REPUBLIQUE DU CAMEROUN
Paix – Travail – Patrie
*****
UNIVERSITE DE YAOUNDE I
*****
FACULTE DES SCIENCES
****
DEPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE
*****

REPUBLIC OF CAMEROON
Peace – Work – Fatherland
****
THE UNIVERSITY OF YAOUNDE I
*****
FACULTY OF SCIENCE
****
DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY
****

CENTRE DE RECHERCHE ET FORMATION DOCTORALE EN SCIENCES, TECHNOLOGIES ET GEOSCIENCES

POSTGRADUATE SCHOOL OF SCIENCES, TECHNOLOGIES AND GEOSCIENCES

******

UNITE DE FORMATION ET DE RECHERCHE DOCTORALE EN CHIMIE ET APPLICATIONS

******

RESEARCH AND POSTGRADUATE TRANING UNIT CHEMISTRY AND ITS APPLICATIONS

******

LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE ET ANALYTIQUE APPLIQUÉE

APPLIED PHYSICAL AND ANALYTICAL CHEMISTRY LABORATORY

Caractérisation physico-chimique des matériaux d'altération bruts et élaborés : contribution à l'adsorption du C.I acide orange 52

THÈSE

Présentée et soutenue publiquement le 26 Mai 2025 en vue de l'obtention du Doctorat/ Ph. D en Chimie Inorganique

Par

FUMBA Gaston

Matricule : 07T144

Option : Chimie Physique et Théorique

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE UYI

Devant le jury composé de :

Président : DJOUFAC WOUMFO Emmanuel, Professeur, Université de Yaoundé I

Rapporteurs : KETCHA Joseph MBADCAM, Professeur, Université de Yaoundé I

NDI Julius NSAMI, Maître de Conférences, Université de Yaoundé I

Membres : NFOR Emmanuel NGWANG, Professeur, Université de Buea

NYAMEN Linda Dyorisse, Maître de Conférences, Université de Yaoundé I

KOUOTOU Daouda, Maître de Conférences, Université de Yaoundé I

ANNEE : 2025

RÉPUBLIQUE DU CAMEROUN
Paix – Travail – Patrie
UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I
FACULTÉ DES SCIENCES
BP 812 Yaoundé

REPUBLIC OF CAMEROON
Peace – Work – Fatherland
THE UNIVERSITY OF YAOUNDÉ I
FACULTY OF SCIENCE
P.O. Box 812 Yaoun

DÉPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE
DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY

Attestation de correction du manuscrit de thèse de Doctorat/Ph.D

Nous soussignés, membres du jury de la soutenance de thèse de Doctorat/Ph.D de Monsieur FUMBA Gaston , Matricule **07T144**, soutenance autorisée par la correspondance **N° 09634-2024/UYI/CRFD/STG/24** du 22 novembre 2024 de Monsieur le Recteur de l'Université de Yaoundé I, attestons que les corrections exigées au candidat lors de cette évaluation faite le 26 Mai 2025 ont été réeliement effectuée et que le présent document peut être déposé sous sa forme actuelle.

En foi de quoi la présente attestation est établie et lui délivrée pour servir et valoir ce que de droit.

Yaoundé.....18 JUIN 2025.....

Président du Jury

Pr. DJOUFAC WOUMFO Emmanuel

Examinateurs

Pr. NFOR Emmanuel NGWANG

Pr. NYAMEN Linda Dyorisse

Pr. KOUOTOU Daouda

LISTE DES ENSEIGNANTS

UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I **Faculté des Sciences** Division de la Programmation et du Suivi des Activités Académiques		THE UNIVERSITY OF YAOUNDE I **Faculty of Science** Division of Programming and Follow-up of Academic Affaires
LISTE DES ENSEIGNANTS PERMANENTS		**LIST OF PERMANENT TEACHING STAFF**

ANNÉE ACADEMIQUE 2023/2024
(Par Département et par Grade)
DATE D'ACTUALISATION 04 Juin 2024

ADMINISTRATION

1. **DOYEN :** OWONO OWONO Luc Calvin, *Professeur*
2. **VICE-DOYEN / DPSAA :** NDJIGUI Paul-Désiré, *Professeur*
3. **VICE-DOYEN / DSSE :** NYEGUE Maximilienne Ascension, *Professeur*
4. **VICE-DOYEN / DRC :** NOUNDJEU Pierre, *Maître de Conférences*
5. **Chef Division Administrative et Financière :** NDOYE FOE Florentine Marie Chantal, *Maître de Conférences*
6. **Chef Division des Affaires Académiques, de la Recherche et de la Scolarité DAARS :** AJEAGAH Gideon AGHAINDUM, *Professeur*

1- DÉPARTEMENT DE BIOCHIMIE (BC) (44)

N°	NOMS ET PRÉNOMS	GRADE	OBSERVATIONS
1.	BIGOGA DAIGA Jude	Professeur	En poste
2.	FEKAM BOYOM Fabrice	Professeur	En poste
3.	KANSCI Germain	Professeur	En poste
4.	MBACHAM FON Wilfred	Professeur	En poste
5.	MOUNDIPA FEWOU Paul	Professeur	*Chef de Département*
6.	NGUEFACK Julienne	Professeur	En poste
7.	NJAYOU Frédéric Nico	Professeur	En poste
8.	OBEN Julius ENYONG	Professeur	En poste
9.	ACHU Merci BIH	Maître de Conférences	En poste
10	BEBEE Fadimatou	Maître de Conférences	En poste
11	BEBOY EDJENGUELE Sara N.	Chargée de Cours	En poste
12	FONKOUA Martin	Chargé de Cours	En poste
13	AKINDEH MBUH NJI	Maître de Conférences	En poste
14	ATOGHO Barbara MMA	Maître de Conférences	En poste
15	AZANTSA KINGUE GABIN BORIS	Maître de Conférences	En poste
16	BELINGA née NDOYE FOE F. M. C.	Maître de Conférences	*Chef DAF / FS*

