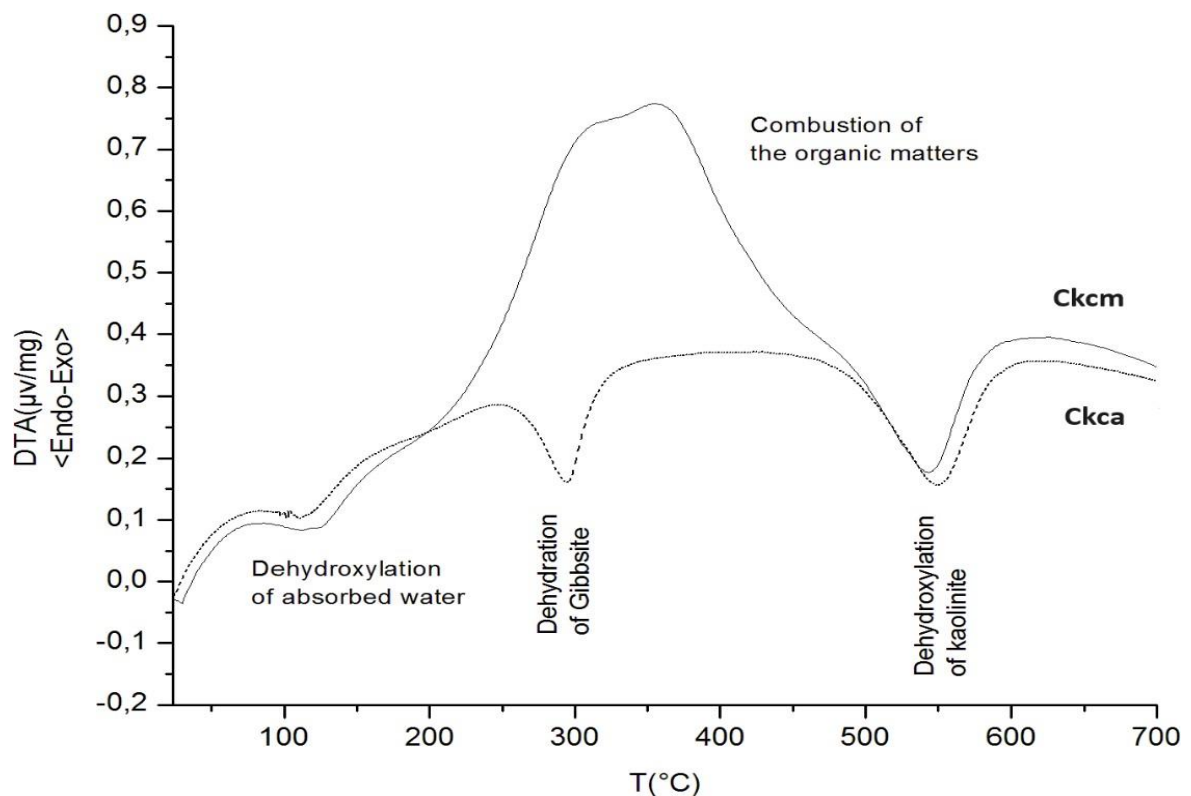


Figure IV.6 Analyse Thermique Différentielle des kaolins.

IV.4.5 Analyse par Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (F.T.I.R)

Les spectres infrarouges des deux kaolins, présentés dans la figure IV.7, sont divisés en deux zones principales. La première zone correspond aux bandes de fréquences élevées situées entre 3700 et 3400 cm^{-1} , tandis que la seconde correspond aux fréquences plus faibles situées dans la zone des 1500 à 400 cm^{-1} . Les hautes fréquences concernent les vibrations des hydroxyles O-H, tandis que les bandes des basses fréquences concernent les liaisons Al-OH, Si-O, Si-O-Si et Si-OAl. Les valeurs des pics (en cm^{-1}) et des groupements fonctionnels correspondants observés pour les kaolins. Dans la première zone, on observe les vibrations de valence des groupements OH, manifestées par la présence de quatre bandes d'absorption centrées autour des fréquences 3695, 3669, 3652 cm^{-1} (OH externes) et 3619 cm^{-1} (OH interne). Les bandes de vibrations des

OH externes à 3698 cm^{-1} et celles des OH internes à 3619 cm^{-1} sont présentes pour tous les kaolins. Les intensités des groupements hydroxyyles varient d'un kaolin à un autre, étant plus prononcées dans les kaolins Kcm mais plus discrètes dans Kca. Selon Russel, l'existence du doublet à 3669 et 3652 cm^{-1} correspond à une kaolinite ordonnée. Les bandes de vibration centrées à 3444 cm^{-1} pour les échantillons Kca traduisent la présence de gibbsite. La bande d'absorption dans l'intervalle $1115\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ correspond à l'élongation de la liaison Si-O et à la liaison par étirement antisymétrique de Si-O-Si. Les bandes observées dans les régions $936\text{-}909\text{ cm}^{-1}$ des différents kaolins, avec de légères variations de fréquence, sont attribuées à la déformation des liaisons d' $\text{Al}_2\text{O-H}$ (OH libres internes et OH externes). La bande de vibration à 2964 cm^{-1} est attribuée à la matière organique pour le kaolin Kcm. D'après Russel et Fraser, les deux bandes d'intensité faible et pratiquement égale, situées à 798 cm^{-1} et près de 750 cm^{-1} , observées pour tous les échantillons, indiquent la présence de kaolinite [2].

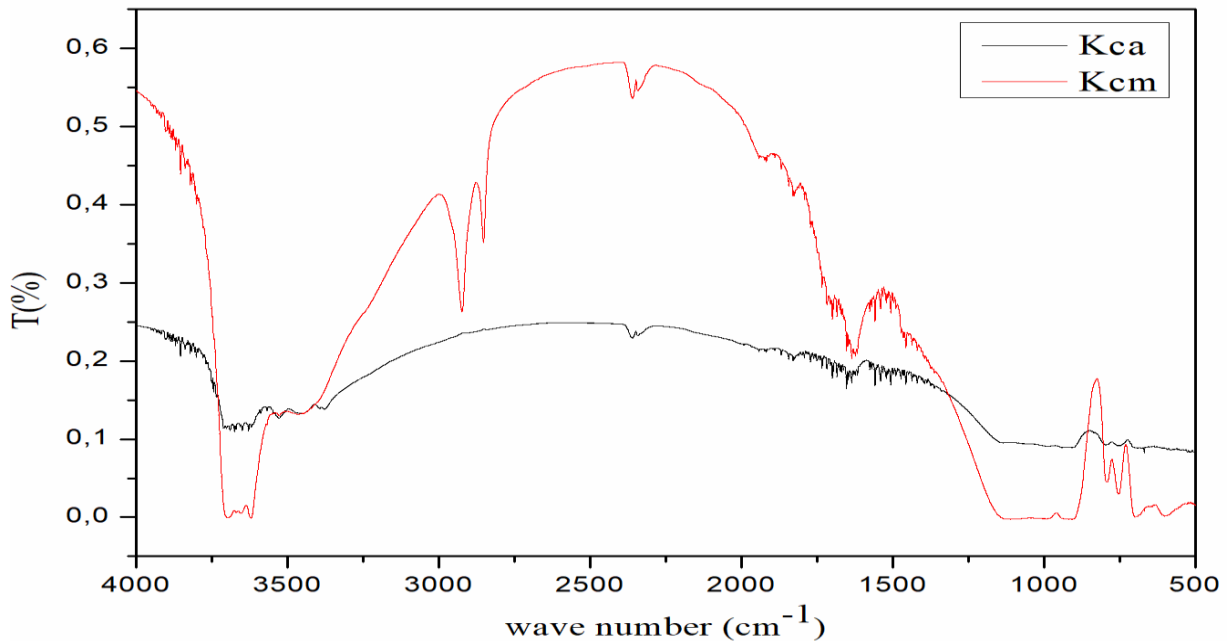


Figure IV.7 Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (F.T.I.R)

IV.4.6 Morphologie des kaolins naturels et calciné à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$

L'analyse morphologique au microscope électronique à balayage (MEB) a révélé ce qui suit :

Dans le kaolin Kcm, la distribution de la taille des grains d'argile est homogène autour de $2\text{ }\mu\text{m}$, avec des surfaces paraissant régulières. En revanche, les plaquettes de kaolinite de l'échantillon Kca se présentent sous forme de feuillets hexagonaux, avec une taille de grains apparemment régulière, légèrement inférieure à $2\text{ }\mu\text{m}$.

Les seules impuretés identifiées sont la gibbsite dans le kaolin Kca, se présentant en amas framboïformes, et les matières organiques sous forme de fragments végétaux carbonés dans les kaolins Kcm .

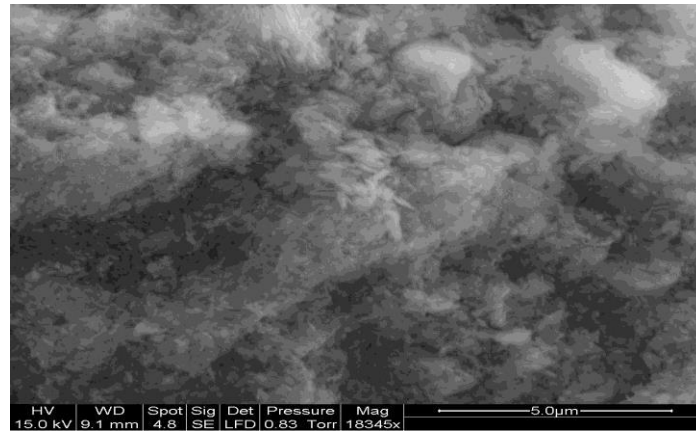


Figure IV.8 Pyrite framboïforme dans Kcm

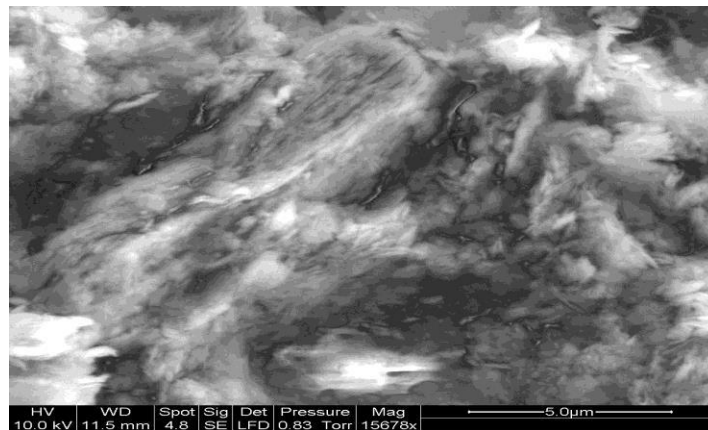


Figure IV.9 végétal fossilisé dans Kcm

IV.4.7 Analyse d'adsorption /désorption de N₂ par Brunauer-Emmett Teller (BET)

La méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller) a été employée pour déterminer la surface spécifique des kaolins, une caractéristique essentielle pour comprendre leurs propriétés adsorbantes et leur structure poreuse. Les résultats obtenus révèlent que la surface spécifique est de 42,003 m²·g⁻¹ pour le kaolin calciné (Kca) et de 13,988 m²·g⁻¹ pour le kaolin naturel (Kcm), comme illustré dans la figure IV.10. Ces valeurs témoignent de la différence significative de réactivité de surface entre ces deux types de kaolins, avec une surface spécifique nettement plus élevée pour le kaolin calciné, probablement en raison de modifications structurales dues au traitement thermique.

En parallèle, le volume total des pores a été mesuré à saturation ($p/p_0 = 0,985$). Les résultats montrent un volume d'environ 0,276 cm³·g⁻¹ pour Kca et 0,226 cm³·g⁻¹ pour Kcm, ce qui indique une capacité de rétention légèrement supérieure pour le kaolin calciné. Le diamètre

moyen des pores, déterminé par la méthode BJH (Barrett-Joyner-Halenda), est d'environ 10,4 nm pour Kca et 11,1 nm pour Kcm. Ces diamètres confirment que les deux matériaux possèdent une structure mésoporeuse, car ils se situent dans la gamme de taille des mésopores (2 à 50 nm).

En outre, la surface poreuse cumulée, également obtenue par la méthode BJH, est estimée à 47,002 m²·g⁻¹ pour Kca et 16,867 m²·g⁻¹ pour Kcm. Ces valeurs sont supérieures à celles mesurées par la méthode BET, ce qui suggère la présence non seulement de mésopores, mais également de micropores dans la structure des kaolins. Cette observation met en évidence la complexité de la texture poreuse de ces argiles et leur potentiel pour des applications nécessitant une grande capacité d'adsorption, comme le traitement des polluants ou l'échange ionique.

L'analyse des isothermes d'adsorption a également révélé des différences dans le mode d'adsorption des molécules entre les deux types de kaolins. Le kaolin calciné présente une isotherme de type IV avec une hystérèse bien marquée, ce qui est typique des solides mésoporeux à forte affinité pour les gaz. En revanche, le kaolin naturel affiche une isotherme plus proche du type II, indiquant une adsorption plus limitée et une porosité moins développée.

D'un point de vue textural, ces différences peuvent être attribuées aux transformations physico-chimiques induites par la calcination, qui provoque une réorganisation des feuillets d'alumine et de silice, augmentant ainsi la surface active disponible. Cette modification favorise également la formation de nouveaux sites d'adsorption, améliorant potentiellement les performances du kaolin calciné dans des processus tels que la dépollution de l'eau ou l'élimination des colorants organiques.

Ces résultats soulignent l'importance du choix du traitement thermique pour moduler les propriétés des kaolins en fonction des applications visées. En modifiant la structure poreuse et la surface spécifique, il est possible d'optimiser leurs performances pour diverses applications industrielles et environnementales.

En conclusion, l'analyse BET et BJH confirme la nature mésoporeuse des kaolins, tout en révélant des différences notables entre le kaolin naturel et le kaolin calciné, en termes de surface spécifique, de volume poreux et de distribution des pores. Ces caractéristiques sont cruciales pour comprendre et optimiser leurs performances dans des applications industrielles et environnementales [3].

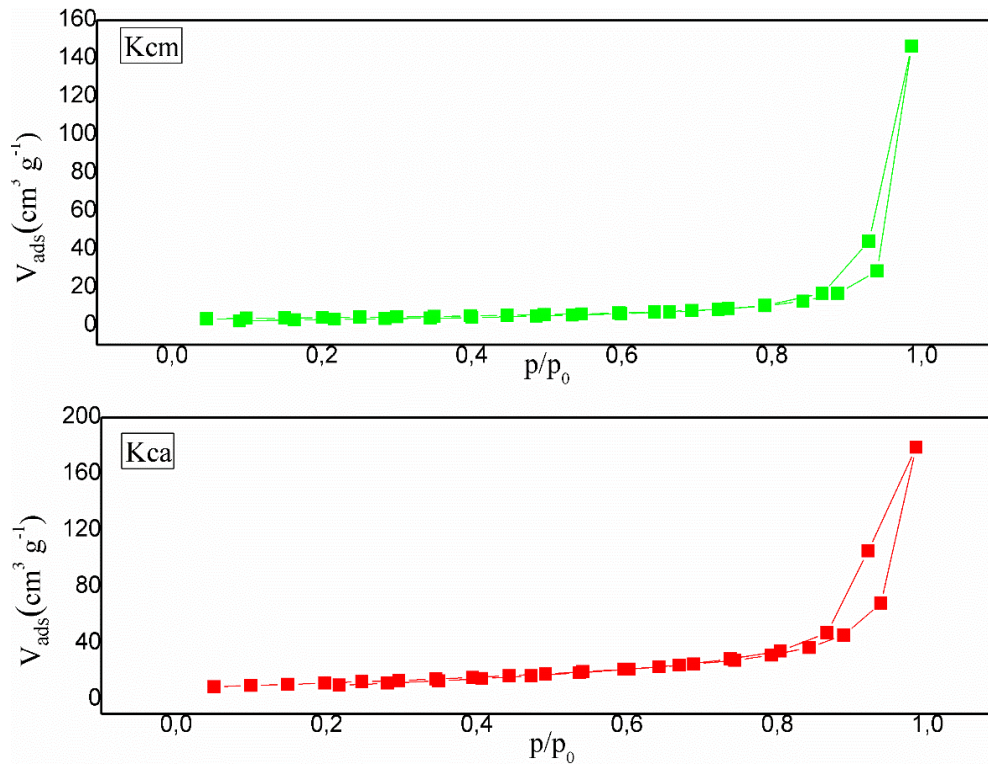


Figure IV.10 Analyse d'adsorption /désorption de N₂ par Brunauer-Emmett Teller (BET)

IV.5 Spécification physico-chimique du colorant rouge azucryl (RA)

Dans notre étude, nous avons utilisé le rouge azucryl (RA) en tant qu'adsorbat, un colorant textile basique. La formule structurale du RA est présentée dans la figure IV.11, tandis que ses propriétés physico-chimiques sont résumées dans le tableau IV.3.

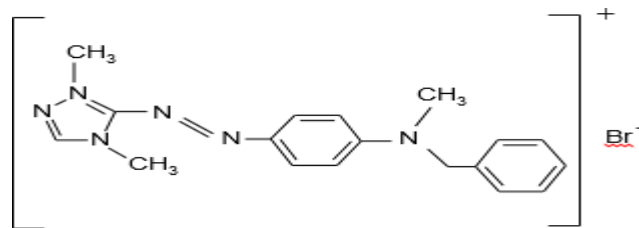


Figure IV.11 Formule développée du rouge azucryl [4].

Tableau IV.3 Caractéristiques physico-chimiques du rouge azucryl

Nom usuel	Formule chimique	Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	Solubilité dans l'eau	λ _{max} (nm)	pka	Indice de Couleur mg L ⁻¹
Rouge azucryl	C ₁₈ H ₂₁ BrN ₆	401.3	Elevée	530	3.8	110825

IV.5.1 Etude de l'influence des différents paramètres sur l'adsorption du rouge azucryl

IV.5.1.1 Influence du temps de contact

L'étude de l'adsorption du colorant rouge azucryl sur les kaolins implique une exploration minutieuse de l'influence du temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat. Le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants du point de vue économique, dépend fortement de la durée pendant laquelle l'adsorbant est en contact avec la solution contaminée.