17	DAKOLE DABOY Charles	Maître de Conférences	En poste
18	DONGMO LEKAGNE Joseph Blaise	Maître de Conférences	En poste
19	DJUIDJE NGOUNOUE Marceline	Maître de Conférences	En poste
20	DJUIKWO NKONGA Ruth Viviane	Maître de Conférences	En poste
21	EFFA ONOMO Pierre	Maître de Conférences	*VD/FS/Univ Ebwa*
22	EWANE Cécile Annie	Maître de Conférences	En poste
23	KENGNE NOUEMSI Anne Pascale	Maître de Conférences	En poste
24	KOTUE TAPTUE Charles	Maître de Conférences	En poste
25	LUNGA Paul KEILAH	Maître de Conférences	En poste
26	MANANGA Marlyse Joséphine	Maître de Conférences	En poste
27	MBONG ANGIE M. Mary Anne	Maître de Conférences	En poste
28	MOFOR née TEUGWA Clotilde	Maître de Conférences	*Doyen FS / UDs*
29	NANA Louise épouse WAKAM	Maître de Conférences	En poste
30	NGONDI Judith Laure	Maître de Conférences	En poste
31	Palmer MASUMBE NETONGO	Maître de Conférences	En poste
32	PECHANGOU NSANGOU Sylvain	Maître de Conférences	En poste
33	TCHANA KOUATCHOUA Angèle	Maître de Conférences	En poste

34.	BAKWO BASSOGOG Christian Bernard	Chargé de Cours	En poste
35.	ELLA Fils Armand	Chargé de Cours	En poste
36.	EYENGA Eliane Flore	Chargée de Cours	En poste
37.	FOUPOUAPOUOGNIGNI Yacouba	Chargé de Cours	En poste
38.	KOUOH ELOMBO Ferdinand	Chargé de Cours	En poste
39.	MADIESSE KEMGNE Eugenie Aimée	Chargée de Cours	En poste
40.	MANJIA NJIKAM Jacqueline	Chargée de Cours	En poste
41.	MBOUCHE FANMOE Marceline J.	Chargée de Cours	En poste
42.	OWONA AYISSI Vincent Brice	Chargé de Cours	En poste
43.	WILFRED ANGIE ABIA	Chargé de Cours	En poste
44.	WOGUIA Alice Louise	Chargée de Cours	En poste

2- DÉPARTEMENT DE BIOLOGIE ET PHYSIOLOGIE ANIMALES (BPA) (50)

1.	AJEAGAH Gideon AGHAINDUM	Professeur	*DAARS/FS*
2.	DJIETO LORDON Champlain	Professeur	En poste
3.	DZEUFIET DJOMENI Paul Désiré	Professeur	En poste
4.	ESSOMBA née NTSAMA MBALA	Professeure	*CD et Vice Doyen/FMSB/UYI*
5.	KEKEUNOU Sévilor	Professeur	*Chef de Département*
6.	MEGNEKOU Rosette	Professeure	En poste
7.	NJAMEN Dieudonné	Professeur	En poste
8.	NOLA Moïse	Professeur	En poste
9.	TAN Paul VERNYUY	Professeur	En poste
10.	TCHUEM TCHUENTE Louis Albert	Professeur	*Inspecteur de service / Coord.Progr./MINSANTE*

11.	ZEBAZE TOGOUET Serge Hubert	Professeur	En poste

12.	ALENE Désirée Chantal	Maître de Conférences	*Vice Doyen/ Uté Ebwa*
13.	ATSAMO Albert Donatien	Maître de Conférences	En poste
14.	BILANDA Danielle Claude	Maître de Conférences	En poste
15.	DJIOGUE Séfirin	Maître de Conférences	En poste
16.	GOUNOUE KAMKUMO Raceline épse FOTSING	Maître de Conférences	En poste
17.	JATSA BOUKENG Hermine épse MEGAPTCHE	Maître de Conférences	En Poste
18.	KANDEDA KAVAYE Antoine	Maître de Conférences	En poste
19.	LEKEUFACK FOLEFACK Guy B.	Maître de Conférences	En poste
20.	MAHOB Raymond Joseph	Maître de Conférences	En poste
21.	MBENOUN MASSE Paul Serge	Maître de Conférences	En poste
22.	MOUNGANG Luciane Marlyse	Maître de Conférences	En poste
23.	NOAH EWOTI Olive Vivien	Maître de Conférences	En poste
24.	MONY Ruth épse NTONE	Maître de Conférences	En Poste
25.	MVEYO NDANKEU Yves Patrick	Maître de Conférences	En poste
26.	NGUEGUIM TSOFACK Florence	Maître de Conférences	En poste
27.	NGUEMBOCK	Maître de Conférences	En poste
28.	TADU Zephyrin	Maître de Conférences	En poste
29.	TAMSA ARFAO Antoine	Maître de Conférences	En poste
30.	TOMBI Jeannette	Maître de Conférences	En poste
31.	YEDE	Maître de Conférences	En poste

32.	AMBADA NDZENGUE GEORGIA ELNA	Chargée de Cours	En poste
33.	BASSOCK BAYIHA Etienne Didier	Chargé de Cours	En poste
34.	ETEME ENAMA Serge	Chargé de Cours	En poste
35.	FEUGANG YOUMSSI François	Chargé de Cours	En poste
36.	FOKAM Alvine Christelle Epse KENGNE	Chargée de Cours	En poste
37.	FOSSI TANKOUA Olivia Epse DJEUTCHOUANG SAYANG	Chargée de Cours	En poste
38.	GONWOUO NONO Legrand	Chargé de Cours	En poste
39.	KOGA MANG Dobara	Chargé de Cours	En poste
40.	LEME BANOCK Lucie	Chargée de Cours	En poste
41.	MAPON NSANGOU Indou	Chargé de Cours	En poste
42.	METCHI DONFACK Mireille Flaure EPSE GHOUMO	Chargée de Cours	En poste
43.	NDENGUE Jean De Matha	Chargé de Cours	En poste
44.	NGOUATEU KENFACK Omer Bébé	Chargé de Cours	En poste
45.	NJUA Clarisse YAFI	Chargée de Cours	*Chef Div. Uté Bamenda*
46.	NWANE Philippe Bienvenu	Chargé de Cours	En poste
47.	YOUNOUSSA LAME	Chargé de Cours	En poste
48.	ZEMO GAMO Franklin	Assistant	En poste
49.	KODJOM WANCHE Jacguy Joyce	Assistante	En poste

3- DÉPARTEMENT DE BIOLOGIE ET PHYSIOLOGIE VÉGÉTALES (BPV) (37)

1.	AMBANG Zachée	Professeur	*Chef de Département*
2.	BIYE Elvire Hortense	Professeure	En poste
3.	DJOCGOUE Pierre François	Professeur	En poste
4.	MBOLO Marie	Professeure	En poste
5.	NDONGO BEKOLO	Professeur	En poste
6.	ZAPFACK Louis	Professeur	En poste

7.	ANGONI Hyacinthe	Maître de Conférences	En poste
8.	DJEUANI Astride Carole	Maître de Conférences	En poste
9.	MAHBOU SOMO TOUKAM Gabriel	Maître de Conférences	En poste
10.	MALA Armand William	Maître de Conférences	En poste
11.	MBARGA BINDZI Marie Alain	Maître de Conférences	*DDES/MINESUP*
12.	NGALLE Hermine BILLE	Maître de Conférences	En poste
13.	NGONKEU MAGAPTCHE Eddy L.	Maître de Conférences	*CT / MINRESI*
14.	TONFACK Libert Brice	Maître de Conférences	En poste
15.	TSOATA Esaïe	Maître de Conférences	En poste
16.	ONANA Jean Michel	Maître de Conférences	En poste

17.	DIDA LONTSI Sylvere Landry	Chargé de Cours	En poste
18.	GONMADGE Christelle	Chargé de Cours	En poste
19.	MAFFO MAFFO Nicole Liliane	Chargé de Cours	En poste
20.	MANGA NDJAGA JUDE	Chargé de Cours	En poste
21.	NNANGA MEBENGA Ruth Laure	Chargée de Cours	En poste
22.	NOUKEU KOUAKAM Armelle	Chargée de Cours	En poste
23.	NSOM ZAMBO EPSE PIAL Annie Claude	Chargée de Cours	*En détachement/UNESCO MALI*
24.	GODSWILL NTSOMBOH NTSEFONG	Chargé de Cours	En poste
25.	KABELONG BANAHO Louis-Paul-Roger	Chargé de Cours	En poste
26.	KONO Léon Dieudonné	Chargé de Cours	En poste
27.	LIBALAH Moses BAKONCK	Chargé de Cours	En poste
28.	LIKENG-LI-NGUE Benoit C	Chargé de Cours	En poste
29.	TAEDOUNG Evariste Hermann	Chargé de Cours	En poste
30.	TEMEGNE NONO Carine	Chargée de Cours	En poste
31.	BOLIE Hubert	Assistant	En poste
33.	MACHE NKOUANDEU Pasma	Assistante	En poste
34.	MAFFO FOKOU Adèle	Assistante	En poste
35.	METSEBING Blondo-Pascal	Assistant	En poste

36.	NTONMEN YPNKEU Amandine Flore	Assistante	En poste
37.	ONANA EBODE Clotaire	Assistant	En poste

4- DÉPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE (CI) (28)

1.	GHOGOMU Paul MINGO	Professeur	*Ministre Chargé de Mission PR*
2.	NANSEU NJIKI Charles Péguy	Professeur	En poste
3.	NDIFON Peter TEKE	Professeur	*CT MINRESI*
4.	NGOMO Horace MANGA	Professeur	*Vice Chancelor/UB*
5.	NJIOMOU C. épse DJANGANG	Professeur	En poste
6.	NJOYA Dayirou	Professeur	En poste

7.	ACAYANKA Elie	Maître de Conférences	En poste
8.	EMADAK Alphonse	Maître de Conférences	En poste
9.	KAMGANG YOUBI Georges	Maître de Conférences	En poste
10	KEMMEGNE MBOUGUEM Jean C.	Maître de Conférences	En poste
11	KENNE DEDZO GUSTAVE	Maître de Conférences	En poste
12	MBEY Jean Aimé	Maître de Conférences	En poste
13	NDI Julius NSAMI	Maître de Conférences	*Chef de Département*
14	NEBAH Née NDOSIRI Bridget NDOYE	Maître de Conférences	*Sénatrice/SENAT*
15	NYAMEN Linda Dyorisse	Maître de Conférences	En poste
16	PABOUDAM GBAMBIE AWAWOU	Maître de Conférences	En poste
17	TCHAKOUTE KOUAMO Hervé	Maître de Conférences	En poste
18	BELIBI BELIBI Placide Désiré	Maître de Conférences	*Chef Service/ ENS Bertoua*
19	CHEUMANI YONA Arnaud M.	Maître de Conférences	En poste
20	KOUOTOU DAOUDA	Maître de Conférences	En poste

21.	MAKON Thomas Beauregard	Chargé de Cours	En poste
22.	NCHIMI NONO KATIA	Chargée de Cours	En poste
23.	NJANKWA NJABONG N. Eric	Chargé de Cours	En poste
24.	PATOUOSSA ISSOFA	Chargé de Cours	En poste
25.	SIEWE Jean Mermoz	Chargé de Cours	En Poste
26.	BOYOM TATCHEMO Franck W.	Chargé de Cours	En poste
27.	DANTIO NGUELA Christian Brice	Assistant	En poste
28.	LEKENE NGOUATEU René Blaise	Assistant	En poste

6- DÉPARTEMENT DE CHIMIE ORGANIQUE (CO) (33)			
1.	Alex de Théodore ATCHADE	Professeur	*DEPE/Univ. Bertoua*
2.	DONGO Etienne	Professeur	*Vice-Doyen/FSE/UYI*

3.	NGOUELA Silvère Augustin	Professeur	*Chef de Département UDS*
4.	PEGNYEMB Dieudonné Emmanuel	Professeur	*Recteur UBertoua/ Chef de Département*
5.	MBAZOA née DJAMA Céline	Professeur	En poste
6.	MKOUNGA Pierre	Professeur	En poste
7.	AMBASSA Pantaléon	Maître de Conférences	En poste
8.	EYONG Kenneth OBEN	Maître de Conférences	En poste
9.	FOTSO WABO Ghislain	Maître de Conférences	En poste
10.	KAMTO Eutrophe Le Doux	Maître de Conférences	En poste
11.	KENMOGNE Marguerite	Maître de Conférences	En poste
12.	MVOT AKAK CARINE	Maître de Conférences	En poste
13.	NGOMO Orléans	Maître de <conférences	En poste
14.	NGO MBING Joséphine	Maître de Conférences	*Chef de Cellule MINRESI*
15.	NGONO BIKOBO Dominique Serge	Maître de Conférences	*C.E.A/ MINESUP*
16.	NOTE LOUGBOT Olivier Placide	Maître de Conférences	*Dir ENS/Uté Bertoua*
17.	NOUNGOUE TCHAMO Diderot	Maître de Conférences	En poste
18.	TABOPDA KUATE Turibio	Maître de Conférences	En poste
19.	TAGATSING FOTSING Maurice	Maître de Conférences	En poste
20.	OUAHOUO WACHE Blandine M.	Maître de Conférences	En poste
21.	ZONDEGOUMBA Ernestine	Maître de Conférences	En poste