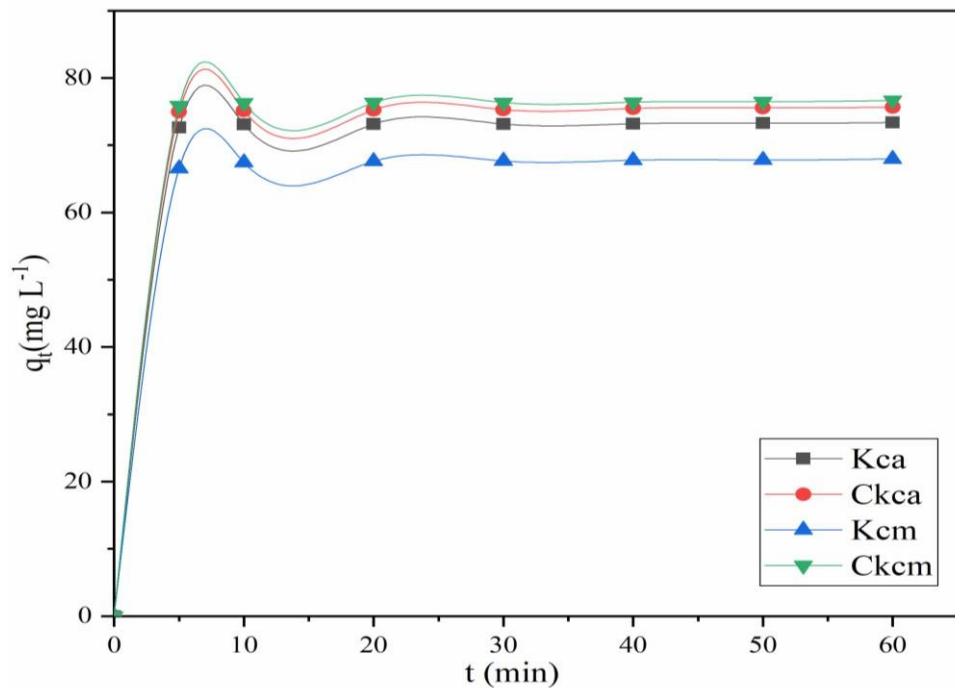


Figure IV.12 Effet du temps de contact sur l'efficacité d'adsorption du RA sur les kaolins naturels et calciné à 400 °C.

D'après la tendance des courbes $q_L = f(t)$ (Figure IV.12), nous observons une fixation significative dès le début du processus de contact, avec un équilibre atteint rapidement (à 7 minutes de contact).

Cela indique que l'adsorption s'est produite après seulement un court laps de temps d'équilibre, ce qui signifie que tous les adsorbants ont réduit (RA) de l'eau très instantanément. Après 7 minutes, la sorption ralentit jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint, avec des capacités d'adsorption maximales de 76,7 pour Ckcm, 75,6 pour Ckca, 73,4 pour Kca et 67,9 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ pour Kcm, respectivement. De telles valeurs sont significativement plus élevées que celles rapportées par Hongxia [5]. D'autre part, en comparaison avec Kca, Kcm présente une meilleure efficacité d'adsorption après traitement thermique ; nous avons également observé une légère augmentation de la capacité. Le traitement thermique est reconnu comme un moyen d'améliorer les caractéristiques d'adsorption des kaolins brute [6]. Ceci

explique l'augmentation de la différence de force d'échange entre la concentration de la solution et la surface/interface des kaolins calcinée et non calcinée dans les premières 7 minutes. La vitesse d'adsorption initiale peut s'expliquer par le grand nombre de sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant, qui diminue progressivement avec le temps [7]. À ce stade, il se produit un pseudo-équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption, ce qui ralentit l'adsorption et donne l'impression d'un équilibre. La vitesse d'adsorption ralentit après le temps d'équilibre en raison de l'augmentation de la compétition du processus d'adsorption actif.

Nous pouvons ainsi diviser le processus d'adsorption du colorant rouge azucryl sur les différents adsorbants en trois étapes :

1. Une adsorption initialement rapide des ions en solution, due à la disponibilité des sites libres à la surface des particules de l'adsorbant, entraînant une augmentation linéaire de la capacité d'adsorption avec le temps. Cette phase dure environ 5 minutes pour les trois adsorbants, dans les conditions expérimentales utilisées.
2. Une diminution de la vitesse d'adsorption, caractérisée par une augmentation très faible de la capacité d'adsorption en raison de la diminution de la concentration d'ions en solution et du nombre de sites disponibles pour l'adsorption. Cette phase se poursuit de 10 à 20 minutes.
3. La stabilisation de la capacité d'adsorption et l'atteinte de l'équilibre du système : aucune amélioration de la capacité d'adsorption n'est observée, probablement en raison de l'occupation quasi totale des sites d'adsorption disponibles [8]. L'établissement de ce plateau marque cette troisième phase (20 à 60 minutes). Pour garantir l'établissement de l'équilibre entre les différentes phases, toutes les expériences d'adsorption ont été menées sur une durée d'une heure. Cette durée est généralement recommandée dans d'autres études [9-10].

IV.5.1.2 Influence du pH

Le pH est un paramètre clé dans l'étude de l'adsorption des colorants, car il influence non seulement la charge de surface et la structure de l'adsorbant, mais également la forme ionique et la solubilité de l'adsorbat. Ces interactions combinées déterminent le mécanisme global d'adsorption et l'efficacité de cette dernière [10-11]. Afin de mieux comprendre ces effets, le comportement d'adsorption du Rouge Acidique (RA) sur les kaolins, calciné et non calciné, a été étudié dans une large gamme de pH allant de 2 à 10 (Figure IV.13), reflétant les conditions acides à légèrement basiques.

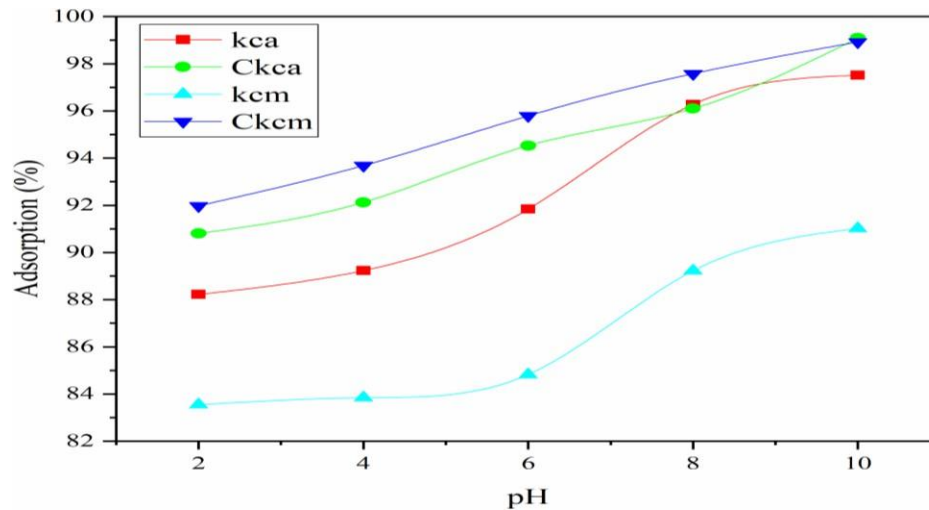


Figure IV.13 Effet du pH sur l'efficacité d'adsorption du RA sur les kaolins naturels et calciné à 400 °C.

La capacité de sorption la plus élevée a été observée à un pH de 10 pour tous les types de kaolins, qu'ils soient naturels ou calcinés. L'efficacité maximale d'adsorption a atteint $99,09 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour l'échantillon Ckca, une valeur en accord avec les travaux précédents de Lotfi Mouni [12]. En comparant cette performance avec celles des échantillons Ckcm, Kca, et Kcm, une légère diminution de la capacité d'adsorption a été constatée, avec des valeurs respectives de $98,9$, $97,5$ et $91,02 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Ces résultats illustrent une variabilité attribuée aux propriétés physico-chimiques distinctes des matériaux.

Les points de charge nulle (pHPZC) des kaolins Kca et Kcm ont été estimés à 5,6 et 5,9, tandis que ceux des échantillons Ckca et Ckcm ont été mesurés à 5,4 et 6,4 respectivement (Figures IV.14). Ces différences influencent le comportement d'adsorption en fonction du pH. À un pH supérieur au pHPZC, les surfaces des kaolins acquièrent une charge négative, favorisant une attraction électrostatique accrue avec les groupes auxochromes positifs du colorant cationique (RA). Par conséquent, le pH 10 a été identifié comme optimal pour l'élimination efficace du colorant rouge Azucryl.

En revanche, à des valeurs de pH inférieures au pHPZC, les surfaces des kaolins deviennent chargées positivement, ce qui entraîne une répulsion avec les molécules de colorant également chargées positivement. Ce comportement électrostatique différentiel explique les variations observées dans les performances d'adsorption selon le pH de la solution [13].

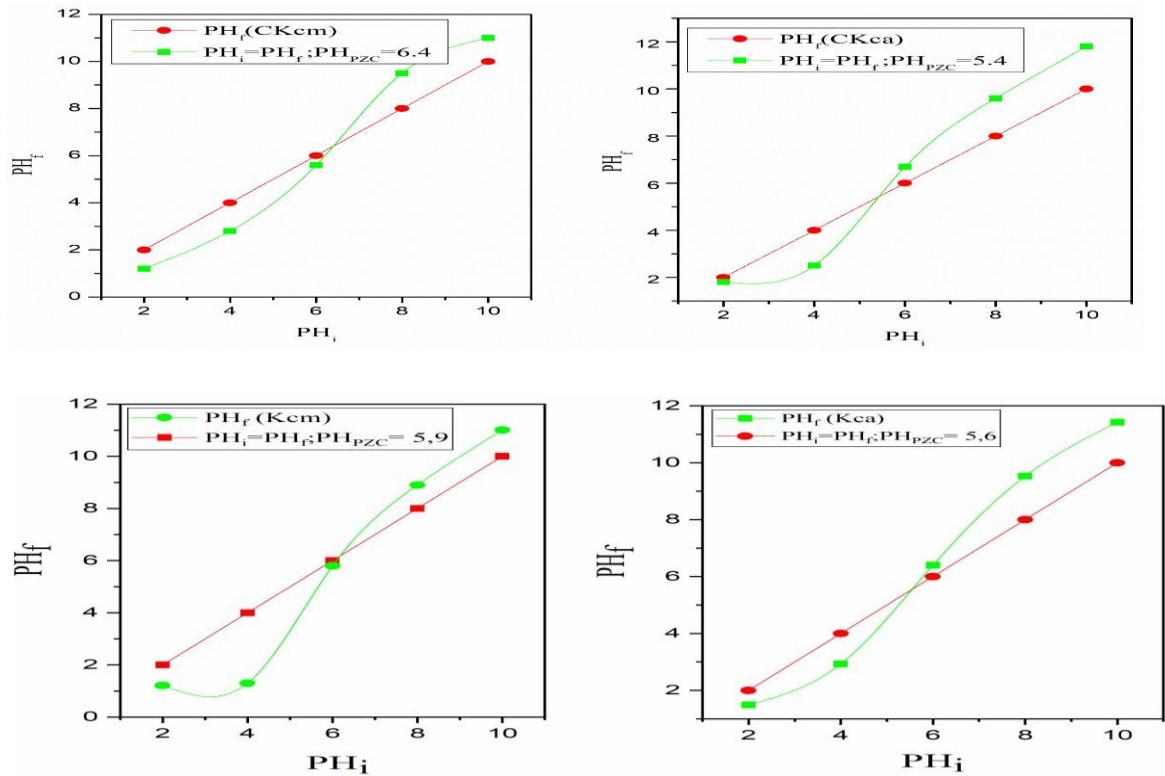


Figure IV.14 pH point zéro pH_{pzc} des kaolins naturels et calciné à 400 °C.

IV.5.1.3 Influence de la concentration initiale

Afin d'atteindre les capacités maximales d'adsorption du rouge azucryl, reflétant la saturation de tous les sites actifs disponibles sur la surface de l'adsorbant, nous avons examiné l'impact de la concentration initiale en (RA) sur une plage de concentrations initiales, tout en maintenant le temps de contact à 60 minutes et le pH initial constant à 10.

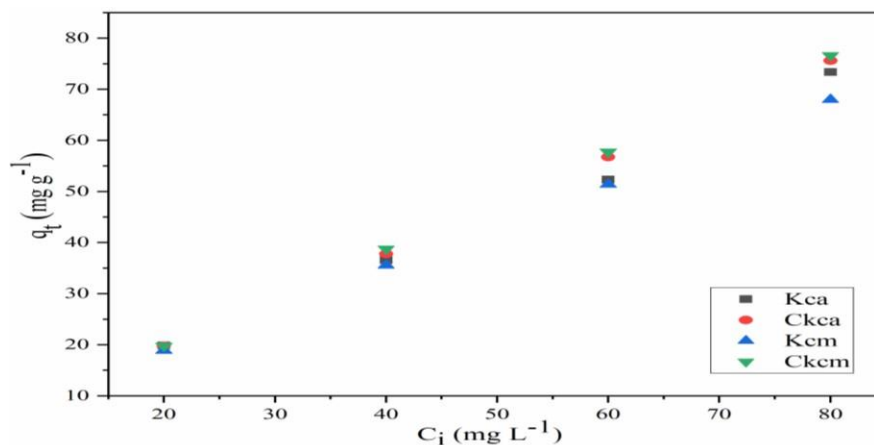


Figure IV.15 Variation de la capacité d'adsorption du Pb^{2+} en fonction de sa concentration initiale pour kaolins naturels et calciné à 400 °C.

À partir des résultats présentés dans la figure IV.15, On observe une augmentation de l'élimination du colorant avec l'augmentation de sa concentration initiale, jusqu'à atteindre un taux d'élimination de 76,64 et 75,62 mg · g⁻¹ respectivement pour Ckcm et Ckca à une concentration de 80 mg · L⁻¹. D'autre part, les kaolins naturels Kca et Kcm ont montré aussi une bonne capacité d'adsorption, avec 67,83 et 64,86 mg · g⁻¹ respectivement. Cette observation peut être expliquée par un gradient de concentration plus important qui attire les molécules de colorant (RA) vers les sites actifs d'adsorption dans les kaolins calciné à 400°C.[14], ont obtenu des résultats similaires à ces valeurs lors d'une calcination à 400 °C.

IV.5.1.4 Effet du ratio R (R = adsorbant/solution)

L'effet du ratio de dose ($R = \text{adsorbant/solution}$), variant de 0,5 à 2,0 g · L⁻¹, sur l'adsorption du colorant est illustré dans la figure IV.18. Les résultats montrent que l'adsorption du colorant (80 mg · g⁻¹) diminue avec une augmentation de la dose des kaolins Ckcm, Ckca, kcm et kca. La capacité maximale d'élimination du colorant est observée à un ratio R de 0,5 g/L pour Ckcm (73,29 mg · g⁻¹), et la capacité de Ckca (72,31 mg · g⁻¹) se rapproche de celle de Ckcm dans le processus d'absorption du colorant. La calcination des deux kaolins ont exposé une bonne efficacité d'adsorption du colorant RA, en comparaison avec les kaolins naturels Kca et Kcm, une capacité moindre a été observée (67,83, 64,86 mg · g⁻¹, respectivement). De plus, une augmentation de la dose d'adsorbant au-delà de 0,5 g n'a pas entraîné d'amélioration supplémentaire dans l'élimination du colorant (RA). Par conséquent, 0,5 g a été choisi comme dosage optimal d'adsorbant pour des investigations ultérieures. Ce comportement peut s'expliquer par l'agglomération des cristaux, qui se produit lorsque le ratio entre la quantité d'adsorbant et la quantité de solution augmente. Lorsque cette proportion augmente, les particules d'adsorbant ont tendance à se regrouper, limitant ainsi la surface disponible pour l'adsorption du colorant. Cette réduction de la surface d'adsorption peut entraîner une diminution de l'efficacité de l'élimination du colorant observée [15].

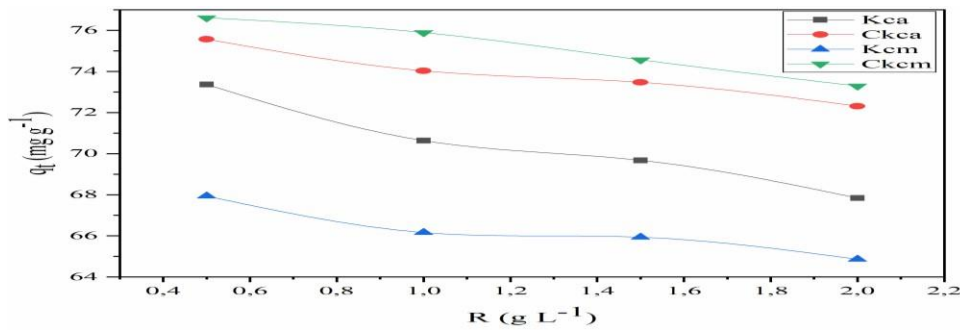


Figure IV.16 Effet de la masse d'adsorbant sur la quantité adsorbée de rouge azucryl.

IV.5.1.5 Effet de la température

Les tests d'adsorption en lot dans la plage de température de 293,306, 321 et 345 K ont été réalisés pour étudier l'impact de la température sur les capacités d'adsorption des kaolins naturels et calcinés pour (RA). La figure IV.17, présente les résultats d'influence de la température sur la capacité de sorption de RA en fixant la concentration à 80 mg/L, pH à 10 et R (adsorbant/solution) à 0,5. D'après les résultats on a constaté que tous les kaolins présentent une capacité d'adsorption accrue avec l'élévation de la température. Le fait que la viscosité de la solution diminue avec l'augmentation de la température rend ce comportement évident. Cela est avantageux pour les étapes ultérieures d'adsorption, de transfert vers l'extérieur et de dispersion de l'adsorbat à l'intérieur du solide adsorbant. Cette augmentation est probablement due à : a) l'augmentation de la mobilité du colorant, lui permettant de traverser les pores de l'échantillon ; b) l'élévation de la relation chimique entre l'adsorbat et les fonctionnalités de surface de l'adsorbant ; c) la variation des potentiels chimiques, corrélée à la solubilité des espèces adsorbées [16].

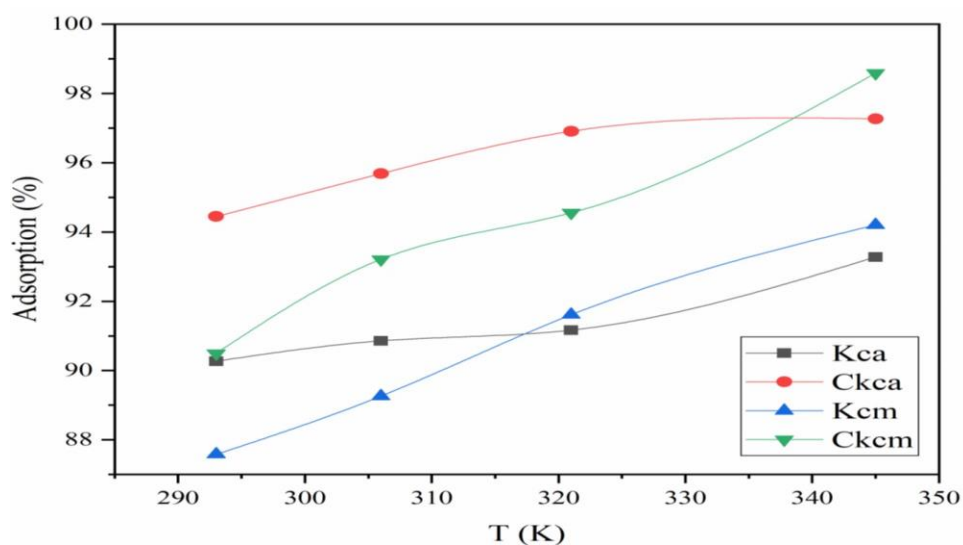


Figure IV.17 Influence de la température sur l'adsorption du rouge azucryl sur les kaolins naturels et calcinés.

IV.5.2 Modélisation des isothermes d'adsorption du rouge azucryl

Plusieurs modèles ont été évalués dans le but d'établir une corrélation mathématique entre la concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (C_e) et la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (q_e). L'utilisation de divers modèles vise à obtenir des renseignements sur la capacité d'adsorption maximale, les éventuelles interactions entre les adsorbats, l'énergie d'adsorption, ainsi que les mécanismes et réactions impliqués à l'interface liquide-solide.

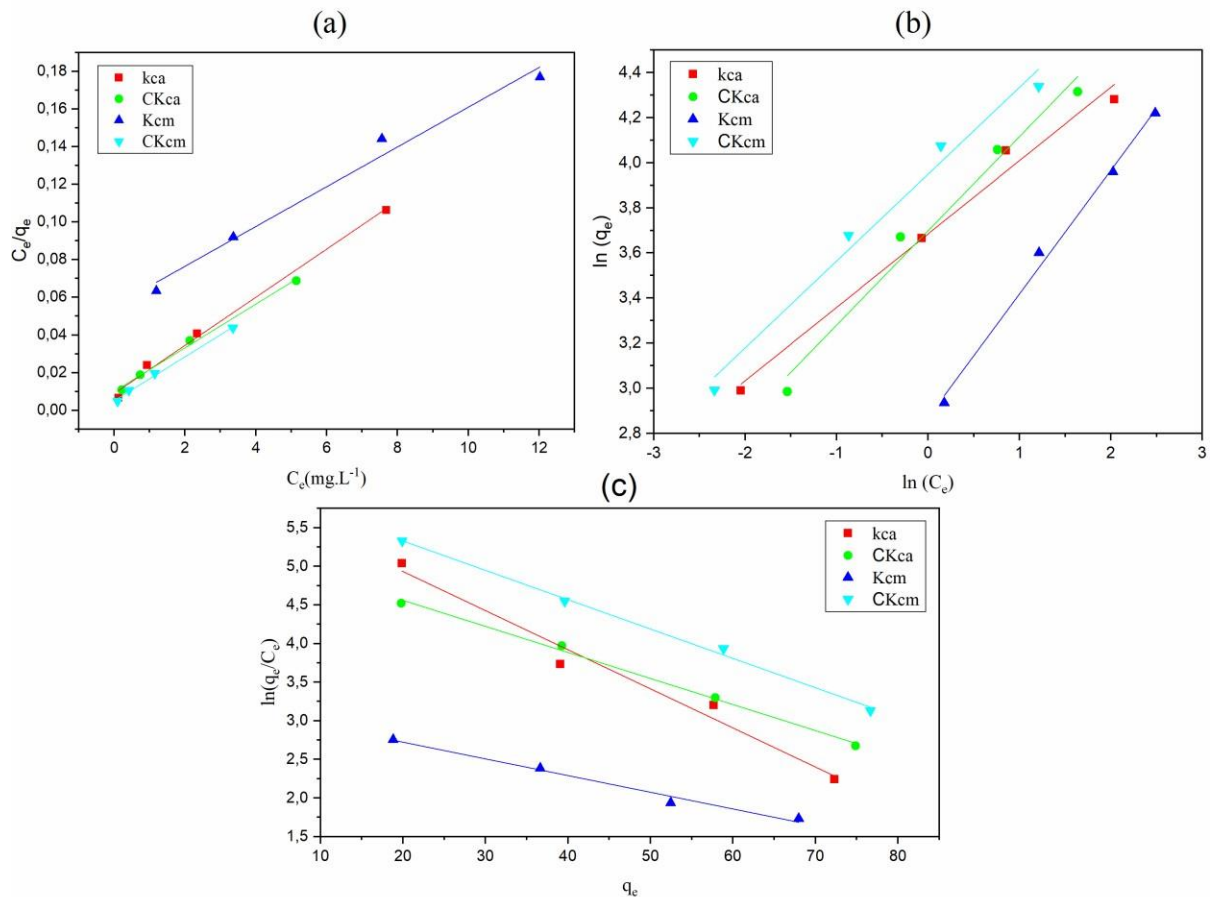


Figure IV.18 Isothermes de Langmuir (a), Freundlich (b) et Elovich (c) pour l'adsorption de RA sur le kaolin naturel et calciné.

Comme illustré dans la figure III.18, la régression linéaire du modèle de Langmuir (Fig. IV.18, A), du modèle de Freundlich (Fig. IV.18, B) et du modèle d'Elovich (Fig. IV.18, C) pour l'adsorption de (RA) sur le kaolin naturel (Kcm, Kca) et le kaolin calciné (CKcm, CKca), s'ajuste bien à l'isotherme de Langmuir linéaire. Le modèle de Langmuir (Tableau IV.4) a été utilisé pour décrire l'adsorption de rouge azucryl sur les kaolins naturels et les kaolins calcinés, une valeur élevée de $R^2 > 0,990$ et des valeurs plus petites de χ^2 ont été observées pour tous les kaolins dans le modèle de Langmuir. La capacité d'adsorption maximale q_m était de 94,76 et 86,28 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ pour les kaolins calcinés CKcm, CKca, respectivement, pour le modèle de

Langmuir, ce qui indique des sites actifs homogènes et une couverture monomoléculaire de RA sur la surface des kaolins[14]. La valeur du coefficient Freundlich $1/n$ (indicatif de la favorabilité lorsque $0,1 < 1/n < 1$) est plus favorable dans CKcm et CKca (Tableau IV.4) par rapport aux kaolins naturels. Par conséquent, le modèle de Freundlich reste un bon modèle pour décrire les données d'adsorption. Cependant, les valeurs de R^2 et de χ^2 du modèle d'Elovich sont proches des valeurs de R^2 et de χ^2 du modèle de Freundlich, ce qui montre une mauvaise linéarisation par rapport à l'isotherme de Langmuir pour l'argile naturelle et calcinée.

Tableau IV.4 Paramètres d'isotherme d'adsorption sur les kaolins naturels et calciné.

Kaolin	Langmuir				Freundlich					Elovich		
	K_L	q_m	R^2	X^2	K_F	$1/n$	R^2	X^2	q_m	K_e	R^2	X^2
Kca	1.438	78.248	0.992	0.220	39.815	0.418	0.978	0.407	9.755	0.301	0.964	0.482
CKca	1.160	86.281	0.994	0.221	40.372	0.326	0.969	0.587	29.656	0.176	0.974	0.423
Kcm	2.309	85.697	0.994	0.205	17.620	0.584	0.970	0.426	46.274	0.07	0.976	0.406
CKcm	0.191	94.763	0.994	0.222	51.901	0.385	0.973	0.401	26.329	0.231	0.963	0.534

IV.5.3 Cinétique d'adsorption du rouge azucryl

La cinétique d'adsorption du colorant rouge azucryl sur nos adsorbants argileux a été étudiée en appliquant plusieurs modèles, dont le modèle de pseudo premier ordre [15], le modèle de pseudo second ordre [17] et le modèle de diffusion intraparticulaire. L'adéquation des données expérimentales avec chaque modèle a été évaluée en se basant sur les coefficients de corrélation (R^2). Un coefficient de corrélation (R^2) plus proche de 1 indique une meilleure adéquation du modèle pour décrire la cinétique d'adsorption considérée.

IV.5.3.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Ce modèle, connu sous le nom de modèle du pseudo-premier ordre, vise à expliquer les événements qui se produisent lors des premières minutes du processus d'adsorption. Il repose sur l'hypothèse que la vitesse de réaction est proportionnelle à la différence entre la capacité d'adsorption restante et la quantité déjà adsorbée. En d'autres termes, il suppose que la vitesse d'adsorption dépend linéairement de la concentration de soluté disponible sur la surface d'adsorption à un moment donné. Cette approche est souvent utile pour modéliser les réactions rapides observées au début de l'adsorption.

L'étude de la cinétique du pseudo-premier ordre pour nos différents adsorbants implique l'observation expérimentale de la variation de la concentration du soluté adsorbé par rapport au temps. Cette étude est représentée graphiquement sur la figure 9 offre un aperçu visuel de ces résultats pour les adsorbants examinés dans la recherche.

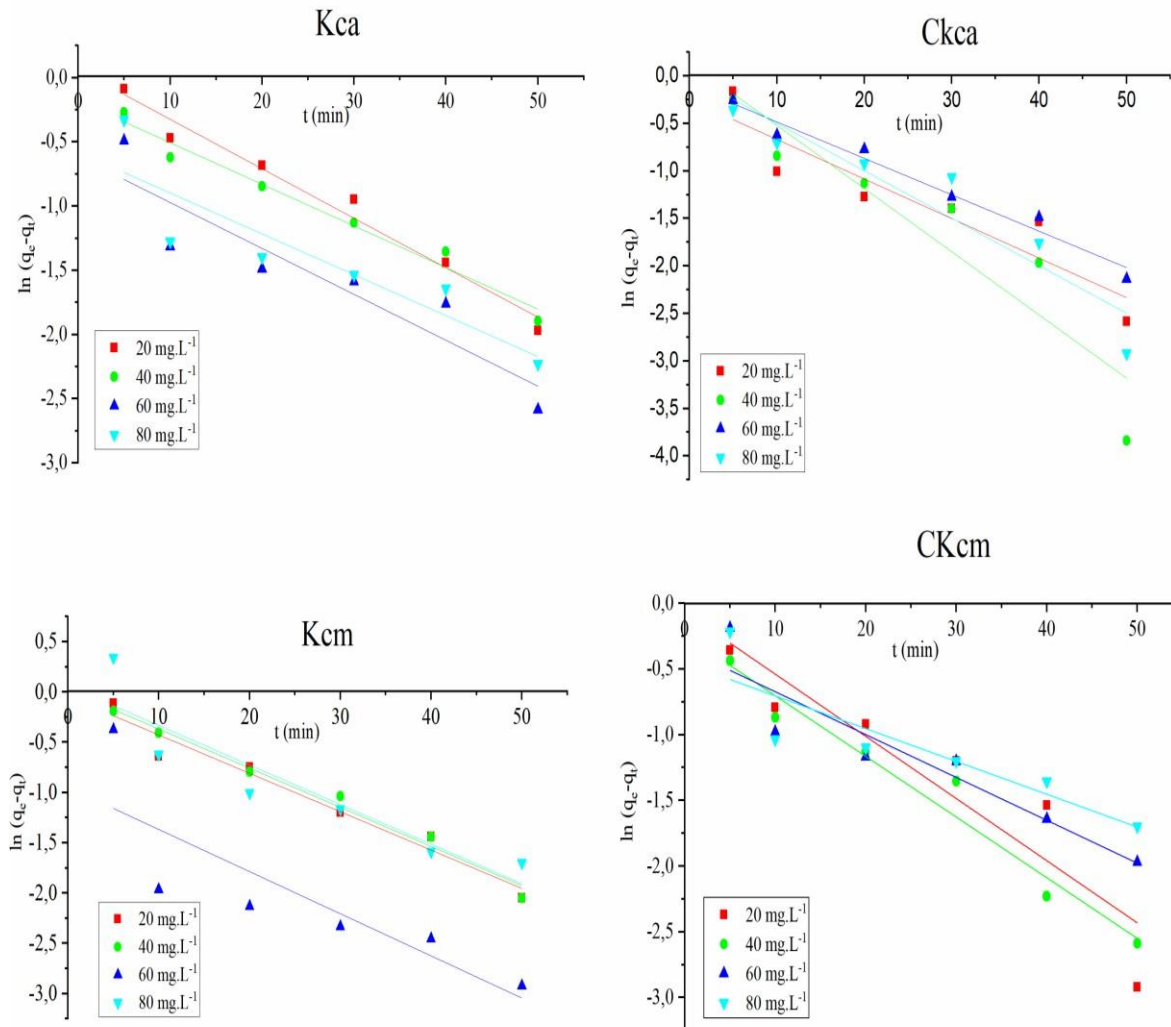


Figure IV.19 Graphiques du modèle du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du rouge azucryl sur le Kcm, le CKcm, le Kca et le CKca.

Les valeurs de K_1 et q_e ont été calculées à partir de la pente et de l'interception des graphiques de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de (t) respectivement pour différents kaolins, comme illustré dans la Figure IV.19. Les courbes cinétiques du premier ordre de tous les kaolins ne correspondent pas bien aux données avec une faible valeur de R^2 ($R^2 < 0,97$) (tableau IV.5) et la valeur calculée de q_e ne correspond pas à q_e expérimental. On peut conclure que la cinétique de l'adsorption

du rouge Azucryl sur tous les kaolins (naturels et calcinés) ne suit pas le modèle cinétique du pseudo-premier ordre.

Tableau IV.5 Paramètres du modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption de RA sur les kaolins naturel et calciné.

Pseudo- premier order model																
Kaolin	Kca				Ckca				Kcm				Ckcm			
C_i (mg L ⁻¹)	q_e^{exp}	q_e^{cal}	K_1	R^2	q_e^{exp}	q_e^{cal}	K_1	R^2	q_e^{exp}	q_e^{cal}	K_1	R^2	q_e^{exp}	q_e^{cal}	K_1	R^2
20	19.87	1.06	0.03	0.96	19.80	0.77	0.04	0.81	18.89	0.95	0.03	0.95	19.8	0.93	0.04	0.81
40	36.65	0.83	0.03	0.96	37.74	1.15	0.06	0.83	35.66	1.02	0.03	0.97	38.73	0.78	0.04	0.95
60	52.27	0.54	0.04	0.81	56.72	0.9	0.04	0.96	51.15	0.39	0.04	0.62	57.69	0.7	0.03	0.84
80	73.38	0.56	0.03	0.75	75.64	1	0.05	0.86	67.98	1.06	0.04	0.8	76.66	0.63	0.02	0.72

IV.5.3.2 Modèle de la cinétique du pseudo second ordre

Le modèle de pseudo-second ordre, contrairement au modèle de premier ordre, offre une description plus approfondie et détaillée de la cinétique d'adsorption. Ce modèle se distingue par sa capacité à s'appliquer sur une période de temps plus large, ce qui permet de modéliser l'ensemble du processus d'adsorption du rouge Azucryl, depuis les premières interactions jusqu'à l'équilibre.

Ce modèle intègre deux dynamiques essentielles : une fixation initiale rapide des solutés sur les sites les plus réactifs, suivie d'une adsorption plus lente sur les sites à faible énergie. Cette approche permet d'inclure à la fois les mécanismes d'adsorption instantanés et les phénomènes plus progressifs qui influencent l'équilibre final.

La figure III.20 présente graphiquement les cinétiques d'adsorption en fonction de ce modèle pour les adsorbants étudiés. Cette visualisation met en évidence l'ajustement précis du modèle de pseudo-second ordre aux données expérimentales, révélant les mécanismes complexes qui sous-tendent le processus d'adsorption. En s'appuyant sur ce modèle, il est possible de mieux comprendre les interactions spécifiques entre les adsorbants et le colorant cationique étudié, tout en optimisant les paramètres expérimentaux pour des applications pratiques.

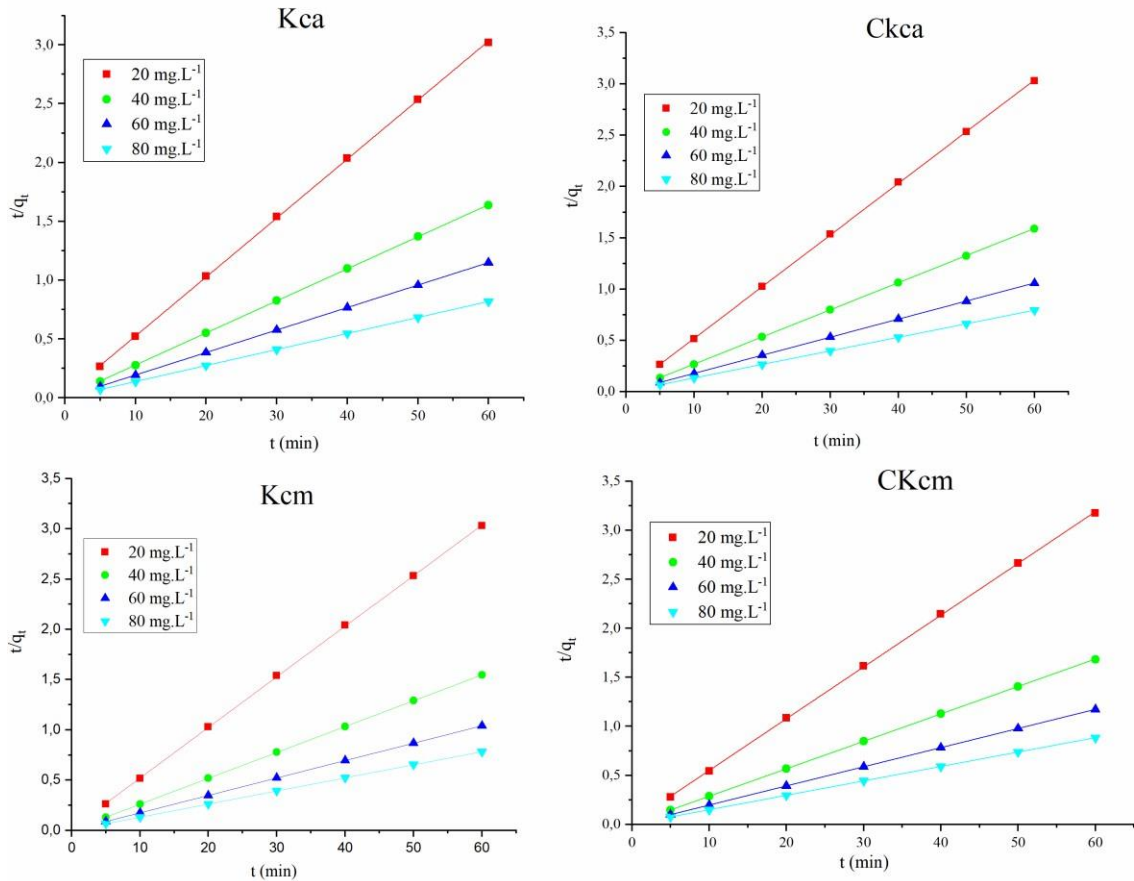


Figure IV.20 Graphiques du modèle pseudo- deuxième ordre pour l'adsorption de RA sur le Kcm, CKcm, Kca et CKca

La valeur de q_e et k_2 obtenue à partir de la pente et de l'interception du graphique de (t/q_t) en fonction de t respectivement, où k_2 ($\text{min}^{-1} \cdot \text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$) est la constante de vitesse d'adsorption du taux d'adsorption pseudo-secondaire. Le tableau IV.6 affiche les valeurs calculées pour k_2 , q_e et les valeurs de coefficient de régression associées (R^2). La valeur du coefficient de régression pour la sorption de Rouge Azucryl par Kca, Ckca et Kcm, Ckcm est presque unitaire (0.99) comme le montre la Figure IV.21A. Cependant, cela démontre que la cinétique de sorption du composé est conforme à un mécanisme de pseudo-second ordre. Le tableau IV.6 montre en outre que les valeurs q calculées sont extrêmement similaires aux valeurs q expérimentalement obtenues [18]. Ainsi, on peut en déduire qu'un modèle cinétique pseudo-second ordre peut expliquer de manière plus efficace l'adsorption du Rouge Azucryl sur les kaolins qu'un modèle cinétique de premier ordre, et que le processus est chimisorption géré [19].