22.	MESSI Angélique Nicolas	Chargé de Cours	En poste
23.	MUNVERA MFIFEN Aristide	Chargé de Cours	En poste
24.	NGNINTEDO Dominique	Chargé de Cours	En poste
25.	NONO NONO Éric Carly	Chargé de Cours	En poste
26.	OUETE NANTCHOUANG Judith Laure	Chargée de Cours	En poste
27.	SIELINOU TEDJON Valérie	Chargé de Cours	En poste
28.	TCHAMGOUE Joseph	Chargé de Cours	En poste
29.	TSAFFACK Maurice	Chargé de Cours	En poste
30.	TSAMO TONTSA Armelle	Chargée de Cours	En poste
31.	TSEMEUGNE Joseph	Chargé de Cours	En poste

32	NDOGO ETEME Olivier	Assistant	En poste
33	NGUEMDJO CHIMEZE Valery Wilfried	Assistant	En poste

6- DEPARTEMENT DES ENERGIES RENOUVELABLES (ER) (1)			
	BODO Bertrand	Professeur	*Chef de Département*

7- DÉPARTEMENT D'INFORMATIQUE (IN) (22)			
1.	ATSA ETOUNDI Roger	Professeur	*Chef de Division des SI/ MINESUP*

2.	FOUDA NDJODO Marcel Laurent	Professeur	*Inspecteur Général Académique/ MINESUP*
3.	NDOUNDAM René	Maître de Conférences	En poste
4.	ABESSOLO ALO'O Gislain	Maître de Conférences	*Chef de Cellule MINFOPRA*
5.	MELATAGIA YONTA Paulin	Chargé de Cours	En poste
6.	TSOPZE Norbert	Maître de Conférences	En poste

6.	AMINOU HALIDOU	Chargé de Cours	*Chef de Département*
7.	DJAM Xaviera YOUH - KIMBI	Chargée de Cours	En Poste
8.	DOMGA KOMGUEM Rodrigue	Chargé de Cours	En poste
9.	EBELE Serge Alain	Chargé de Cours	En poste
10.	EKODECK Stéphane Gaël Raymond	Chargé de Cours	En poste
11.	HAMZA Adamou	Chargé de Cours	En poste
12.	JIOMEKONG AZANZI Fidel	Chargé de Cours	En poste
13.	KOUOKAM KOUOKAM E. A.	Chargé de Cours	En poste
15.	MESSI NGUELE Thomas	Chargé de Cours	En poste
16.	MONTHE DJIADEU Valery M.	Chargé de Cours	En poste
17.	NZEKON NZEKO'O Armel Jacques	Chargé de Cours	En poste
18.	OLLE OLLE Daniel Claude Georges Delort	Chargé de Cours	*Directeur Adjoint ENSET Ebolowa*
19.	TAPAMO Hyppolite	Chargé de Cours	En poste

20.	BAYEM Jacques Narcisse	Assistant	En poste
21.	MAKEMBE. S. Oswald	Assistant	*Directeur CUTI*
22.	MAXWELL NDOGNKON MANGA	Assistant	En poste
23.	NDOM Francis Rollin	Assistant	En poste
24.	NKONDOCK. MI BAHANACK. N.	Assistant	En poste

8- DÉPARTEMENT DE MATHÉMATIQUES (MA) (34)

1.	AYISSI Raoult Domingo	Professeur	*Chef de Département/D. ENSPY*

2.	KIANPI Maurice	Maître de Conférences	En poste
3.	MBANG Joseph	Maître de Conférences	En poste
4.	MBEHOU Mohamed	Maître de Conférences	*Chef de Division/ENSPY*
5.	MBELE BIDIMA Martin Ledoux	Maître de Conférences	En poste
6.	NOUNDJEU Pierre	Maître de Conférences	*VDRC/FS/UYI*

7.	TAKAM SOH Patrice	Maître de Conférences	En poste
8.	TCHAPNDA NJABO Sophonie B.	Maître de Conférences	*Directeur/AIMS Rwanda*
9.	TCHOUNDJA Edgar Landry	Maître de Conférences	En poste

10	AGHOUKENG JIOFACK Jean Gérard	Chargé de Cours	*Chef Cellule MINEPAT*
11	BOGSO ANTOINE Marie	Chargé de Cours	En poste
12	BITYE MVONDO Esther	Chargé de Cours	En poste
13	CHENDJOU Gilbert	Chargé de Cours	En poste
14	DJIADEU NGAHA Michel	Chargé de Cours	En poste
15	DOUANLA YONTA Herman	Chargé de Cours	En poste
16	KIKI Maxime Armand	Chargé de Cours	En poste
17	KOKOMO AYISSI Eric Brice	Chargé de Cours	En poste (transfert de l'université de Douala)
18	LOUMNGAM KAMGA Victor	Chargé de Cours	En poste
19	MBAKOP Guy Merlin	Chargé de Cours	En poste
20	MBATAKOU Salomon Joseph	Chargé de Cours	En poste
21	MENGUE MENGUE David Joël	Chargé de Cours	*Chef Dpt /ENS Université d'Ebolowa*
22	MBIAKOP Hilaire George	Chargé de Cours	En poste
23	NGUEFACK Bernard	Chargé de Cours	En poste
24	NIMPA PEFOUKEU Romain	Chargée de Cours	En poste
25	OGADOA AMASSAYOGA	Chargée de Cours	En poste
26	POLA DOUNDOU Emmanuel	Chargé de Cours	*En stage*
27	TENKEU JEUFACK Yannick Léa	Chargé de Cours	En poste
28	TCHEUTIA Daniel Duviol	Chargé de Cours	En poste
29	TETSADJIO TCHILEPECK M. Eric.	Chargé de Cours	En poste

30	EBODE ATANGANA Pie Désiré	Assistant	En poste
31	FOKAM Jean Marcel	Assistant	En poste
32	GUIDZAVAI KOUCHERE Albert	Assistant	En poste
33	MAMA ASSANDJE Prosper	Assistant	En poste
34	MANN MANYOMBE Martin Luther	Assistant	En poste
35	MEFENZA NOUNTU Thiery	Assistant	En poste
36	NYOUMBI DLEUNA Christelle	Assistant	En poste