Tableau IV.6 Paramètres du modèle cinétique pseudo- deuxième ordre pour l'adsorption de rouge azucryl sur le kaolin naturel et calciné.

Pseudo- deuxième order model																
Kaolin C_i (mg L ⁻¹)	Kca				Ckca				Kcm				Ckcm			
	q_e^{exp}	q_e^{cal}	K_1	R^2	q_e^{exp}	q_e^{cal}	K_1	R^2	q_e^{exp}	q_e^{cal}	K_1	R^2	q_e^{exp}	q_e^{cal}	K_1	R^2
20	19.87	19.93	0.11	0.99	19.80	19.84	0.16	0.99	18.89	18.94	0.12	0.99	19.8	19.86	0.14	0.99
40	36.65	36.68	0.13	0.99	37.74	37.82	0.15	0.99	35.66	35.72	0.12	0.99	38.73	38.86	0.17	0.99
60	52.27	52.30	0.22	0.99	56.72	56.75	0.13	0.99	51.15	51.23	0.32	1	57.69	57.7	0.16	0.99
80	73.38	75.98	0.19	1	75.64	75.7	0.14	0.99	67.98	68.02	0.12	0.99	76.66	76.68	0.17	0.99

IV.5.3.3 Modèle de la diffusion intra particules

Le modèle de diffusion intraparticulaire est également largement utilisé pour analyser et expliquer les mécanismes d'adsorption dans divers systèmes solide-liquide [20-21]. Ce modèle repose sur l'idée que la diffusion des solutés à l'intérieur des particules poreuses de l'adsorbant constitue l'étape limitante du processus d'adsorption. En d'autres termes, le taux de transfert d'un soluté depuis la phase aqueuse vers la phase solide est principalement contrôlé par ce phénomène.

La représentation graphique du modèle de diffusion intraparticulaire, comme illustrer dans la figure IV.21 pour les quatre solides étudiés, révèle une tendance quasi linéaire. Cette observation suggère qu'un processus unique, la diffusion intraparticulaire, domine le mécanisme d'adsorption du colorant RA par ces argiles. Cependant, en accord avec les études existantes, la courbe représentant q_e en fonction de $t_{1/2}$ montre souvent une structure multilinéaire. Cela indique qu'en réalité, plusieurs étapes successives pourraient intervenir, telles que la diffusion externe, la diffusion intraparticulaire et la fixation finale sur les sites actifs [21-22]. Cette approche analytique met en évidence la complexité des interactions adsorbant-adsorbat et souligne l'importance d'identifier précisément les processus limitants pour optimiser les performances d'adsorption.

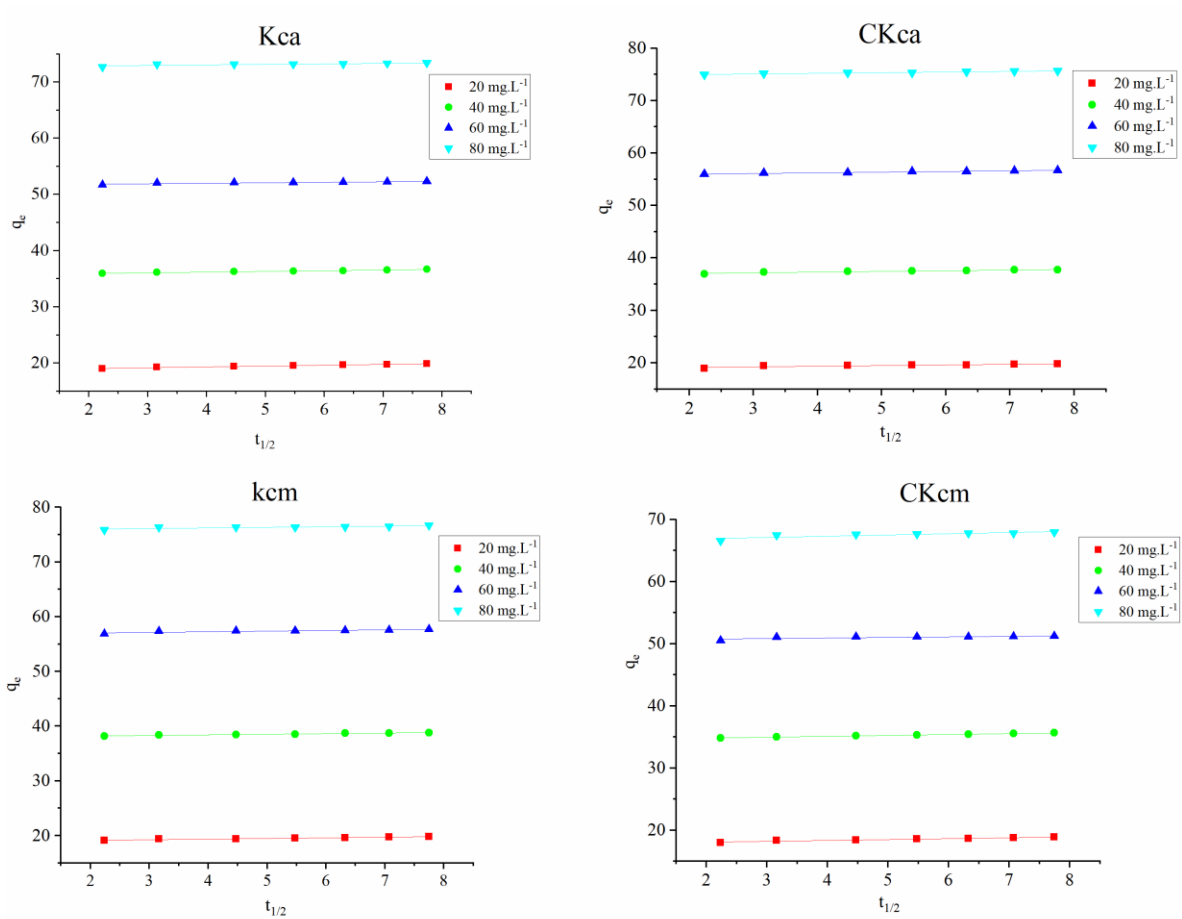


Figure IV.21 Graphiques de la diffusion intra particules pour l'adsorption de RA sur le Kcm, CKcm, Kca et CKca

Comme le montre la Figure IV.21, les courbes de cinétique de sorption ne commencent pas à l'origine du graphique. Ce phénomène indique que la diffusion intraparticulaire seule ne suffit pas à expliquer entièrement la cinétique de sorption de (RA). Cela suggère que d'autres mécanismes interviennent dans le processus. Cette observation renforce l'hypothèse selon laquelle les molécules de RA sont adsorbées non seulement à l'intérieur des particules, mais également sur les sites d'adsorption présents à la surface du solide, notamment dans les espaces mésopores.

En examinant les constantes de vitesse de diffusion intraparticulaire présentées dans le Tableau IV.7, on constate que la diffusion en film se produit en même temps que la diffusion intraparticulaire. Ainsi, ces deux processus contribuent simultanément à la vitesse d'adsorption. Par conséquent, tant la diffusion intraparticulaire que la diffusion en film peuvent être considérées comme des étapes influentes dans le contrôle de la vitesse d'adsorption pour les kaolins naturels et calcinés étudiés dans cette recherche [23].

Tableau IV.7 Paramètres de la diffusion intra particules pour l'adsorption de rouge azucryl sur le kaolin naturel et calciné.

Model de la diffusion intra particules												
Kaolin	Kca			Ckca			Kcm			Ckcm		
C_i (mg L ⁻¹)	K_{di}	C	R^2	K_{di}	C	R^2	K_{di}	C	R^2	K_{di}	C	R^2
20	0.15	18.68	0.97	0.12	18.87	0.78	0.14	17.78	0.93	0.12	18.89	0.95
40	0.12	35.66	0.96	0.13	36.8	0.91	0.14	34.53	0.99	0.11	37.98	0.95
60	0.08	51.60	0.78	0.12	55.70	0.97	0.08	50.57	0.51	0.11	56.77	0.79
80	0.09	72.62	0.72	0.12	74.70	0.96	0.19	66.51	0.71	0.10	75.78	0.74

IV.5.4 Etude thermodynamique

La température fournit des indices sur la nature de l'adsorption, qu'il s'agisse d'un processus exothermique ou endothermique. En règle générale, l'adsorption est accompagnée d'un processus thermique, comme mentionné par [23], qui peut être classé comme exothermique ($\Delta H^\circ < 0$) ou endothermique ($\Delta H^\circ > 0$). La valeur de la chaleur d'adsorption ΔH° permet de déterminer la nature du processus d'adsorption (chimisorption ou physisorption). Les paramètres thermodynamiques, tels que la chaleur d'adsorption ΔH° et l'entropie ΔS° du RA sur différents adsorbants, sont obtenus graphiquement en traçant $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température en kelvins.

Tableau IV.8 Paramètres thermodynamiques d'adsorption de (RA) sur le kaolin naturel et calciné.

Kaolin	ΔG° (kJ · mol ⁻¹)				ΔH° (kJ · mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	R^2
	293 (k)	306 (k)	321 (k)	345 (k)			
Kca	-5.305	-5.969	-6.762	-8.151	10.74	54.65	0.996
CKca	-6.966	-7.884	-8.856	-10.492	12.81	67.54	0.999
Kcm	-4.470	-5.387	-6.380	-7.999	15.35	67.71	0.997
CKcm	-7.662	-8.598	-9.792	-11.743	15.42	78.64	0.999

Selon ces résultats, il est observé que les valeurs de l'enthalpie libre pour différentes températures sont toutes inférieures à zéro ($\Delta G^\circ < 0$) pour tous les adsorbants, démontrant ainsi le caractère spontané du processus d'élimination des colorants textiles. La diminution des valeurs de ΔG° avec l'augmentation de la température suggère que l'adsorption est plus favorable à des températures élevées. Les valeurs positives de l'enthalpie indiquent la nature endothermique du processus d'adsorption impliqué dans le retrait du RA des solutions aqueuses. Les valeurs positives de ΔS indiquent une augmentation du désordre à l'interface adsorbat-adsorbant pendant l'adsorption du RA sur la surface. De plus, les valeurs positives de l'entropie (ΔS) suggèrent que l'accroissement aléatoire aux interfaces solide-liquide pendant l'adsorption du colorant rouge azucryl sur tous les adsorbants pourrait résulter de changements structuraux dans les adsorbants [23]. Avec l'élévation de la température, les valeurs de ΔS° augmentent, ce qui indique une augmentation du désordre. Par conséquent, la mobilité des molécules du RA pour s'échapper de l'adsorbant et passer en solution aqueuse diminue avec la baisse de la température [24].

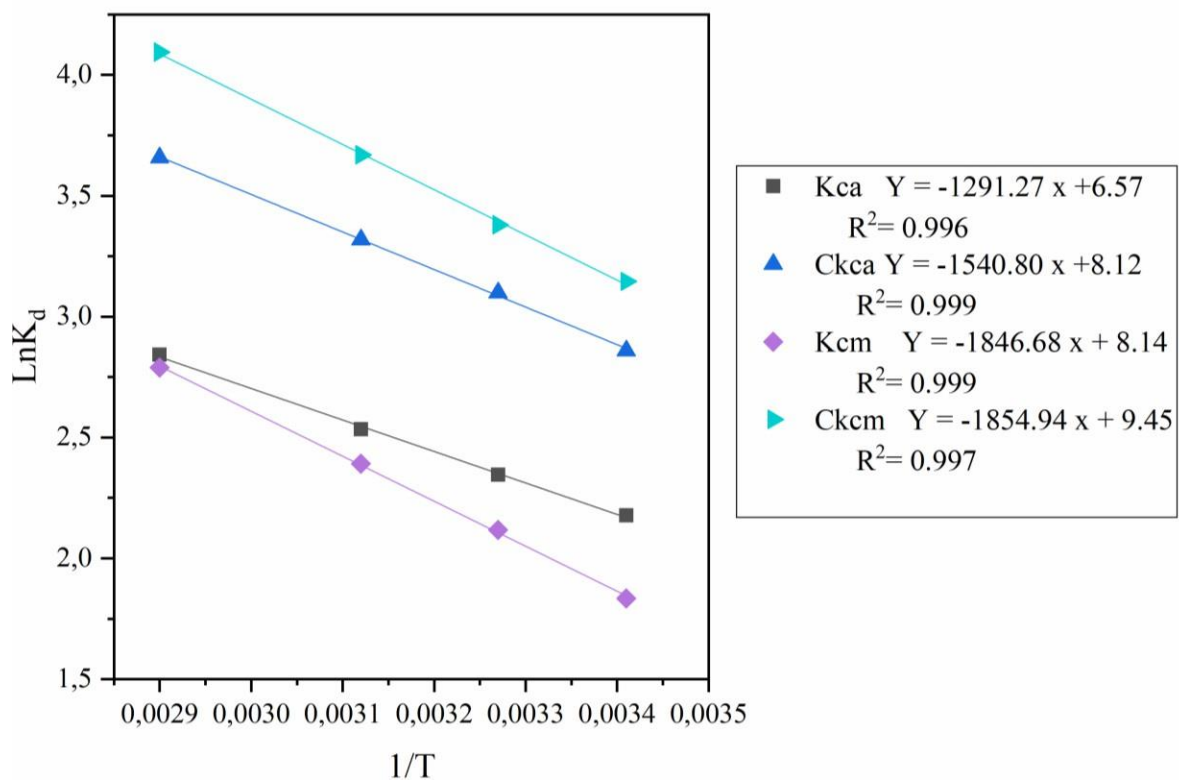


Figure IV.22 Détermination des enthalpies et des entropies d'adsorption du RA sur les kaolins naturels et calciné.

IV.6 Spécification physico-chimique du nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$

Des produits chimiques de qualité analytique ont été utilisés dans cette étude sans qu'aucune purification supplémentaire ne soit nécessaire. Afin de prévenir toute interférence de la part d'autres ions, toutes les solutions ont été préparées en utilisant de l'eau distillée. Pour évaluer l'efficacité de l'adsorbant, des solutions mères de plomb (Pb^{2+}) ont été préparées à une concentration de 1000 mg/L, en utilisant du nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$ de pureté 99%. Ces solutions mères ont ensuite été diluées à des concentrations appropriées pour réaliser les expériences d'adsorption.

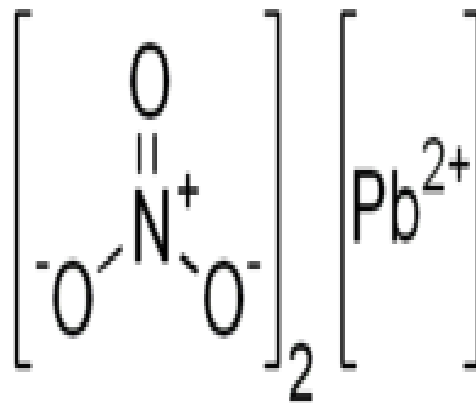


Figure III.23 Structure chimique du nitrate de plomb.

Tableau IV.9 Caractéristiques physico-chimiques du nitrate de plomb.

Nom chimique	Formule moléculaire	Poids moléculaire (g/mol)	Point de fusion	Pourcentage de pureté	Densité	Quantité
Nitrate du plomb	$Pb(NO_3)_2$	331.20	470°C	99%	4.53	100

IV.7 Etude de l'influence des différents paramètres sur l'adsorption des ions de Pb^{2+}

L'étude de la cinétique d'adsorption des ions métalliques joue un rôle essentiel dans la compréhension des interactions entre le soluté et l'adsorbant. Elle permet non seulement de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre mais également d'optimiser les paramètres influençant le processus, tels que la concentration initiale, le pH, la température et la quantité d'adsorbant. De plus, cette analyse offre une mesure précise de la capacité d'adsorption maximale, une donnée cruciale pour évaluer les performances des matériaux étudiés.

Par ailleurs, l'étude cinétique apporte des informations approfondies sur les mécanismes d'adsorption. Elle permet de discerner si le processus est contrôlé par une adsorption chimique, une diffusion intraparticulaire ou d'autres mécanismes combinés. De surcroît, elle aide à identifier les domaines où la diffusion des ions métalliques de la solution vers l'adsorbant peut représenter une limitation, ce qui est indispensable pour améliorer l'efficacité globale du processus [25].

IV.7.1 Influence du temps de contact

Les expériences ont été menées à différents temps de contact (5, 10, 20, 30 et 50 minutes) avec une masse d'argile constante (0,5 g) et une concentration initiale de Pb^{2+} de 80 mg L^{-1} . L'adsorption du Pb^{2+} sur les kaolins naturels Kca et Kcm, ainsi que sur les kaolins calcinés à $400 \text{ }^\circ\text{C}$, révèle une première phase rapide correspondant au transfert de masse externe, suivie d'une phase lente liée au phénomène de diffusion pour tous les adsorbants. L'équilibre est atteint après 10 minutes de contact. Les rendements d'adsorption obtenus sont de $63,56 \text{ mg g}^{-1}$, $58,30 \text{ mg g}^{-1}$, $68,46 \text{ mg g}^{-1}$ et $65,67 \text{ mg g}^{-1}$ pour Kca, Kcm, CKca et CKcm respectivement (Fig IV.24). Le traitement thermique est reconnu comme un moyen d'améliorer les caractéristiques d'adsorption du kaolin brut [26]. En effet, l'augmentation du taux de transfert de masse est due à la différence croissante de force d'échange entre la concentration de la solution et la surface du solide, indiquant ainsi une forte affinité d'adsorption avec les sites de la kaolinite. Cependant, la vitesse d'adsorption ralentit car les sites d'adsorption inoccupés deviennent difficiles d'accès en raison des forces répulsives qui peuvent se manifester entre le soluté adsorbé et le soluté en solution [27].

De plus, l'analyse des isothermes d'adsorption met en évidence une meilleure capacité d'adsorption des kaolins calcinés par rapport aux kaolins naturels, ce qui confirme l'impact positif du traitement thermique sur la disponibilité des sites actifs. Cette amélioration est attribuée aux modifications structurales induites par la calcination, qui augmentent la porosité et favorisent une meilleure interaction entre les ions Pb^{2+} et la surface de l'adsorbant. Par ailleurs, la modélisation cinétique suggère que le mécanisme d'adsorption suit un modèle pseudo-second ordre, soulignant ainsi l'importance des interactions chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Enfin, ces résultats confirment le potentiel des kaolins calcinés comme matériaux efficaces pour la dépollution des effluents contaminés par les métaux lourds.

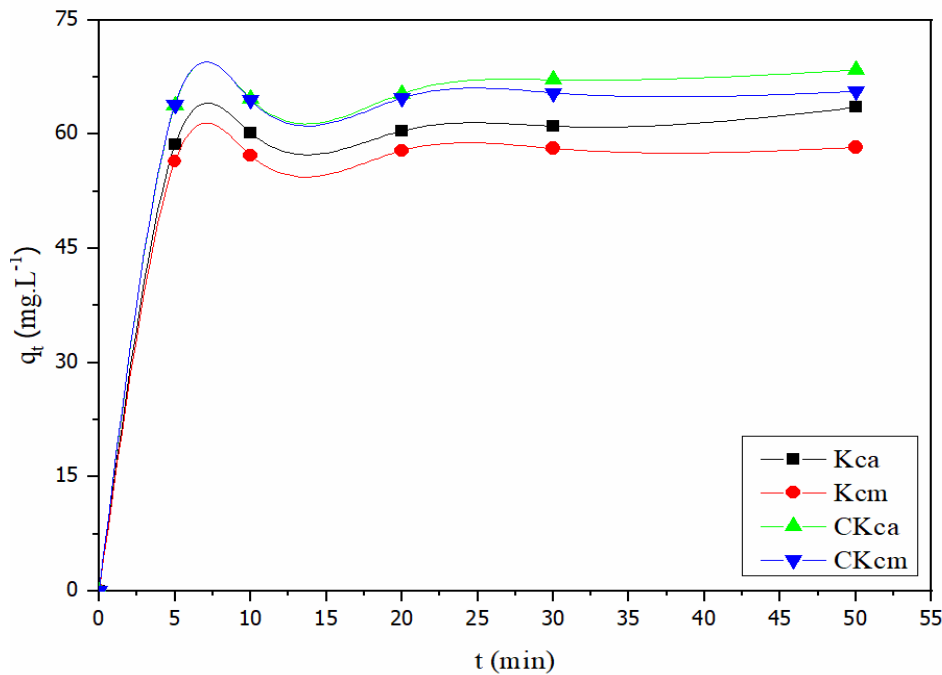


Figure IV.24 Effet du temps de contact sur l'efficacité d'adsorption du Pb^{2+} sur les kaolins naturels et calciné à 400 °C.

IV.7.2 Effet de la concentration initiale

Les concentrations initiales des solutions aqueuses de Pb^{2+} ont été préparées avec un dosage de 20 mg L^{-1} à 80 mg L^{-1} , en présence de 0,5 g de kaolinite. Le temps de contact a été fixé à 30 minutes. Les résultats de la (Fig IV.25) indiquent que la quantité de Pb^{2+} adsorbée par unité de masse d'argile augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de Pb^{2+} . Cela est dû à l'augmentation de la force motrice du gradient de concentration, un facteur très important pour la capacité d'adsorption des deux kaolins calcinés. L'adsorption maximale pour les adsorbants (Kca, Kcm, CKca et CKcm) est de (63,56 mg g^{-1} , 58,30 mg g^{-1} , 68,46 mg g^{-1} et 65,67 mg g^{-1}) respectivement, pour la concentration initiale la plus élevée (80 mg g^{-1}). Ceci est attribué à l'augmentation du nombre de molécules dispersées sur la surface de l'adsorbant ainsi qu'à l'augmentation de l'espace interfoliaire après calcination, permettant aux cations Pb^{2+} d'être adsorbés non seulement à la surface mais aussi dans l'espace interlamellaire des adsorbants [28]. Cependant, les taux d'élimination les plus élevés des cations Pb^{2+} (96,29 % et 94,45 %) sont observés pour les deux kaolins calcinés à 400 °C, CKca et Kcm respectivement, à de faibles concentrations initiales (20 mg g^{-1}).

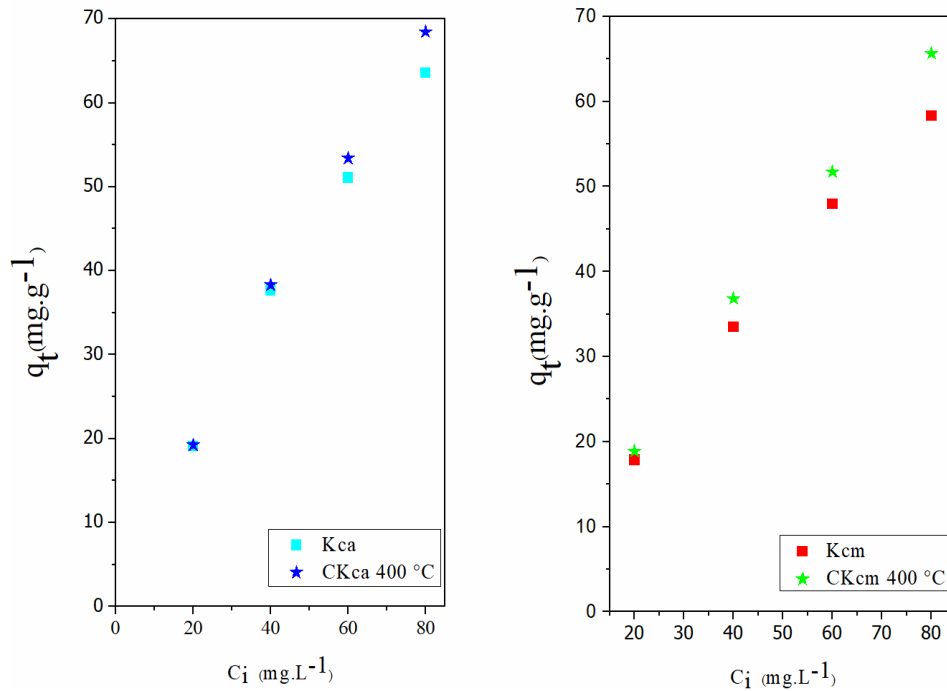


Figure IV.25 Variation de la capacité d'adsorption du Pb^{2+} en fonction de sa concentration initiale pour kaolins naturels et calciné à 400 °C.

IV.7.3 Effet du ratio R (R= adsorbant/solution)

L'augmentation de la dose d'adsorbant a conduit à une diminution de la capacité d'adsorption, passant de 52,90 à 49,21 $mg\ g^{-1}$ et de 51,25 à 41,55 $mg\ g^{-1}$ pour CKca 400 °C et Kca respectivement (Fig V.2.3). De même, pour CKcm 400 °C et Kcm, la capacité d'adsorption a diminué de 52,67 $mg\ g^{-1}$ à 48,63 $mg\ g^{-1}$ et de 48,01 $mg\ g^{-1}$ à 40,88 $mg\ g^{-1}$ respectivement. La quantité maximale d'adsorption est atteinte pour un rapport R de 0,5 $g\ L^{-1}$, et la capacité d'adsorption continue de diminuer avec l'augmentation de ce rapport. Cette tendance peut être expliquée par le nombre de sites d'adsorption, qui augmente avec la quantité d'adsorbant jusqu'à atteindre un plateau [29]. Tant que la quantité d'adsorbant ajoutée à la solution de $Pb(NO_3)_2$ reste faible, les cations Pb^{2+} peuvent facilement accéder aux sites d'adsorption. Par conséquent, l'ajout d'adsorbant augmente le nombre de sites disponibles. Cependant, à des doses plus élevées, les cations Pb^{2+} rencontrent plus de difficultés à atteindre ces sites en raison de l'encombrement. Une grande quantité d'adsorbant provoque la formation d'agglomérations de cristaux [30], ce qui réduit la surface totale d'adsorption et diminue la quantité d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant.

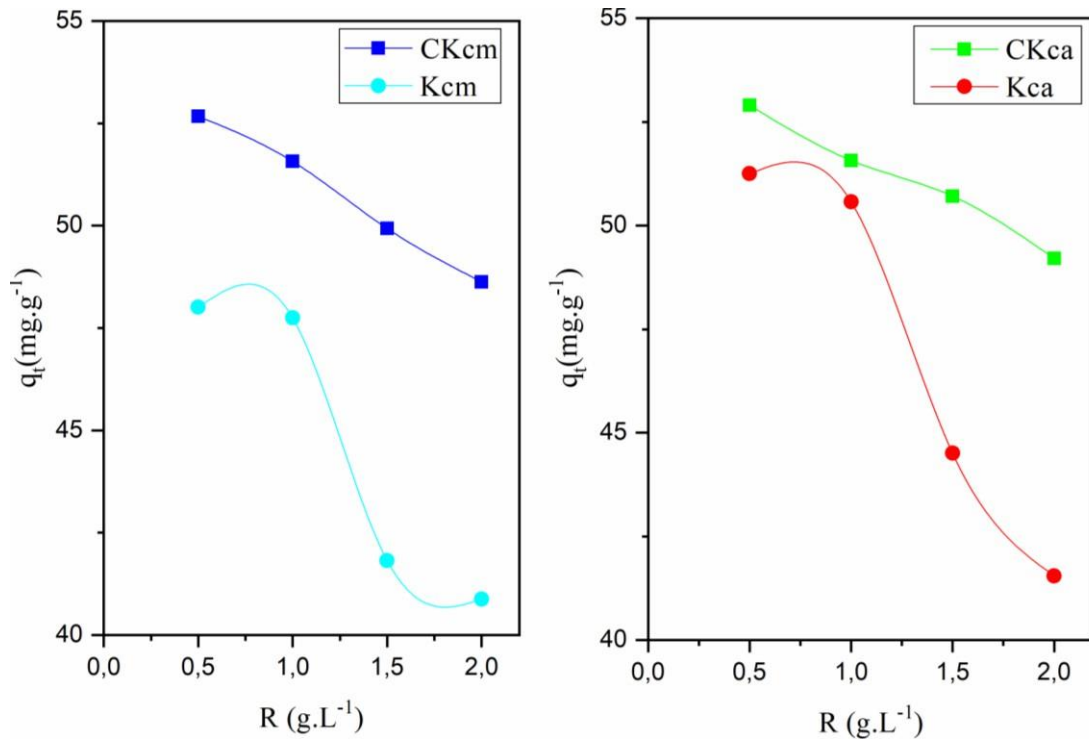
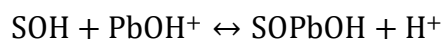


Figure IV.26 Effet de la masse d'adsorbant sur la quantité adsorbé de Pb²⁺.

IV.7.4 L'influence du pH et le comportement d'adsorption des ions métalliques Pb²⁺ sur les Kca, Kcm, Ckca, Ckcm

Les résultats des expériences d'adsorption réalisées à différentes valeurs de pH (pH = 2, 4, 6, 8, 10 et 12) révèlent une précipitation chimique pour tous les kaolins naturels et calcinés, cela est dû à l'augmentation du nombre de sites (groupes carboxyles de la matière organique, hydroxydes des oxydes et minéraux argileux) [31]. En revanche, la variation du pH a un effet sur le degré de cristallisation des oxydes et donc sur la capacité d'adsorption des phases réductibles. De plus, à faible pH, la dissolution du composé alumino-silicaté diminue la surface d'adsorption effective [32]. Selon la littérature, l'immobilisation des ions plomb à des valeurs de pH basses provoque une diminution de l'interaction avec les sites du kaolin par des forces de répulsion qui peuvent être expliquées par un excès de H₃O⁺, entourant la surface des adsorbants. Cependant, l'effet d'un pH basique sur l'adsorption des ions plomb provoque une complexation de surface [15]. Deux réactions élémentaires peuvent se produire :



À un pH > 11, les formes négatives de Pb(OH)₃⁻, sont difficilement adsorbées à la surface argileuse chargée négativement.

IV.7.5 Effet de la température sur la sorption du Pb^{2+} et son comportement thermodynamique.

Les paramètres thermodynamiques résultants (Tableau IV.10) peuvent être déterminés à partir de la pente et de l'interception des données d'essai linéarisées (Fig IV.27). L'énergie libre de Gibbs de l'adsorption du Pb^{2+} augmente dans la plage de température des expériences (298–328 K) pour les kaolins naturels et calcinés, ce qui indique un processus d'adsorption spontané qui serait favorisé par l'augmentation de la température. Ces données ont été publiées dans la littérature [33].

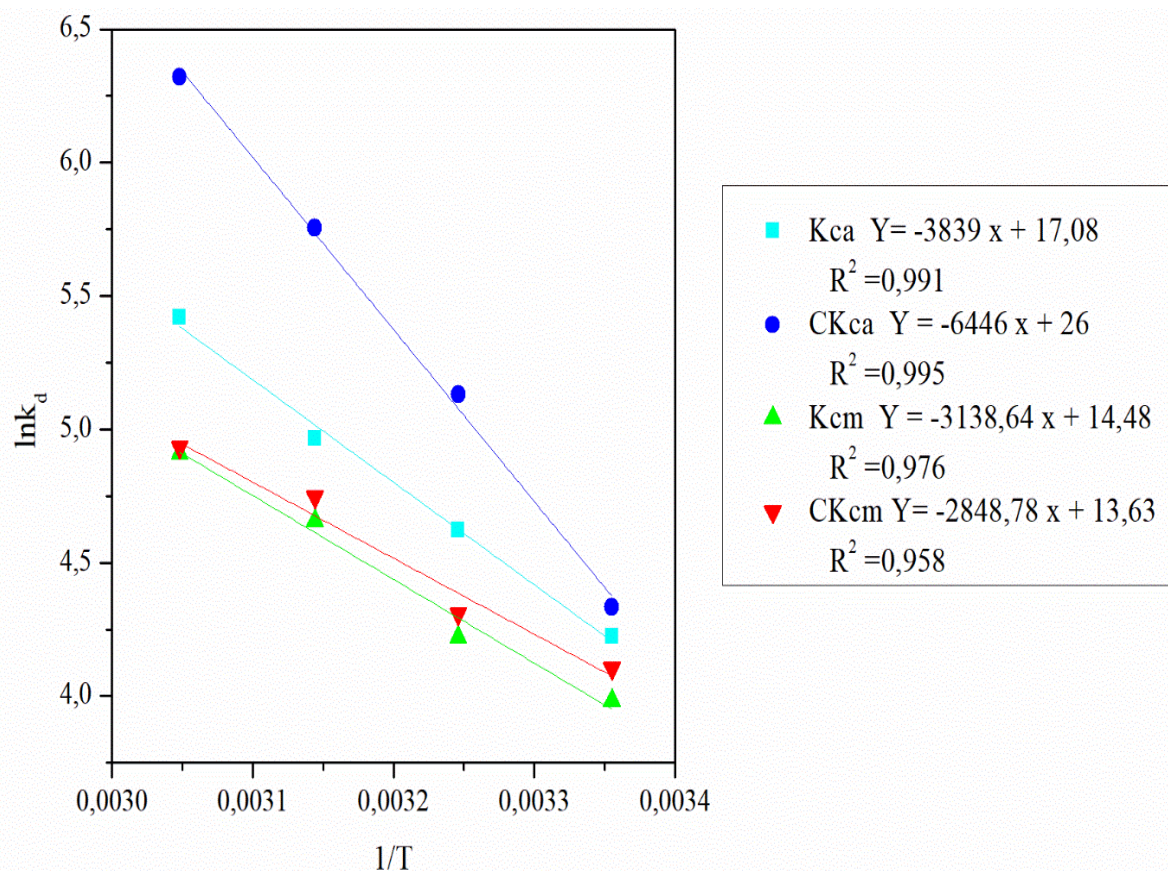


Figure IV.27 Détermination des enthalpies et des entropies d'adsorption du Pb^{2+} sur les Kca , Kcm , Ckca, Ckcm.

Les coefficients de corrélation entre la courbe ajustée aux paramètres thermodynamiques et les données d'essai sont de 0,987, 0,991, 0,986 et 0,972 pour kca, Ckca, kcm et Ckcm respectivement, les équations d'énergie libre de Gibbs s'ajustent bien aux données d'essai. Les variations d'enthalpie de l'adsorption du Pb^{2+} sur les kaolins naturels et calcinés étaient de 32,42, 53,82, 25,11 et 22,37 kJ mol^{-1} tandis que les variations d'entropie étaient de 143,92, 216,65, 117,39 et 109,2 $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ pour kca, Ckca, kcm et Ckcm respectivement. Ces valeurs sont

proches de celles rapportées par [34], corroborant l'idée que l'adsorption est physique (conformément aux résultats sur l'énergie d'activation). Enfin, la valeur positive de ΔS° pour les kaolins naturels et calcinés suggère une augmentation du désordre à l'interface solide-solution. Ce résultat est probablement dû à des changements structuraux dans l'adsorbant pendant l'adsorption.

Tableau IV.10 Paramètres thermodynamiques d'adsorption de Pb^{2+} sur le kaolin naturel et calciné.

Kaolin	ΔG° (kJ · mol ⁻¹)				ΔH° (kJ · mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ · K ⁻¹)	R ²
	293 (k)	306 (k)	321 (k)	345 (k)			
Kca	-10.465	-11.835	-13.126	-14.783	32.42	143.9	0.987
CKca	-10.737	-13.139	-152.15	-172.37	53.82	216.7	0.991
Kcm	-9.870	-10.808	-12.307	-13.392	25.11	117.4	0.986
CKcm	-10.167	-11.028	-12.545	-13.444	22.37	109.2	0.972

IV.8 Modélisation des isothermes d'adsorption des ions de plomb Pb^{2+}

La figure IV.28 illustre les ajustements linéaires des modèles de Langmuir, Freundlich et Elovich pour l'adsorption de Pb^{2+} sur des kaolins naturels (Kcm, Kca) et calcinés (CKm, CKa). Les résultats indiquent que les données expérimentales s'ajustent bien à l'isotherme linéaire de Langmuir. Comme le montre le tableau IV.11, l'utilisation du modèle de Langmuir pour décrire l'adsorption de Pb^{2+} sur les kaolins naturels et calcinés produit des valeurs élevées de R², allant de 0,982 à 0,999, ce qui indique une déviation minimale par rapport à l'équation ajustée et confirme que les données d'adsorption suivent l'isotherme de Langmuir [35]. De plus, le tableau 3 révèle que la capacité maximale d'adsorption du CKcm à 400 °C pour le Pb^{2+} est de 81,96 mg/g. Cela suggère que la surface du CKcm à 400 °C est homogène et que l'adsorption de Pb^{2+} forme une monocouche sur sa surface externe [36]. En outre, l'application d'une argile de type 1:1 traitée thermiquement pour l'adsorption de Pb^{2+} suit l'isotherme de Langmuir avec une capacité (q_m) de 41,49 mg/g à 400 °C.

En revanche, les valeurs de R² pour le modèle de Freundlich, allant de 0,9253 à 0,9807, sont légèrement inférieures à celles obtenues avec les isothermes de Langmuir, comme le montre le tableau . La valeur de 1/n (indiquant la favorabilité lorsque 0,1 < 1/n < 1) est comprise entre

0,361 et 0,511, ce qui confirme la favorabilité du processus d'adsorption. Par conséquent, le modèle de Freundlich demeure pertinent pour décrire les données d'adsorption. Cependant, bien que les valeurs de R^2 du modèle d'Elovich soient proches de celles du modèle de Freundlich, elles montrent une moins bonne linéarisation comparée à l'isotherme de Langmuir pour les argiles naturelles et calcinées [37].