9 - DÉPARTEMENT DE MICROBIOLOGIE (MIB) (24)

1.	ESSIA NGANG Jean Justin	Professeur	*Chef de Département*

2.	KOUITCHEU MABEKU Epse KOUAM Laure Brigitte	Professeure	En poste
3.	NYEGUE Maximilienne Ascension	Professeure	*Vice-Doyen / DSSE*
4.	RIWOM Sara Honorine	Professeure	En poste
5.	SADO KAMDEM Sylvain Leroy	Professeur	En poste

6.	ASSAM ASSAM Jean Paul	Maître de Conférences	En poste
7.	BOUGNOM Blaise Pascal	Maître de Conférences	En poste
8.	MUNE MUNE Martin Alain	Maître de Conférences	En poste
9.	NJIKI BIKOÏ Jacky	Maître de Conférences	En poste
10	TCHIKOUA Roger	Maître de Conférences	*Chef de Service de la Scolarité*

11.	EHETH Jean Samuel	Chargé de Cours	En poste
12.	ESSONO Damien Marie	Chargé de Cours	En poste
13.	EZO'O MENGO Fabrice Télésfor	Chargé de Cours	En poste
14.	LAMYE Glory MOH	Chargé de Cours	En poste
15.	MEYIN A EBONG Solange	Chargée de Cours	En poste
16.	MONI NDEDI Esther Del Florence	Chargée de Cours	En poste
17.	NKOUDOU ZE Nardis	Chargé de Cours	En poste
18.	NKOUE TONG Abraham	Chargé de Cours	En poste
19.	NGOUENAM Romial Joël	Chargé de Cours	En poste
20.	NJAPNDOUNKE Bilkissou	Chargé de Cours	En poste
21.	TAMATCHO KWEYANG Blandine Pulchérie	Chargée de Cours	En poste
22.	SAKE NGANE Carole Stéphanie	Chargée de Cours	En poste
23.	TOBOLBAÏ Richard	Chargé de Cours	En poste

24.	MAYI Marie Paule Audrey	Assistante	En poste

10. DEPARTEMENT DE PHYSIQUE (PHY) (45)

1.	BEN- BOLIE Germain Hubert	Professeur	En poste
2.	BIYA MOTTO Frédéric	Professeur	*DG/HYDRO Mekin*
3.	DJUIDJE KENMOE ép. ALOYEM	Professeur	En poste
4.	EKOBENA FOUDA Henri Paul	Professeur	*Vice-Recteur. Uté Ngaoundéré*
5.	ESSIMBI ZOBO Bernard	Professeur	En poste
6.	EYEBE FOUDA Jean sire	Professeur	En poste
7.	FEWO Serge Ibraïd	Professeur	En poste

8.	HONA Jacques	Professeur	En poste
9.	NANA ENGO Serge Guy	Professeur	En poste
10.	NANA NBENDJO Blaise	Professeur	*Chef de Département/Uni. Bertoua*
11.	NDJAKA Jean Marie Bienvenu	Professeur	*Chef de Département*
12.	NJANDJOCK NOUCK Philippe	Professeur	En poste
13.	SAIDOU	Professeur	*Chef de centre/IRGM/MINRESI*
14.	SIEWE SIEWE Martin	Professeur	En poste
15.	SIMO Elie	Professeur	En poste
16.	TABOD Charles TABOD	Professeur	*Doyen FS/Univ/Bda*
17.	TCHAWOUA Clément	Professeur	En poste
18.	WOAFO Paul	Professeur	En poste
19.	ZEKENG Serge Sylvain	Professeur	En poste
20.	VONDOU Derbetini Appolinaire	Professeur	En poste

21.	ENYEGUE A NYAM épse BELINGA	Maître de Conférences	*Chef de Division de la formation continue et à distance/ENSPY*
22.	FOUEJIO David	Maître de Conférences	*Chef Cell/ MINADER*
23.	MBINACK Clément	Maître de Conférences	En poste
24.	MBONO SAMBA Yves Christian U.	Maître de Conférences	En poste
25.	MELI'I Joelle Larissa	Maître de Conférences	En poste
26.	MVOGO ALAIN	Maître de Conférences	En poste
27.	NDOP Joseph	Maître de Conférences	En poste
28.	WAKATA née BEYA Annie Sylvie	Maître de Conférences	*DAAC/UYII*
29.	WOULACHE Rosalie Laure	Maître de Conférences	*En stage depuis février 2023*
30.	ABDOURAHIMI	Chargé de Cours	En poste
31.	AYISSI EYEBE Guy François Valérie	Chargé de Cours	En poste
32.	CHAMANI Roméo	Chargé de Cours	En poste
33.	DJIOTANG TCHOTCHOU Lucie Angennes	Chargée de Cours	En poste
34.	EDONGUE Hervais	Chargé de Cours	En poste
35.	KAMENI NEMATCHOUA Modeste	Chargé de Cours	En poste
36.	LAMARA Maurice	Chargé de Cours	En poste
37.	NGA ONGODO Dieudonné	Chargé de Cours	En poste

38.	OTTOU ABE Martin Thierry	Chargé de Cours	*Directeur Unité de production des réactifs/IMPM*
39.	TEYOU NGOUPO Ariel	Chargé de Cours	En poste
40.	TOGUEU MOTCHEYO Alain Bertrand	Chargé de Cours	En poste
41.	WANDJI NYAMSI William	Chargé de Cours	En poste
42.	ETEME Armand Sylvin	Assistant	En poste
43.	NGO MOUELLAS épouse LOTHIN	Assistante	En poste
44.	TCHODIMOU Carole	Assistant	En poste
45.	SOUFFO TAGUEU Merimé	Assistant	En poste

11- DÉPARTEMENT DE SCIENCES DE LA TERRE (ST) (34)

1.	BISSO Dieudonné	Professeur	*Chef de Département*
2.	EKOMANE Emile	Professeur	*Chef Div./Uté Ebolowa*
3.	GANNO Sylvestre	Professeur	En poste
4.	NDJIGUI Paul-Désiré	Professeur	*Vice-Doyen /DPSAA*
5.	NGUEUTCHOUA Gabriel	Professeur	*CEA/MINRESI*
6.	NGOS III Simon	Professeur	En poste
7.	NKOUMBOU Charles	Professeur	En poste
8.	ONANA Vincent Laurent	Professeur	*Chef de Département/Uté. Eb.*
9.	YENE ATANGANA Joseph Q.	Professeur	*Chef Div. /MINTP*
10.	TCHOUANKOUE Jean Pierre	Professeur	En poste