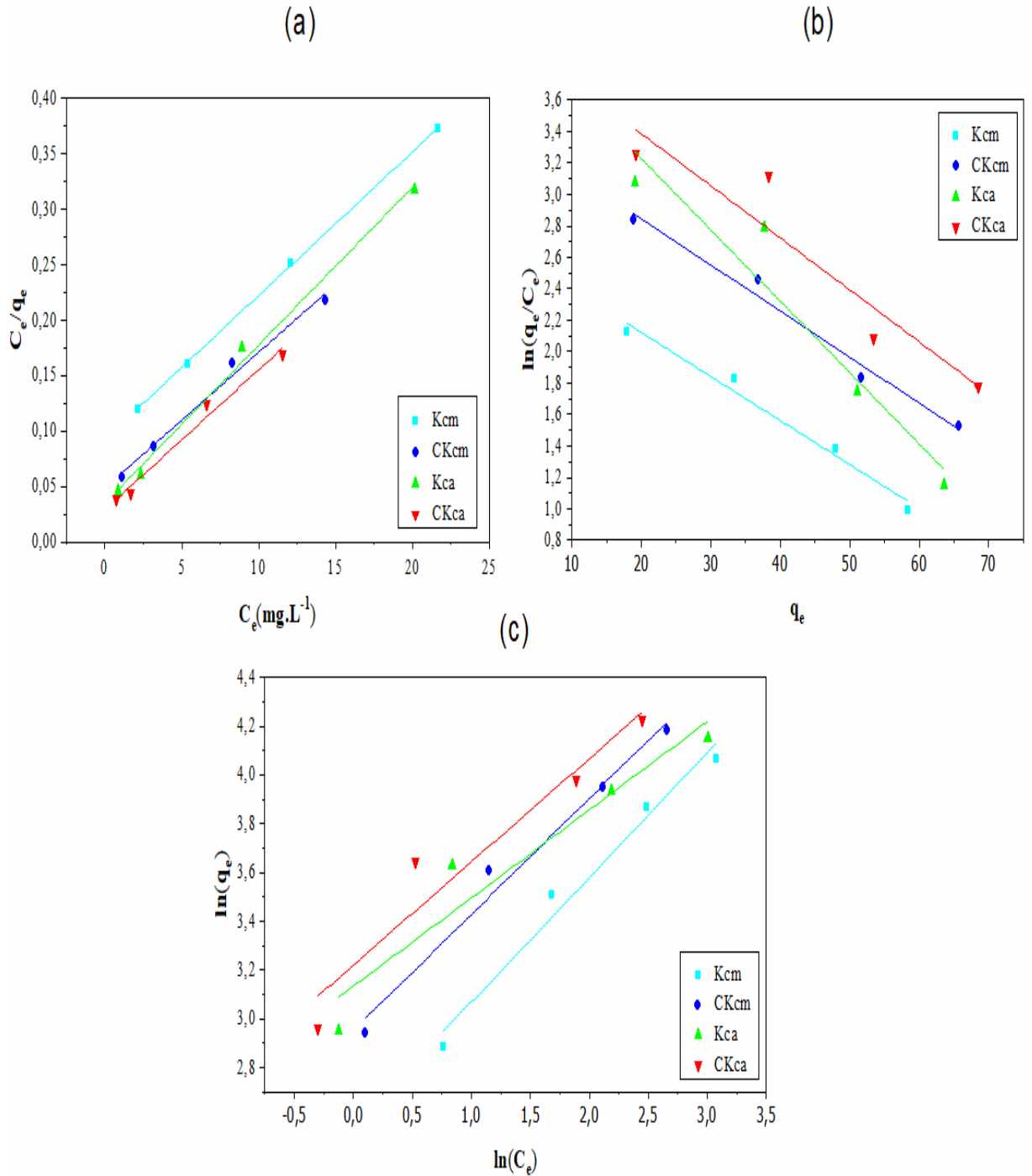


Figure IV.28 Isothermes de Langmuir (a), Freundlich (b) et Elovich (c) pour l'adsorption de RA sur le kaolin naturel et calciné.

Tableau IV.11 Paramètres d'isotherme d'adsorption sur les kaolins naturels et calciné.

Material	Langmuir			Freundlich			Elovich		
	q _m	K _l	R ²	K _f	1/n	R ²	q _m	K _e	R ²
Kca	70.420	0.406	0.995	22.924	0.362	0.925	22.222	2.809	0.922
CKca	79.365	0.436	0.983	25.008	0.423	0.931	30.303	1.886	0.892
Kcm	77.519	0.139	0.999	12.908	0.511	0.977	35.714	0.408	0.978
CKcm	81.967	0.436	0.983	19.119	0.423	0.931	34.480	0.894	0.980

IV.9 Cinétique d'adsorption des ions de plomb Pb²⁺

Trois modèles différents ont été utilisés : le modèle pseudo-premier ordre [38], pseudo-second ordre [39] et le modèle de diffusion intra-particulaire [40]. La conformité entre les données expérimentales et le modèle est basée sur les valeurs des coefficients de corrélation (R²). Plus R² est proche de l'unité, plus le modèle est adapté pour décrire correctement les cinétiques d'adsorption considérées. L'ajustement des données expérimentales à différents modèles cinétiques permet de prédire des informations sur l'interaction adsorbant/adsorbat (physisorption ou chimisorption) [41].

IV.9.1 Modèle pseudo premier ordre

La forme linéaire du modèle cinétique du premier ordre est la suivante :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) - K_1 t \dots \dots \dots (1)$$

Où q_e et q_t sont les quantités de Pb²⁺ adsorbées (mg g⁻¹) à l'équilibre et au temps t (min), respectivement, et K₁ est la constante de vitesse d'adsorption (min⁻¹). Les valeurs de K₁ et q_e ont été calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des courbes de ln(q_e-q_t) en fonction de (t) respectivement à différentes concentrations (Fig IV.29). Les résultats, présentés dans le tableau IV.12, montrent que les valeurs de (R²) étaient faibles et que la valeur expérimentale de q_e ne correspondait pas bien à la valeur calculée. Cela indique que l'adsorption de Pb²⁺ sur le kaolin naturel (Kcm, Kca) et le kaolin calciné à 400 °C ne suit pas les cinétiques du premier ordre.

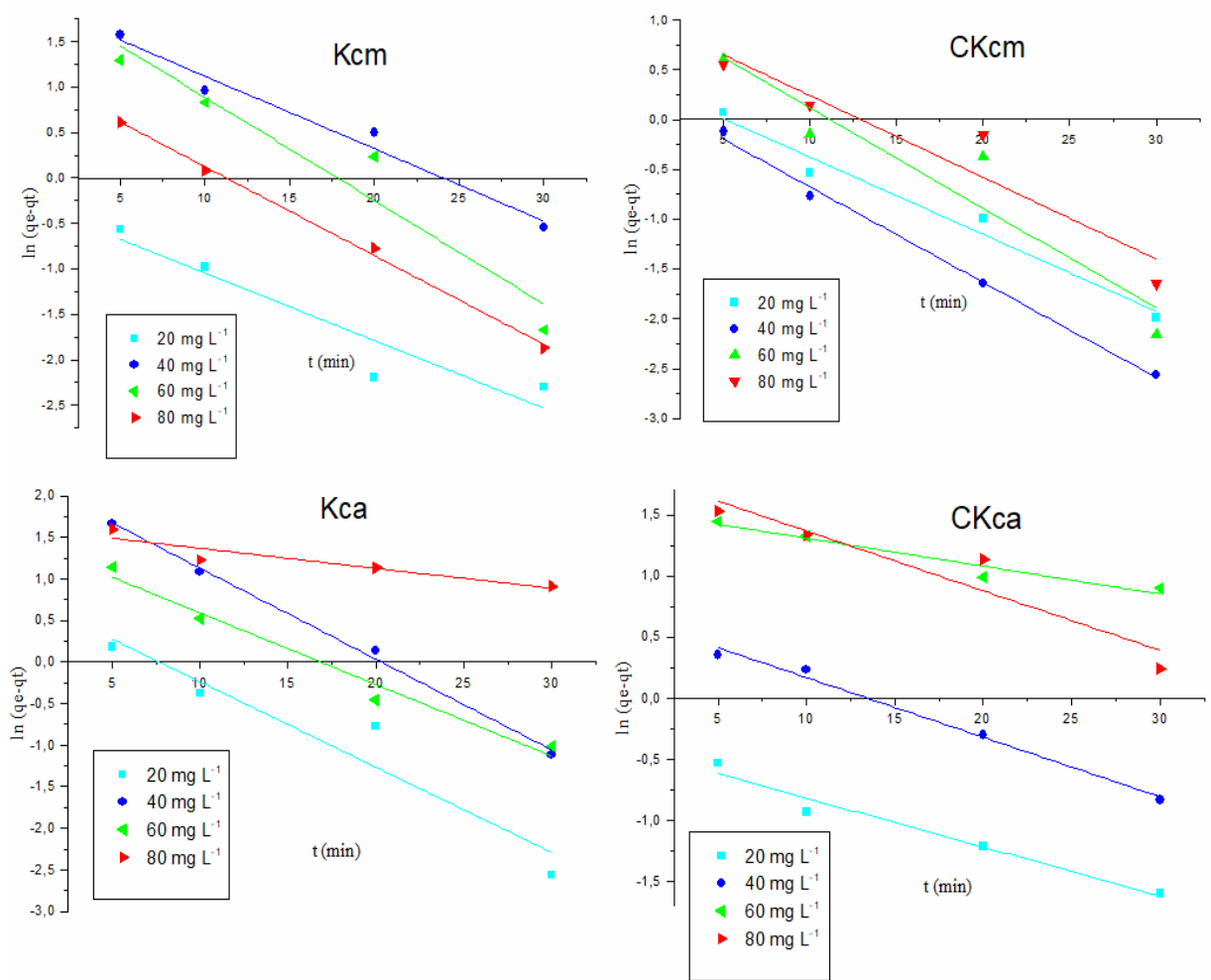


Figure IV.29 Graphiques du modèle du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du Pb^{2+} sur le Kcm, le CKcm, le Kca et le CKca.

Tableau IV.12 Paramètres du modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption de Pb^{2+} sur les kaolins naturel et calciné.

pseudo-premier ordre																
Kaolin	Kca				Ckca				Kcm				Ckcm			
	C_i (mg L ⁻¹)	q_e^{exp}	q_e^{cal}	K_1	R^2	q_e^{exp}	q_e^{cal}	K_1	R^2	q_e^{exp}	q_e^{cal}	K_1	R^2	q_e^{exp}	q_e^{cal}	K_1
20	19.12	0.96	0.10	0.918	19.26	0.87	0.04	0.966	17.86	0.89	0.07	0.897	18.89	0.97	0.08	0.974
40	37.69	0.87	0.11	0.918	39.31	1.20	0.05	0.99	33.46	1.15	0.08	0.973	36.84	0.88	0.09	0.995
60	51.07	0.45	0.08	0.975	53.38	1.10	0.02	0.945	47.93	0.42	0.11	0.932	51.69	0.61	0.1	0.9
80	63.57	0.62	0.02	0.866	68.46	0.98	0.048	0.9	58.31	1.09	0.09	0.997	65.67	0.68	0.09	0.997

IV.9.2 Modèle pseudo second ordre

La vitesse de réaction selon le modèle pseudo-second ordre repose sur deux éléments principaux : la quantité de soluté adsorbée à un moment donné sur la surface de l'adsorbant et la quantité maximale pouvant être adsorbée à l'équilibre. Ce modèle est souvent privilégié pour décrire les processus d'adsorption, car il tient compte des interactions chimiques et des phénomènes de fixation sur des sites spécifiques de l'adsorbant. Le modèle peut être exprimé mathématiquement sous la forme d'une équation qui permet de prévoir avec précision la cinétique d'adsorption, offrant un cadre robuste pour analyser les mécanismes impliqués [42].

$$\frac{t}{qt} = \frac{t}{qe} + \frac{1}{K_2(qe)^2} \dots\dots\dots(2)$$

Où K_2 ($\text{min}^{-1} \text{ g mg}^{-1}$) est la constante de vitesse d'adsorption du modèle cinétique pseudo-second ordre. Les valeurs de q_e et K_2 peuvent être obtenues à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé de (t/qt) en fonction de t , respectivement. Les résultats présentés dans la (Fig.30) montrent des graphes linéaires avec des coefficients de détermination très élevés, notant ($R^2 = 1$) pour l'argile CKcm calcinée à 400 °C, avec des erreurs relatives moyennes (ARE %) faibles pour les différentes concentrations de Pb^{2+} (Tableau IV.13). Ainsi, l'adsorption de Pb^{2+} sur les différents adsorbants est largement décrite par la cinétique du modèle pseudo-second ordre, soulignant la précision de ce modèle pour capturer la dynamique du processus d'adsorption. L'applicabilité de ce modèle aux données expérimentales d'adsorption de Pb^{2+} sur divers kaolins indique que les interactions entre les concentrations de kaolin et les ions métalliques jouent un rôle crucial dans l'étape limitante de la vitesse d'adsorption. Ce constat suggère fortement que le mécanisme d'adsorption est dominé par un processus de chimisorption, impliquant des liaisons chimiques spécifiques et énergétiquement favorables entre les sites actifs de l'adsorbant et les ions adsorbés.

Ces résultats renforcent la pertinence des kaolins en tant que matériaux adsorbants efficaces pour le traitement des eaux contaminées, en particulier pour la capture des métaux lourds tels que Pb^{2+} . La chimisorption, caractérisée par une forte sélectivité et des interactions chimiques spécifiques, représente un mécanisme clé garantissant une adsorption robuste et durable [26]. Des tendances similaires ont été observées pour l'adsorption de Pb^{2+} sur l'argile kaolinite modifiée et non modifiée [43-44].

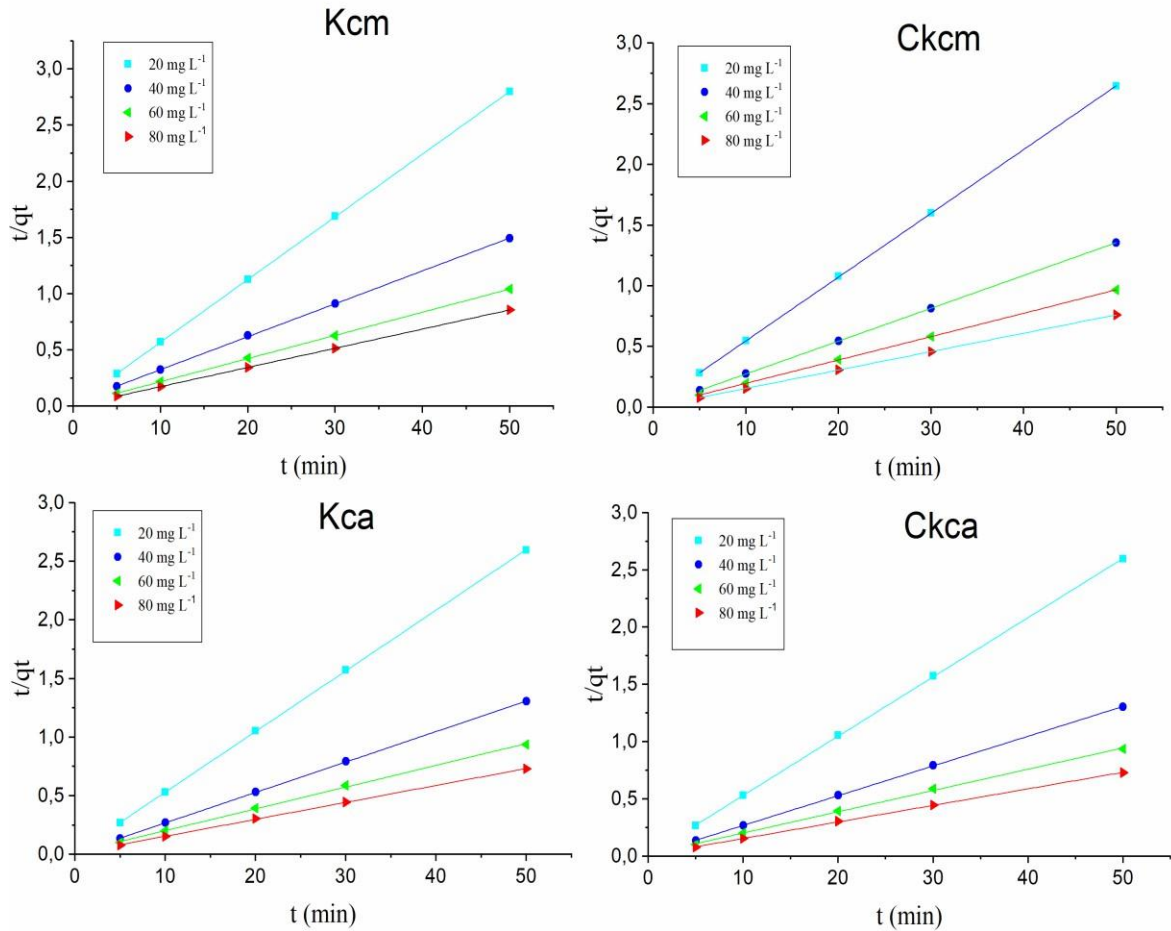


Figure IV.30 Graphiques du modèle pseudo- deuxième ordre pour l'adsorption de Pb^{2+} sur le Kcm, CKcm, Kca et CKca

Tableau IV.13 Paramètres du modèle cinétique pseudo- deuxième ordre pour l'adsorption de Pb^{2+} sur le kaolin naturel et calciné.

pseudo- deuxième ordre																
Kaolin	Kca				Ckca				Kcm				Ckcm			
C_i ($mg L^{-1}$)	q_e^{exp}	q_e^{cal}	K_1	R^2	q_e^{exp}	q_e^{cal}	K_1	R^2	q_e^{exp}	q_e^{cal}	K_1	R^2	q_e^{exp}	q_e^{cal}	K_1	R^2
20	19.16	19.25	0.01	1	19.25	19.44	0.18	1	17.85	17.98	0.25	1	18.89	19.56	0.12	1
40	37.69	36.94	0.03	1	38.31	37.42	0.07	0.999	33.46	34.64	0.02	0.999	38.31	37.76	0.18	1
60	51.69	52.88	0.05	1	53.38	56.62	0.02	0.999	47.93	51.53	0.03	0.999	51.07	57.98	0.09	1
80	63.56	75.02	0.02	0.999	68.46	75.23	0.02	0.999	58.31	64.49	0.09	1	65.67	74.18	0.07	1

IV.9.3 Diffusion intra particules

Pour examiner le mécanisme d'adsorption du Pb^{2+} sur les argiles naturelles et calcinées, une étude de la diffusion intra-particulaire a été réalisée. Il a été proposé que la captation de l'adsorbat (Pb^{2+}) par les argiles adsorbants varie de manière presque proportionnelle à la racine carrée du temps de contact ($t^{1/2}$) [45-47-48-49].

L'application du modèle de Weber et Morris a révélé que la courbe d'ajustement selon ce modèle ne passe pas par l'origine (Fig IV.31), ce qui indique que la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule phase déterminant la cinétique de sorption du plomb. Cela soutient l'hypothèse selon laquelle les ions s'adsorbent sur les sites d'adsorption présents à la surface du solide (mésopores) [46]. D'après les constantes de vitesse de diffusion intra-particulaire (Tableau IV.14), la diffusion dans le film se produit en même temps que la diffusion intra-particulaire. Ainsi, ces deux mécanismes peuvent être considérés comme les étapes limitant la vitesse de l'adsorption [50-51-52-53].

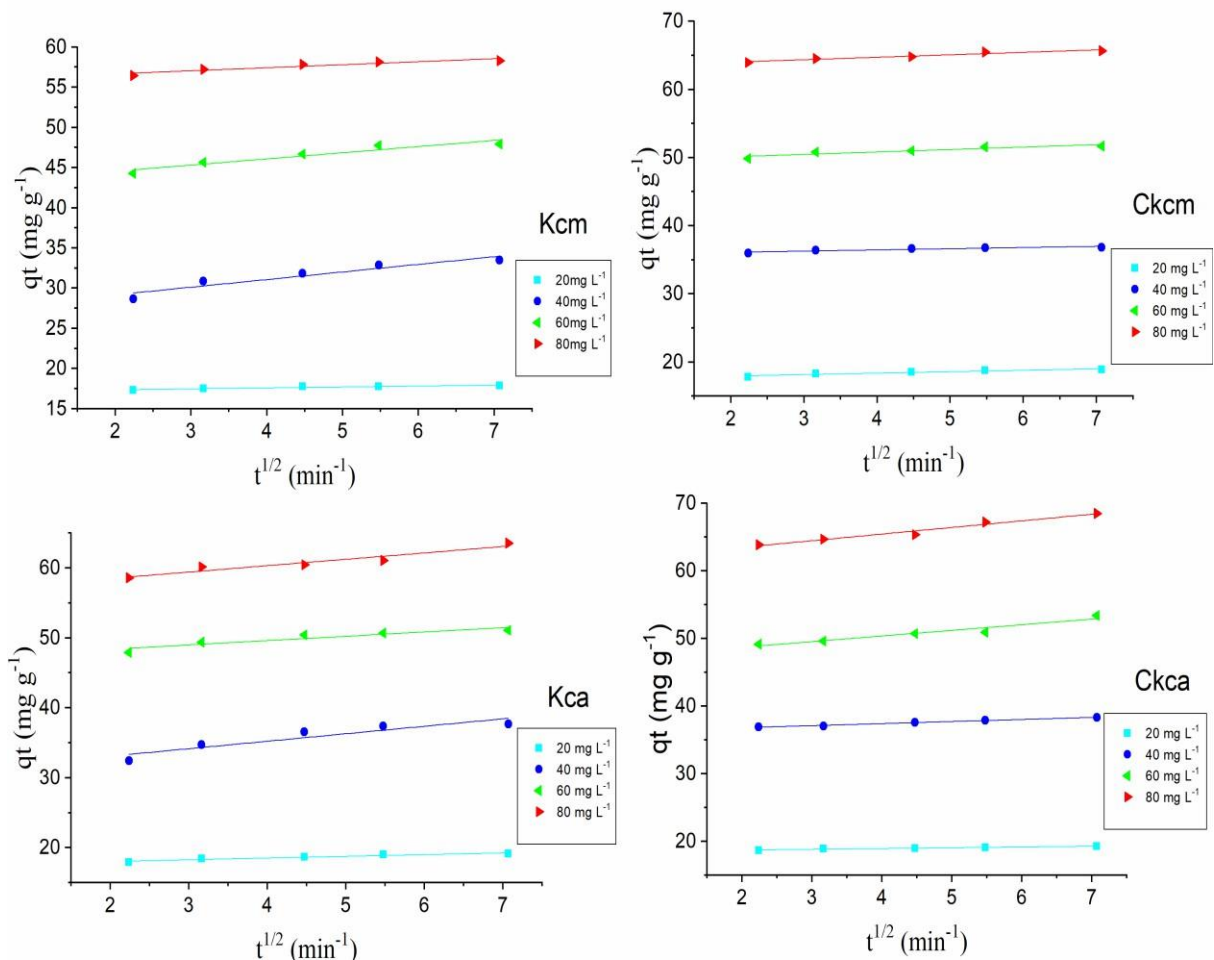


Figure IV.31 Graphiques de la diffusion intra particules pour l'adsorption de Pb^{2+} sur le Kcm, CKcm, Kca et CKca

Tableau IV.14 Paramètres de la diffusion intra particules pour l'adsorption de Pb^{2+} sur le kaolin naturel et calciné.

model diffusion intra particule												
Kaloin	Kca			Ckca			Kcm			Ckcm		
C_i (mg L ⁻¹)	K_{di}	C	R^2	K_{di}	C	R^2	K_{di}	C	R^2	K_{di}	C	R^2
20	0.243	17.54	0.903	0.113	18.45	0.77	0.115	17.10	0.883	0.210	17.51	0.904
40	1.067	30.96	0.86	0.306	36.16	0.991	0.948	27.27	0.901	0.174	35.74	0.851
60	0.616	47.15	0.853	0.834	47.01	0.931	0.767	43.01	0.909	0.358	49.38	0.855
80	0.911	56.68	0.923	0.979	61.50	0.97	0.374	55.92	0.883	0.361	63.26	0.943

III.6 Conclusion

Les études menées sur les argiles naturelles (Kca, Kcm) et calcinées (CKca, CKcm) ont montré qu'elles sont principalement composées de kaolinite, de silice et d'alumine, avec un caractère mésoporeux favorable à l'adsorption. Les analyses ont révélé que la calcination à 400 °C améliore significativement leur capacité d'élimination des ions Pb^{2+} et du colorant AzucrylRed. L'adsorption est rapide, spontanée, endothermique et dominée par la chimisorption, conformément aux modèles cinétiques et d'isothermes étudiés. Ces résultats confirment le potentiel des kaolins naturels et calcinés comme adsorbants efficaces pour le traitement des eaux contaminées, et soulignent l'intérêt du traitement thermique pour optimiser leurs performances.

Références bibliographiques

- [1] Hunger. Industrial dyes: chemistry, proprieties, applications. Edition: WILEY-VCH, 2003.
- [2] Hongxia Z., Zhiwei N., Zhi L., Zhaodong W., Weiping L., Xiaoyun W., Wangsuo W. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Th(IV) from aqueous solution onto kaolin. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 303, 87-97, 2015.
- [3] Guendouz S. Élimination du Cr(VI) en solution aqueuse par le kaolin de Tamazert et son dosage sous forme de complexe. Université Badji Mokhtar Annaba, 2016.
- [4] Benguella B., Yacouta-Nour A. Adsorption of Bezanyl Red and Nylomine Green from aqueous solutions by natural and acid-activated bentonite. Desalination, 235, 276-292, 2009.
- [5] Al-Degs Y., Khraisheh M.A.M., Allen S.J., Ahmad M.N., Walker G.M. Competitive adsorption of reactive dyes from solution: Equilibrium isotherm studies in single and

multisolute systems. *Chemical Engineering Journal*, 128, 163-167, 2007.

[6] Erling D., Shaoming Y., Liming Z., Jinsong Z., Xiangqi H., Wang Y. Pb(II) sorption on molecular sieve analogs of MCM-41 synthesized from kaolinite and montmorillonite. *Applied Clay Science*, 51, 4-101, 2011.

[7] Şahika Sena B., Özge K. Hexavalent chromium adsorption on superparamagnetic multi-wall carbon nanotubes and activated carbon composites. *Chemical Engineering Research and Design*, 92, 2725-2733, 2014.

[8] Bousher A., et al. Removal of coloured organic matter by adsorption onto low-cost waste materials. *Water Research*, 31(8), 2084-2092, 1997.

[9] Ramakrishna K.R., Viraraghavan T. Use of slag for dye removal. *Waste Management*, 17(8), 483-488, 1998.

[10] Lotfi M., Lazhar B., Jean-Claude B., Abdelkrim B., Aymen A., Amar T., Farid H., Houcine R. Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*, 153, 38-45, 2018.

[11] Bouatay F., Dridi-Dhaouadi S., Drira N., Mhenni M.F. Application of modified clays as an adsorbent for the removal of Basic Red 46 and Reactive Yellow 181 from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 57, 13561-13572, 2016.

[12] Ferial B., Sonia D., Neila D., Mohamed F.M. Application of modified clays as an adsorbent for the removal of Basic Red 46 and Reactive Yellow 181 from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 29, 13561-13572, 2015.

[13] Benamraoui F. Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas, Sétif-1, 2014.

[14] Brahim A., Nouara B., Nedjima B., Laila M., Mohamed B., Djoudi M. Natural mordenite-rich tuff as an alternative for removing textile dyes (Asucryl red): adsorption properties, kinetic and equilibrium studies. *Clay Minerals*, 1-7, 2019.

[15] Rahman A., Urabe T., Kishimoto N. Color removal of reactive procion dyes by clay adsorbents. *Procedia Environmental Sciences*, 17, 270-278, 2013.

[16] Kebir M., Trari M., Maachi R., Nasrallah N., Bellal B., Amrane A. Relevance of a hybrid process coupling adsorption and visible light photocatalysis involving a new hetero-system CuCo₂O₄/TiO₂ for the removal of hexavalent chromium. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 548-559, 2015.

[17] Errais E. Réactivité de surface d'argiles naturelles: étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 2011.

- [18] Elhadj M., Samira A., Mohamed T., Djawad F., Asma A., Djamel N. Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption and photocatalysis: equilibrium, isotherms, kinetics, and thermodynamic studies. *Separation Science and Technology*, 55, 867-885, 2020.
- [19] Gürses A., Doğar Ç., Yalçın M., Açıkyıldız M., Bayrak R., Karaca S. The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *Journal of Hazardous Materials*, 131, 217-228, 2006.
- [20] Dawood S., Sen T.K. 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*, 46, 1933-1946, 2012.
- [21] Dotto G.L., Pinto L.A.A. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: stirring rate effect in kinetics and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 187, 164-170, 2011.
- [22] Mall I.D., Srivastava V.C., Agarwal N.K. Removal of orange G and methyl violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash: kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Dyes and Pigments*, 69, 210-223, 2006.
- [23] Mekonnen E., Yitbarek M., Soreta T.R. Kinetic and Thermodynamic Studies of the Adsorption of Cr(VI) onto Some Selected Local Adsorbents. *South African Journal of Chemistry*, 68, 45-52, 2015.
- [24] Gusain D., Bux F., Sharma Y.C. Abatement of chromium by adsorption on nanocrystalline zirconia using response surface methodology. *Journal of Molecular Liquids*, 197, 131-141, 2014.
- [25] Altaee A., et al. Élimination des métaux lourds par osmose inverse. *Desalination*, 315, 2-8, 2013.
- [26] Babel S., et al. Adsorbants à faible coût pour l'élimination des métaux lourds des eaux contaminées : revue. *Journal of Hazardous Materials*, 97, 219-243, 2003.
- [27] Ho Y.S., et al. Cinétique de sorption des ions métalliques divalents sur la tourbe de Sphagnum. *Water Research*, 34, 735-742, 2000.
- [28] Amigo J.M., et al. Adsorption des métaux lourds sur kaolin : influence du traitement par calcination sur les propriétés d'adsorption. *Applied Clay Science*, 9, 139-148, 1994.
- [29] Sakr M., et al. Adsorption des métaux lourds à partir de solutions aqueuses en utilisant du kaolinite activé : études cinétiques et d'équilibre. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 1629-1639, 2015.
- [30] El-Latif M.M.A., et al. Équilibre, cinétique et thermodynamique de l'adsorption du

- Pb(II) sur kaolinite activée et non activée. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 1064-1074, 2013.
- [31] Ming L., et al. Adsorption des ions métalliques lourds par des hydroxydes double couche et mécanisme. *Chemical Engineering Journal*, 146, 233-238, 2009.
- [32] M'Rabet S., et al. Élimination des métaux lourds par adsorption sur charbon actif et kaolin modifié. *Journal of Hazardous Materials*, 203-204, 141-150, 2012.
- [33] Serpaud B., et al. Adsorption des métaux lourds sur minéraux argileux : influence du pH et de la composition minérale. *Environmental Technology*, 15, 1197-1205, 1994.
- [34] Laxen P., et al. Effet du pH sur l'adsorption des métaux lourds sur les minéraux argileux. *Water Research*, 19, 1259-1266, 1985.
- [35] Du E., et al. Complexation de surface des métaux lourds sur kaolinite à différents niveaux de pH. *Journal of Environmental Management*, 92, 2184-2192, 2011.
- [36] Tang Q., et al. Études thermodynamiques et cinétiques de l'adsorption du Pb(II) sur kaolinite modifiée. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 1240-1247, 2009.
- [37] Zhao L., et al. Études thermodynamiques et cinétiques de l'adsorption du Pb(II) sur kaolinite modifiée. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 104880, 2021.
- [38] Zhang X., et al. Adsorption des ions Pb(II) à partir de solutions aqueuses sur kaolinite modifiée : équilibre, cinétique et thermodynamique. *Journal of Environmental Management*, 270, 110898, 2020.
- [39] Zhang W., et al. Adsorption du Pb(II) à partir de solutions aqueuses sur kaolinite modifiée : équilibre, cinétique et thermodynamique. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 18346-18359, 2021.
- [40] Wu Q., et al. Modélisation thermodynamique et cinétique de l'adsorption du Pb(II) sur kaolinite modifiée. *Journal of Hazardous Materials*, 397, 122747, 2020.
- [41] Joudeh N., et al. Cinétique et thermodynamique de l'adsorption du Pb(II) sur kaolinite fonctionnalisée : comparaison des modèles pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intraparticulaire. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 106666, 2021.
- [42] Ahmed M.J., et al. Cinétique et mécanisme de l'adsorption des ions Pb(II) à partir de solutions aqueuses en utilisant de l'argile fonctionnalisée : pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intraparticulaire. *Journal of Molecular Liquids*, 327, 115303, 2021.
- [43] Bhatnagar A., et al. Adsorption du Pb(II) à partir de solutions aqueuses en utilisant du charbon actif dérivé de déchets agricoles : études cinétiques et thermodynamiques. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 16629-16640, 2021.
- [44] Zhao X., et al. Cinétique d'adsorption des métaux lourds sur biochar modifié : analyse

pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intraparticulaire. *Environmental Technology & Innovation*, 24, 102013, 2021.

[45] Zhang Y., et al. Cinétique d'adsorption des métaux lourds sur biochar fonctionnalisé : comparaison des modèles pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intraparticulaire. *Chemical Engineering Journal*, 464, 142694, 2023.

[46] Wang Q., et al. Analyse cinétique et thermodynamique de l'adsorption du Pb(II) sur argile modifiée : évaluation par pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intraparticulaire. *Journal of Hazardous Materials*, 454, 131420, 2023.

[47] Hu Z., et al. Cinétique et thermodynamique de l'adsorption du Pb(II) sur zéolite fonctionnalisée : perspectives via pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intraparticulaire. *Journal of Environmental Management*, 311, 114871, 2023.

[48] Sun M., et al. Cinétique et mécanisme de l'adsorption du Pb(II) sur silice mésoporeuse modifiée : pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intraparticulaire. *Environmental Science and Pollution Research*, 30, 38476-38488, 2023.

[49] Chen Y., et al. Cinétique et mécanismes d'adsorption des ions Pb(II) sur argile fonctionnalisée : analyse de la diffusion intraparticulaire et du transfert de masse externe. *Environmental Science and Pollution Research*, 29, 29309-29322, 2022.

[50] Liu Z., et al. Cinétique et mécanismes de l'élimination du Pb(II) à partir de solutions aqueuses par biochar : analyse de la diffusion intraparticulaire et du transfert de masse. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 107808, 2022.

[51] Zhang X., et al. Études cinétiques et analyse mécanistique de l'adsorption du Pb(II) sur charbon activé modifié : rôle de la diffusion intraparticulaire et du transfert de masse externe. *Chemical Engineering Journal*, 432, 134408, 2022.

[52] Wang Y., et al. Mécanismes d'adsorption du Pb(II) sur silice mésoporeuse fonctionnalisée : perspectives via diffusion intraparticulaire et transfert de masse externe. *Journal of Hazardous Materials*, 429, 128311, 2022.

[53] Zhang L., et al. Cinétique de l'adsorption du Pb(II) sur argile modifiée : évaluation des effets de diffusion intraparticulaire et de transfert de masse externe. *Environmental Technology & Innovation*, 29, 103945, 2023.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était la caractérisation physico-chimique et la valorisation de deux argiles naturelles et calcinées à 400 °C notées Kca , Kcm , Ckca et Ckcm respectivement dans l'élimination des polluants inorganiques et organiques à partir des solutions aqueuses. Ces matériaux échantillonnés de bassin des Charentes qu'est situé à l'ouest de massif central français, au nord de la région Aquitaine, au NE de Bordeaux. Il nous a permis de tirer des conclusions sur les propriétés physico-chimiques des deux argiles naturelles et sur la nature des interactions qui s'établissent entre un polluant inorganique et un colorant cationique à la surface de ces matériaux, en fonction de plusieurs paramètres expérimentaux. La détermination de la composition minéralogique de ces matériaux par la diffraction des rayons X a montré que Kca et Kcm contiennent une grande quantité de kaolinite (85 % et 80 % respectivement). Les phases mineures observées sont le rutile (2 %), la gibbsite (12,4 %) et les matières organiques (0,4 % et 13,6 %) dans les échantillons Kca et Kcm respectivement. Nous avons remarqué la décomposition de la gibbsite après la calcination à 400 °C pour les deux kaolins CKca et CKcm. La classification de ces matériaux, est dans la catégorie des argiles non gonflantes vue qu'elles sont pauvres en calcite et minéraux carbonatés.

La composition chimique des argiles a montré que les phases principales des échantillons sont principalement composées de silice et d'alumine, représentant respectivement 82,53 % et 76,08 % de la masse totale pour Kca et Kcm. La teneur en Fe₂O₃ est plus élevée dans Kcm (1,13 %) que dans Kca (0,46 %), ce qui donne une couleur rougeâtre à foncée à l'échantillon Kcm, tandis que la couleur de Kca est blanche. La perte au feu (P.A.F.) des deux kaolins est plus élevée que celle des kaolins ordinaires (~12 %), elle est de 20,74 % pour Kcm et de 16 % pour Kca.

Les mesures de la surface spécifique des kaolins a été déterminer par BET ont données des valeurs de 42,003 et 13,988 m² · g⁻¹ pour Kca et Kcm respectivement. Le volume des pores correspondant était d'environ ~0,276 pour Kca et ~0,226 cm³ · g⁻¹ pour Kcm à saturation (p/p₀ = 0,985). Le diamètre moyen des pores, calculé selon la méthode BJH, est de ~10,4 et 11,1 nm pour Kca et Kcm respectivement, indiquant le caractère mésoporeux des argiles. En effet, la surface cumulative des pores déterminée par la méthode BJH est de (47,002 et 16,867 m² · g⁻¹) respectivement pour (Kca et Kcm), ce qui est supérieur à celle déterminée par la méthode BET, indiquant que les argiles contiennent à la fois des mésopores et des micropores.

L'analyse thermique différentielle (ATD) illustre de nombreuses transformations se produisant lors de la calcination de Kca et Kcm. La déshydratation de la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) pour produire une phase d'alumine de transition est responsable du pic endothermique observé dans l'échantillon Kca à environ 295 °C. En revanche, l'échantillon Kcm présente un pic exothermique autour de 350 °C, dû à la décomposition des matières organiques.

Les études menées sur l'adsorption du plomb (Pb^{2+}) et du colorant textile (AzucrylRed) par des argiles naturelles et calcinées à 400°C révèlent des différences notables dans leur efficacité et leur mécanisme d'adsorption.