11.	Elisé SABABA	Maitre de Conférences	En poste
12.	EYONG John TAKEM	Maître de Conférences	En poste
13.	FUH Calistus Gentry	Maître de Conférences	*Sec. D'Etat/MINMIDT(ai)*
14.	MAMDEM TAMTO Lionelle Estelle, épouse BITOM	Maitre de Conférences	En poste
15.	MBIDA YEM	Maître de Conférences	En poste
16.	MBESSE Cécile Olive	Maitre de Conférences	En poste
17.	METANG Victor	Maître de Conférences	En poste
18.	NGO BIDJECK Louise Marie	Maître de Conférences	En poste
19.	NJILAH Isaac KONFOR	Maître de Conférences	En poste
20.	NTSAMA ATANGANA Jacqueline	Maître de Conférences	En poste
21.	TCHAKOUNTE Jacqueline épse NUMBEM	Maître de Conférences	*Chef. Cell /MINRESI*
22.	TCHAPTCHET TCHATO De P.	Maître de Conférences	En poste
23.	TEMGA Jean Pierre	Maître de Conférences	En poste

24.	ZO'O ZAME Philémon	Maître de Conférences	*DG/ART*

25.	ANABA ONANA Achille Basile	Chargé de Cours	En poste
26.	KOAH NA LEBOGO Serge P.	Chargé de Cours	En poste
27.	NGO BELNOUN Rose Noël	Chargée de Cours	En poste
28.	NGO'O ZE ARNAUD	Chargé de Cours	En poste
29.	NOMO NEGUE Emmanuel	Chargé de Cours	En poste
30.	TEHNA Nathanaël	Chargé de Cours	En poste
31.	TENE DJOUKAM Joëlle Flore, épouse KOUANKAP NONO	Chargée de Cours	En poste
32.	FEUMBA Roger	Chargé de Cours	En poste
33.	MBANGA NYOBE Jules	Chargé de Cours	En poste

Répartition chiffrée des Enseignants de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I

NOMBRE D'ENSEIGNANTS					
DÉPARTEMENT	**Professeurs**	**Maîtres de Conférences**	**Chargés de Cours**	**Assistants**	**Total**
BCH	08 (01)	25 (15)	11 (05)	00 (00)	**44 (21)**
BPA	12 (02)	18 (06)	16 (06)	01 (01)	**47 (15)**
BPV	08 (02)	11 (03)	14 (06)	06 (03)	**39 (14)**
CI	06 (01)	14 (02)	05 (01)	03 (01)	**28 (05)**
CO	06 (01)	14 (05)	11 (03)	02 (00)	**33 (09)**
ER	01 (00)	/	/	/	**01 (0)**
IN	03 (00)	03 (00)	13 (01)	05 (00)	**24 (01)**
MAT	01 (00)	08 (00)	20 (01)	07 (01)	**36 (02)**
MIB	05 (03)	05 (01)	13 (06)	01 (01)	**24 (11)**
PHY	17 (01)	11 (04)	13 (01)	04 (02)	**45 (08)**
ST	10 (00)	14 (05)	09 (02)	00 (00)	**33 (07)**
Total	**67 (11)**	**123 (41)**	**125 (32)**	**29 (09)**	**342 (88)**

Soit un total de **357 (94)** dont :

- Professeurs **67 (11)**
- Maîtres de Conférences **123 (41)**
- Chargés de Cours **125 (32)**
- Assistants **29 (09)**

( ) = Nombre de Femmes **94**

ENSEIGNANTS SOUS CONTRAT DE COLLABORATION

1.	BELL JOSEPH MARTIN	547019U	17/06/1957	Sakbayeme	M	10/11/1986	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	PR
2.	DJOUFAC WOUMFO EMMANUEL	547069Z	09/01/1957	Ngaoundéré	M	04/05/1990	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	PR
3.	ELIMBI ANOINE.	546958X	30/11/1955		M		RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	PR
4.	FOMENA ABRAHAM	546778X	10/11/1958	Batcham	M	01/12/1986	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	PR
5.	GHOGOMU TIH RAPH	547004-K	23/12/1956	BAMBALANG	M	13/10/1982	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	PR
6.	KAMTCHOUING PIERRES	143299X	13/09/1955	Nkongsamba	M	01/10/1988	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	PR
7.	LAMINSI SAMUEL	143149J	301/12/1953		M		RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	PR
8.	NGADJUI TCHALEU BONAVENTURE	546959-G	15/09/1953	FONTSIGA	M	12/08/1982	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	PR
9.	NGO BILONG ANASTASIE épse TIH	546164-I	27/12/1955	MBANGA	F	28/07/2000	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	MC
10.	NKENGFACK EPHRAIM AUGUSTIN	546948-F	17/06/1955	YAOUNDE	M	01/09/1983	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	PR
11.	NDIKONTAR MAURICE KOR	169784G	09/05/1958	Mbaa	M	10/01/1991	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION-EN COURS DE SIGNATURE	PR
12.	NJIOKOU FLOBERT	547321H	11/06/1958	Nkongsamba	M	03/05/1993	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION-EN COURS DE SIGNATURE	PR
13.	BENG NEE NINTCHOM PENLAP VERONIQUE	546643B	07/01/1957	Melong I	F	02/10/1992	RETRAITE-CONTRAT DE COLLABORATION	PR
14.	FOKOU ELIE	546725J	08/06/1957	Fiéla-Bamendjinda	M	01/04/1988	RETRAITE-CONTRAT DE COLLABORATION EN COURS DE FINALISATION	PR
15.	TCHOUANKEU JEAN CLAUDE	547295-E	06/01/1959	Douala	M	01/12/1989	RETRAITE-CONTRAT DE COLLABORATION EN COURS DE FINALISATION	PR
16.	BOYOMO ONANA						CONTRATS TRAITES LORS DU CONSEIL D'UNIVERSITE DU 12 JUILLET 2024	MC
17.	WANDJI JEAN	162242M	09/06/1958	Bangou	M			UYI
18.	YOUMBI EMMANUEL	547332Z	12/02/1959	Bangou	M	Bangou		PR
19.	NGODO MELINGUI JEAN	500475X	05/09/1958	Endoum		20/10/2005		MC
20.	KOFANE TIMOLEON CREPIN							PR
21.	NGAMENI EMMANUEL	547277-C	24/04/1959	Mbanga	M			PR
22.	BITOM DIEUDONNE	547050X	23/11/1958	Ambam	M			PR

DEDICACE

Je dédie ce travail à :

mon père Sa Majesté **MBANDJI Louis**,
ma mère Madame **MBANDJI** née **KIGNO Fany**.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été mené au laboratoire de Chimie Physique et Théorique de l'Université de Yaoundé I. A l'issue de ces années de recherche, je tiens à exprimer ma vive reconnaissance aux nombreuses personnes qui ont participées, de près ou de loin, à l'élaboration de cette thèse. Je profite de cette occasion qui m'est offerte pour exprimer ma profonde gratitude :

Au **Pr NDI Julius NSAMI**, Chef de Département de Chimie Inorganique et par ailleurs directeur de cette thèse, pour l'encadrement, sa disponibilité, ses multiples conseils, ses orientations diverses, les discussions enrichissantes et encourageantes.

Au **Pr KETCHA Joseph MBADCAM**, codirecteur de cette thèse, pour l'opportunité et l'honneur qu'il m'a accordé en m'accueillant au sein de son unité de recherche. Je lui adresse également ma profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il a constamment consacré à mes travaux de thèse et pour le précieux soutien et la confiance qu'il m'a accordée.

Au **Pr ELIMBI Antoine**, pour son apport à la réalisation de l'analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie différentielle à balayage.

Au **Pr FATHIMA Nishad Naveed**, chef de laboratoire du CSIR – Center Leather Research Institute, Chennai, India pour le soutien matériel.

Aux **Pr BELIBI BELIBI Placide Désiré** et **Pr KOUOTOU Daouda** pour leur disponibilité et leurs services divers pour la réalisation de ce travail.

A tous les enseignants du Département de Chimie Inorganique pour leur contribution à ma formation universitaire grâce aux enseignements divers qu'ils m'ont dispensés.

Aux **Docteurs KOUAYEP LAWOU Sylvain** et **MBIADJEU LAWOU Sosthènes** pour leur apport, accompagnement et encouragement multiformes.

Au **Dr ESSOMBA Jean Serge**, pour sa contribution et son soutien inconditionnel, ses encouragements et à la réalisation de certaines caractérisations des matériaux.

A mes collègues du laboratoire, je pense ici aux **Docteurs ABEGA Aimé Victoire**, **LEKENE NGOUATEU Blaise**, **ANKORO Naphtali ODOGU, CHE Randy NANGAH**, **NDONGO KOUNOU Gervais**, **NKWAJU YANOU Rachel**, **DAMMI DIMI Estelle**, **DANTIO NGUELA Christian** et **SONE KOUOH Paul-Michel** qui ont permis par leur débat et encouragement enrichissants à l'aboutissement de ce travail.

A mes aînés de laboratoire, je pense ici aux **Docteurs TAGNE Guy Merlain, ADJIEUFACK Abel, KENTSA Ernest** et monsieur **DINGKA'A Divine** pour leurs échanges et conseils constructifs.

A mes amis et camarades en particulier aux **Docteurs DJOBO YANKOUA Jean Noël**, **KANEMOTO Stanley Olivier**, **KUETE Martial**, **FOTSING NKUIGUE Patrick**, **TSOPBOU NGUEGNI Patrick**, **KAMENI WENDJI Aude**, **KOUNGO SOP Serges**, **NGOUNE Bertrand**, **MBANI OPEPAM Armel**, **KUETE Maurice** et **YANKE MBOKANA Jenna** ; à monsieur **WINTCHEU Hermann** et à mesdames **DJEUMEN ELODIE** et **MAPTUE Nadège** pour leurs encouragements durant ces années de recherche.

A Sa Majesté **YANOU Magelan** pour tous les efforts consentis, allant des conseils, des encouragements et du financement. Papa, puisse ce travail être pour vous le fruit d'une longue attente.

A mon épouse **KIGNOBA PIABO Priscalor** pour tous les sacrifices qu'elle s'est donnée pour moi, puisse ce travail être le fruit de ma reconnaissance.

A mes enfants **KIGNO FUMBA Marie Aude**, **FUMBA Brand Karol** et **MBANDJI FUMBA Kylian Archange**. Puisse ce travail être pour vous une source d'inspiration et un exemple à suivre.

A mon beau-frère, monsieur **INGUIA Grégoire Paulin**, pour ses divers conseils et encouragements.

A mes frères et sœurs, messieurs **NGAGNI Jean Pierre**, **BAMOU Maurice**, **NEINGOUNG Pascal**, **NOUNKE François**, **KITCHAMBIA Pascal**, **ATCHOKETCHA Roger**, **MBAKOP Gilbert** et à mesdames **MBADCAM Régine**, **TOMI Odette Médéro**, **MFONDJAH Yvonne Mélawo**, **TOTCHA Colette**, **MBIMI Évelyne**, **TCHOUWA Marcelline, ONANENA Joséphine** et **NDJIMOU Judith Pélagie** pour m'avoir soutenu chacune à sa manière tout le long de mon parcours académique et pour avoir cru en moi. Puisse ce travail être pour vous le fruit d'une longue attente.

Aux messieurs **KENMOGNE Zacharie**, **KAKEU Désiré, TCHOMBOU Raoul** et **TAKA Paul Olivier ;** aux dames **ASTANA Martine** et **LEUTEU Christelle** pour leurs encouragements, soutien et apport multiformes pour l'accomplissement de ce travail.

A tous mes cadets de laboratoire, pour leur soutien multiforme et leurs encouragements, puisse ce travail vous servir d'exemple de persévérance.

A tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à l'élaboration et à l'accomplissement de ce travail et dont les noms n'ont pas été mentionnés.