Les résultats de l'étude sur l'adsorption des ions Pb^{2+} par les kaolins naturels et calcinés à 400 °C montrent que les kaolins naturels sont des adsorbants efficaces pour l'élimination des ions plomb dans une solution aqueuse. Cependant, la calcination de ces kaolins améliore encore leur efficacité, faisant des kaolins calcinés des adsorbants prometteurs pour le traitement des eaux usées. En particulier, l'adsorption du Pb^{2+} sur le kaolin calciné (Kca) est supérieure à celle observée sur le kaolin naturel (Kcm), avec une augmentation de plus de 10 % de la quantité de plomb adsorbée.

Les paramètres expérimentaux, tels que la dose d'adsorbant, le temps de contact, la concentration initiale de Pb^{2+} et la température, ont eu une influence significative sur le processus d'adsorption. La cinétique d'adsorption s'est révélée rapide, avec un équilibre atteint en seulement 10 minutes. La quantité maximale retenue était de 58,30 mg/g pour Kcm et de 63,56 mg/g pour Kca. En état calciné, les quantités maximales retenues étaient de 65,67 mg/g pour CKcm et de 68,46 mg/g pour CKca, à une température de 298 K dans un milieu acide avec un pH de 5,6.

L'analyse des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Freundlich est mieux adapté pour décrire la fixation du plomb sur les kaolins que les modèles de Langmuir ou d'Elovich. De plus, le mécanisme d'adsorption suit le modèle cinétique du pseudo-second ordre, indiquant que le processus d'adsorption par le kaolin modifié est principalement chimique plutôt que physique. Cela suggère que la surface du kaolin présente des caractéristiques homogènes, avec des sites énergétiquement équivalents capables de fixer les ions Pb^{2+} en monocouche.

Les valeurs positives de ΔH° (32,42, 25,11, 53,82 et 22,37 kJ/mol) confirment que le processus d'adsorption du Pb^{2+} sur les kaolins naturels et calcinés (Kca, Kcm, CKca, CKcm) est endothermique. Comparativement, l'adsorption est particulièrement élevée pour CKca par

rapport aux autres kaolins étudiés. Néanmoins, les résultats montrent que les deux types de kaolins (naturel et calciné) offrent de bonnes performances en matière de rétention des ions Pb^{2+} .

L'efficacité de l'adsorption du colorant basique sur les kaolins calcinés à 400 °C a été confirmée. Divers paramètres ont été optimisés pour déterminer les conditions optimales d'adsorption de l'Azucryl Red, notamment la concentration initiale du colorant (de 20 à 80 mg/L), le pH (de 2 à 10), le rapport adsorbant/solution (de 0,5 à 2 g/L) et la température (de 20 à 72 °C). Les meilleures conditions opérationnelles ont été établies comme suit : pH = 6, température = 25 °C, rapport adsorbant/solution = 0,5 g/L, concentration initiale = 80 mg/L et temps de contact = 60 minutes. Après 7 minutes, la sorption ralentit jusqu'à atteindre l'équilibre, avec des capacités d'adsorption de 76,7 mg/g pour CKcm, 75,6 mg/g pour CKca, 73,4 mg/g pour Kca, et 67,9 mg/g pour Kcm.

L'isotherme d'adsorption obtenue correspond le mieux au modèle de Freundlich. Les quantités maximales retenues étaient de 76,66 mg/g pour CKcm et de 75,64 mg/g pour CKca, illustrant l'efficacité du traitement thermique à 400 °C dans l'adsorption du colorant basique AzucrylRed.

L'équation du modèle cinétique du pseudo-second ordre a bien décrit la cinétique d'adsorption, tandis que le modèle de Langmuir a adapté avec succès l'isotherme d'adsorption. Le processus d'adsorption, tant pour le kaolin naturel que pour le kaolin calciné, est dominé par la chimisorption. Les valeurs de ΔG° indiquent que l'adsorption est spontanée, tandis que les valeurs positives de ΔH° et ΔS° révèlent que le processus est endothermique.

Les résultats montrent que l'échantillon CKcm a la plus grande capacité d'adsorption pour l'élimination du colorant, suivi de CKca. Le traitement thermique améliore ainsi les performances d'adsorption en raison de la combustion de la matière organique dans Kcm et de la libération de la gibbsite dans Kca.

Les argiles calcinées à 400°C montrent une meilleure capacité d'adsorption que les argiles naturelles pour les deux types de contaminants : le plomb et le colorant textile. La calcination améliore non seulement la capacité d'adsorption mais aussi l'efficacité générale des argiles. Le mécanisme d'adsorption pour les deux types de contaminants est principalement chimique, avec des caractéristiques homogènes de la surface des argiles qui favorisent la fixation des ions Pb^{2+} et des molécules de colorant en monocouche.

En perspectives, plusieurs axes d'investigation seront à prendre en compte à savoir :

- Meilleure compréhension des mécanismes d'adsorption sur les phyllosilicates et l'optimisation de leur quantité d'utilisation dans des applications environnementales.
- Des études plus détaillées seront menées pour analyser les interactions moléculaires entre les impuretés minéralogiques et les espèces adsorbées à l'aide de simulations de dynamique moléculaire et de calculs DFT, ce qui contribuera à l'amélioration des modèles existants.
- L'influence des paramètres environnementaux, tels que le pH, la température et la force ionique, sera également étudiée afin d'identifier les conditions optimales d'adsorption des polluants organiques et inorganiques.
- Comparaisons entre les performances des phyllosilicates et d'autres matériaux adsorbants, tels que les charbons actifs, les MOFs et les zéolithes, pour identifier les solutions les plus efficaces en matière de dépollution.
- Le couplage de l'adsorption avec d'autres techniques, comme la photocatalyse ou l'intégration dans des membranes composites, fera également l'objet de recherches afin d'améliorer l'efficacité et la régénération des matériaux adsorbants.
- Enfin, l'intégration de méthodes de modélisation avancées, notamment l'apprentissage automatique, permettra de développer des modèles prédictifs capables d'anticiper les capacités d'adsorption en fonction de la composition minéralogique des phyllosilicates. Ces perspectives ouvriront ainsi la voie à des recherches appliquées et fondamentales visant à optimiser l'utilisation des phyllosilicates dans le domaine de la dépollution et des matériaux adsorbants.

Dans cette optique, l'intégration de l'intelligence artificielle (IA) jouera un rôle clé dans l'optimisation des performances des matériaux adsorbants. Des algorithmes d'apprentissage automatique seront développés afin de prédire les capacités d'adsorption en fonction de la composition minéralogique des phyllosilicates et des conditions expérimentales. L'utilisation de réseaux de neurones artificiels et de modèles de régression avancés permettra d'identifier les paramètres les plus influents sur l'efficacité d'adsorption et d'optimiser la sélection des matériaux en fonction des besoins spécifiques de dépollution.

Annexe A : Courbes d'étalonnage du rouge azucryl et des ions de plomb à différents pH

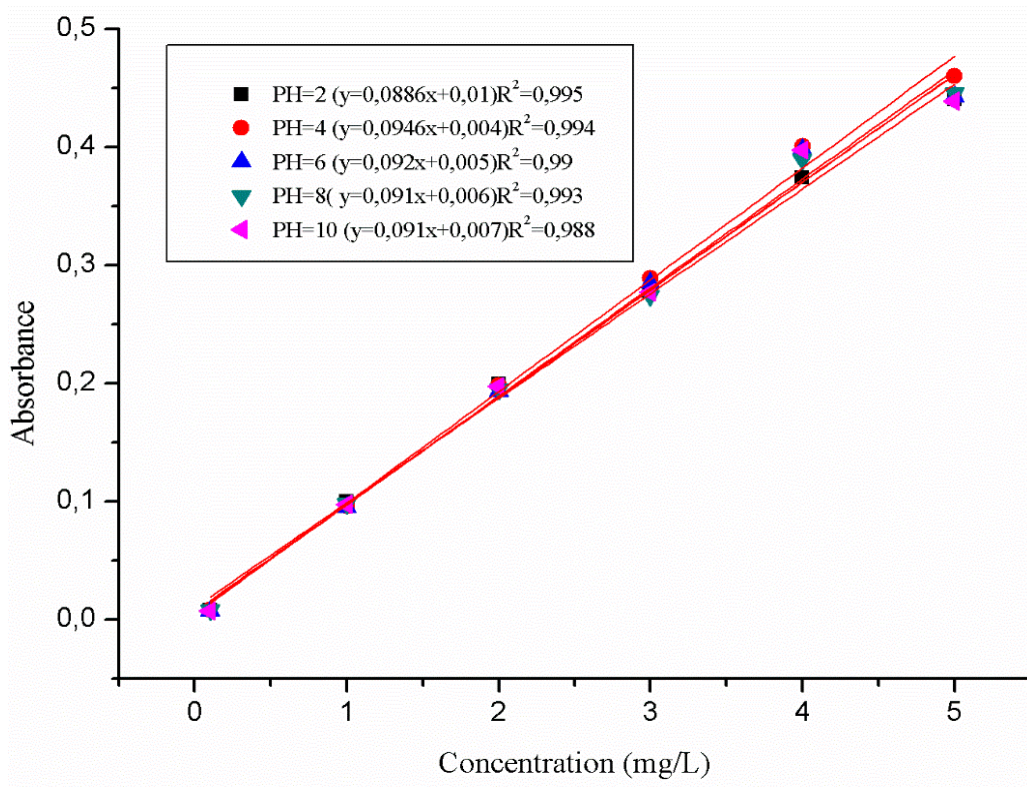


Figure A.1 Courbes d'étalonnage du rouge azucryl à différents pH.

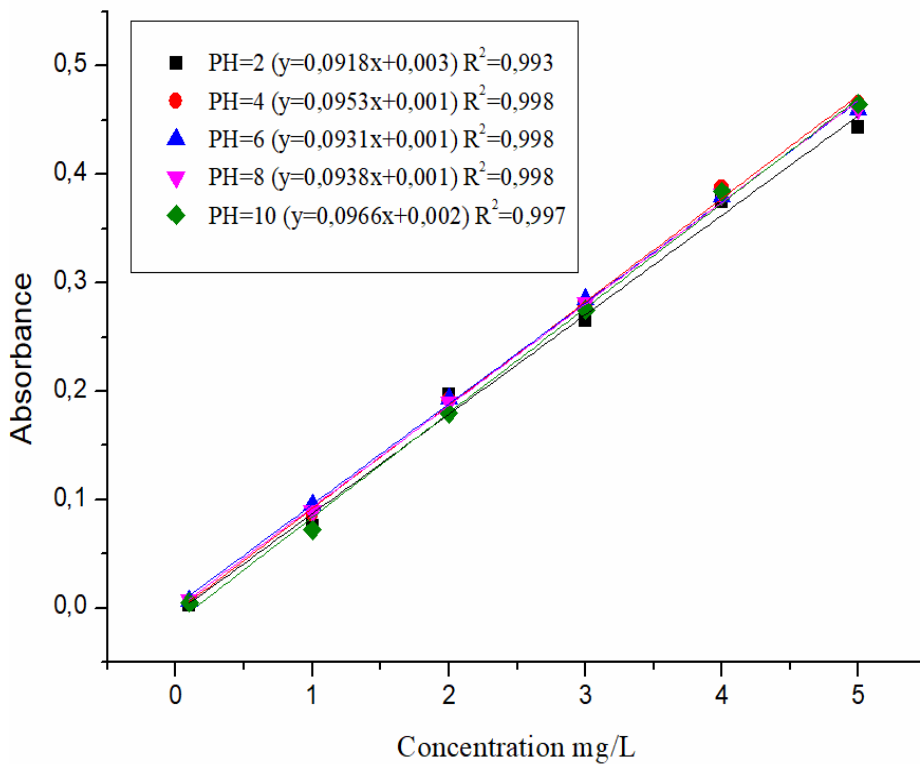


Figure A.2 Courbes d'étalonnage du nitrate de plomb à différents pH.

Résumé

La caractérisation physico-chimique des argiles, notamment des kaolins prélevés dans les Charentes (France), a été effectuée pour identifier les impuretés minérales et évaluer leurs potentiels d'adsorptions. Les techniques utilisées incluent la diffraction des rayons X pour déterminer la composition minéralogique, la fluorescence X pour l'analyse chimique, et la mesure de la surface spécifique par la méthode BET. Les argiles ont été analysées pour leurs propriétés structurales, telles que la surface spécifique et le volume des pores, ainsi que pour leurs caractéristiques thermiques par analyse thermique différentielle (DTA). Ces informations fournissent une base solide pour évaluer leur efficacité dans l'adsorption de polluants.

L'étude de l'adsorption de plomb (Pb^{2+}) par les kaolins naturels et calcinés révèle des différences notables dans l'efficacité de ces matériaux. Les kaolins calcinés à 400 °C montrent une meilleure performance d'adsorption comparée aux kaolins naturels, avec des capacités d'adsorption augmentées de plus de 10 %. Les paramètres expérimentaux, tels que la dose d'adsorbant, le temps de contact, la concentration initiale et la température, influencent significativement le processus. L'adsorption suit un modèle cinétique de pseudo-second ordre, indiquant un mécanisme chimique dominant, avec des caractéristiques homogènes des sites d'adsorption.

L'adsorption du colorant textile rouge azucryl par les kaolins a également été étudiée. Les résultats montrent que les kaolins calcinés offrent une meilleure capacité d'adsorption que les kaolins naturels. Les conditions optimales pour l'adsorption du colorant ont été établies, avec un pH de 6, une température de 25 °C, et une concentration initiale de 80 mg/L. L'efficacité de l'adsorption est supérieure pour les kaolins calcinés, avec des capacités d'adsorption allant jusqu'à 76,7 mg/g pour CKcm. Les résultats confirment que la calcination améliore les performances d'adsorption en éliminant la matière organique et en modifiant la structure des argiles.

Les impuretés présentes dans les kaolins, notamment la matière organique et la gibbsite, influencent leurs performances en adsorption des espèces organiques et inorganiques. La matière organique peut modifier la surface spécifique et l'affinité des kaolins pour certains polluants, tandis que la gibbsite, en raison de sa nature aluminique, peut contribuer à des interactions spécifiques avec les métaux lourds et d'autres contaminants.

Mots clés : argiles, silicate d'aluminium, impuretés minérales caractérisation, Nitrates de Plomb, colorants cationiques, cinétique, isotherme d'adsorption, environnement.

Abstract

Water, essential for human life and economic development, faces growing challenges from industrial and agricultural pollution. Despite the global availability of water remaining constant, increasing population pressure and overwhelmed natural purification systems exacerbate pollution issues. Heavy metals and dyes from various industries pose a serious threat to water quality. This study explores the use of clays as a solution for treating water contaminated with these pollutants, specifically examining natural and calcined kaolins for their adsorption capabilities.

The physicochemical characterization of clays, particularly kaolins sourced from Charente, was conducted to assess their adsorption potential. Techniques employed include X-ray diffraction for mineralogical composition, X-ray fluorescence for chemical analysis, and BET surface area measurement. The clays were analyzed for structural properties, such as surface area and pore volume, as well as thermal characteristics using differential thermal analysis (DTA). These details provide a solid foundation for evaluating their effectiveness in pollutant adsorption.

The study of lead (Pb^{2+}) adsorption by natural and calcined kaolins reveals significant differences in material efficiency. Calcined kaolins at $400^{\circ}C$ exhibit superior adsorption performance compared to natural kaolins, with adsorption capacities increased by over 10%. Experimental parameters such as adsorbent dose, contact time, initial concentration, and temperature significantly influence the process. Adsorption follows a pseudo-second-order kinetic model, indicating a dominant chemical mechanism with homogeneous adsorption site characteristics.

The adsorption of the textile dye Azucal Red by kaolins was also investigated. Results show that calcined kaolins offer better adsorption capacity than natural kaolins. Optimal adsorption conditions were determined to be at a pH of 6, a temperature of $25^{\circ}C$, and an initial concentration of 80 mg/L. Adsorption efficiency is higher for calcined kaolins, with capacities reaching up to 76.7 mg/g for CKcm. Results confirm that calcination enhances adsorption performance by removing organic matter and altering clay structure.

Keywords: clays, aluminum silicate, characterization, environment, pollution, lead nitrates, cationic dyes, kinetics, adsorption isotherm.

المخلص

تم إجراء دراسة لتوصيف الخصائص الفيزيائية والكيميائية للطينات، ولا سيما الكاولينات المأخوذة من منطقة شارنت (فرنسا)، بهدف تحديد الشوائب المعدنية وتقييم قدرتها على الامتزاز. استُخدمت عدة تقنيات تحليلية، منها حيود الأشعة السينية للتحليل الكيميائي، وقياس المساحة السطحية النوعية (XRF) لتحديد التركيب المعدني، وطفرة الأشعة السينية (XRD) كما تم تحليل الطينات من حيث خصائصها البنيوية مثل المساحة السطحية وحجم المسام، إضافةً إلى BET بطريقة وقد وفّرت هذه البيانات أساساً علمياً مبنياً لتقييم كفاءة (DTA) خصائصها الحرارية باستخدام التحليل الحراري التفاضلي على الكاولينات الطبيعية والمكلسة (Pb^{2+}) هذه المواد في امتزاز الملوثات. أظهرت دراسة امتزاز أيونات الرصاص أداءً أفضل في عملية الامتزاز، $^{\circ}C$ اختلافات واضحة في كفاءتها، حيث أظهرت الكاولينات المكلسة عند درجة حرارة 400 مع زيادة في السعة الامتزازية بنسبة تفوق 10% مقارنة بالكاولينات الطبيعية. كما تبين أن العوامل التجريبية مثل كمية المادة الماصة، وزمن التماس، والتركيز الابتدائي، ودرجة الحرارة تؤثر بشكل كبير على العملية. وتبين أن الامتزاز يتبع نموذجاً حركياً من المرتبة الثانية الكاذبة، مما يشير إلى أن الآلية السائدة هي الامتزاز الكيميائي، مع تجانس في مواقع الامتزاز. تمت على الكاولينات، وأظهرت النتائج أن الكاولينات المكلسة (Red Azucryl) كذلك دراسة امتزاز الصبغة النسيجية الحمراء ($pH = 7$) تمتلك قدرة امتزاز أعلى من الكاولينات الطبيعية. وقد تم تحديد الظروف المثلى لعملية الامتزاز عند درجة حموضة (CKcm) وقد بلغت السعة الامتزازية القصوى للكولين المكلس mg/L ، وتركيز ابتدائي $80^{\circ}C$ ، ودرجة حرارة 25)6) وأكدت النتائج أن عملية التكليل تحسن أداء الامتزاز من خلال إزالة المواد العضوية وتعديل البنية mg/g حوالي 76.7 البلورية للطين. تؤثر الشوائب الموجودة في الكولين، خصوصاً المادة العضوية والمعدن الجبسي، على كفاءته في امتزاز الأنواع العضوية وغير العضوية. إذ يمكن للمادة العضوية أن تغير من المساحة السطحية ومن الألفة الكيميائية للكولين تجاه بعض الملوثات، بينما يساهم وجود الجبسي، بطبيعته الغنية بالألمنيوم، في حدوث تفاعلات خاصة مع المعادن الثقيلة وغيرها من الملوثات.

الكلمات المفتاحية: الطينات، سيليكات الألمنيوم، الشوائب المعدنية، التوصيف، نترات الرصاص، الأصباغ الكاثيونية، الحركية، متساويات الامتزاز، البيئة