SOMMAIRE

LISTE DES ENSEIGNANTS.....i
DEDICACE xiv
REMERCIEMENTS xv
ABREVIATIONS xx
LISTE DES TABLEAUX xxi
LISTE DES FIGURES xxii
RESUME xxv
ABSTRACT.....xxvi
INTRODUCTION GENERALE.....1
CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE 5
I-1. Matériaux d'altération.....6
I-1-1. Structure des matériaux d'altération 7
I-1-2. Forme des cristaux 9
I-1-3. Origine des matériaux d'altération.....9
I-1-4. Classification des minéraux argileux 11
I-1-5. Propriétés des minéraux argileux.....22
I-2. Différentes méthodes de stabilisation des sols ou matériaux argileux 28
I-2-1. Propriétés physico-chimiques du calcium d'hydroxyde 29
I-2-2. Applications du calcium hydroxyde.....32
I-2-3. Comportement des matériaux d'altération en milieu riche en calcium.....32
I-3. Colorants 33
I-3-1. Généralités sur les colorants 33
I-3-2. Classification des colorants 34
I-3-3. Toxicité des colorants synthétiques 39
I-3-4. Pollution par les colorants et procédés de traitement.....40
I-3-5. Principaux avantages et inconvénients des procédés physico-chimiques 44
I-3-6. Elimination des colorants par les matériaux argileux 44
I-4. Phénomène d'adsorption.....46
I-4-1. Généralités sur l'adsorption.....46
I-4-2. Types d'adsorption.....47
I-4-3. Facteurs influençant le processus d'adsorption 49
I-5. Les adsorbants : structure poreuse.....51

I-5-1. Micropores, mésopores et macropores.....51
I-5-2. Les différents processus de transport dans les adsorbants.....52
I-5-3. Transfert de masse externe : diffusion externe.....53
I-5-4. Transfert de masse interne dans les pores : diffusion interne.....53
I-5-5. Diffusion de surface.....55
I-6. Classification des isothermes d'adsorption liquide – solide.....56
I-7. Isothermes d'adsorption du colorant Acide Orange 52 par les matériaux argileux.....57
I-7-1. Isotherme de Freundlich.....58
I-7-2. Isotherme de Langmuir.....59
I-7-3. Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D.R).....61
I-7-4. Isotherme de Harkins-Jura.....61
I-7-5. Isotherme de Hasley.....62
I-7-6. Isotherme de Tempkin.....62
I-8. Cinétiques d'adsorption du colorant Acide Orange 52 par la Kao, la Na-MMT et les formulations F13 et F23.....62
I-8-1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....63
I-8-2. Modèle cinétique du pseudo second ordre.....63
I-8-3. Modèle de diffusion intra-particulaire.....64
I-8-4. Modèle d'Elovich.....64
I-9. Etude thermodynamique de l'adsorption.....64
I-10. Critères d'évaluation de la fiabilité des résultats obtenus : fonctions d'erreur.....65
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES.....67
II-1. Méthodes expérimentales.....68
II-1-1. Préparation des différents échantillons.....68
II-2. Comportement des argiles en solution.....71
II-2-1. Préparation de la solution de chaux saturée.....71
II-2-2. Élaboration des différentes formulations matériau d'altération – chaux hydratée à proportions variées des constituants.....71
II-3. Techniques de caractérisation des différents échantillons.....73
II-3-1. Caractérisation minéralogique.....73
II-3-2. Analyse du comportement thermique : Analyse thermogravimétrique (TG) et analyse thermique par calorimétrie à balayage différentiel (DSC).....76
II-3-3. Caractérisation microstructurale.....77
II-4. Méthodes d'analyse du polluant.....79

II-5. Détermination du point de charge nulle (pH_{PCN}).....80
II-6. Réactifs utilisés.....80
II-7. Préparation des solutions 80
II-8. Protocole d'adsorption du colorant Acide Orange 52 sur les matériaux argileux.....82
II-8-1. Adsorption du colorant Acide Orange 52 82
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION.....84
Introduction.....85
III-1. Caractérisation des échantillons.....85
III-1-1. Mesure du pH.....85
III-1-2. Le taux d'humidité.....87
III-1-3. Détermination du pH du point de charge nulle des matériaux bruts et élaborés.....88
III-1-4. Diffraction des rayons X des différents échantillons.....89
III-1-5. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) 93
III-1-6. Analyse du comportement thermique : Analyse thermogravimétrique (TG) et analyse thermique par calorimétrie à balayage différentiel (DSC) 99
III-1-7. Microscopie électronique à balayage (MEB).....103
III-1-8. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX).....105
III-1-9. Surface spécifique.....108
III-1-10. Capacité d'échange cationique (CEC) des matériaux argileux bruts 109
III-2. Applications des matériaux argileux à l'adsorption d'un colorant acide azoïque modèle : Acide Orange 52 110
III-2-1. Choix de deux meilleurs adsorbants parmi les différentes formulations élaborées.....110
III-2-2. Cinétique d'adsorption d'Acide Orange 52 par Kao, Na-MMT, F13 et F23..111
III-3. Paramètres thermodynamiques d'adsorption d'AO52 par Kao, Na-MMT, F13 et F23.....118
III-4. Modélisation des résultats de l'adsorption.....125
III-4-1. Modélisation de l'isotherme d'adsorption 125
III-4-2. Modélisation de la cinétique d'adsorption d'Acide Orange 52 par les matériaux argileux.....131
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 135
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....138
ANNEXES.....155

ABREVIATIONS

AIPEA	:	Association Internationale pour l'Étude des Argiles
AO52	:	Acide Orange 52
ARE	:	Erreur relative moyenne (*Average Relative Error)*
ASTM	:	*American Standard for Testing Materials*
ATG	:	Analyse thermogravimétrique
BET	:	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	:	Barrett-Joyner-Halenda
CEC	:	Capacité d'échange cationique (meq/100g)
DEPA	:	Agence de Protection Environnementale Danoise (*Danish Environmental Protection Agency)*
DRX	:	Diffraction des rayons X
DSC	:	Calorimétrie à balayage différentiel
EABS	:	Somme d'erreur absolue (*Sum of Absolute Error)*
EDX	:	Spectrométrie de dispersion d'énergie
EPA	:	Agence de protection de l'environnement *(Environmental Protection Agency)*
F_1, F_2, F_3, F_4 et F_5	:	Formulations matériaux d'altération-chaux hydratée traitées à 110°C
F_{13}, F_{23}, F_{33}, F_{43} et F_{53}	:	Formulations matériaux d'altération-chaux hydratée traitées à 300°C
FTIR	:	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier
HYBRID	:	Fonction d'erreur fractionnelle hybride *(Hybrid Fractional Error Function)*
IARC	:	Agence Internationale de la Recherche sur le Cancer (*International Agency for research on cancer)*
Kao	:	Kaolin d'Ourlago
K_d	:	Coefficient de distribution ($L.g^{-1}$)
MEB	:	Microscopie électronique à balayage
MMT	:	Montmorillonite
MPSD	:	Ecart-type en pourcentage de Marquardt (*Marquardt's Percent Standard Deviation)*
Na-MMT	:	Montmorillonite sodique
PCN	:	Point de charge nulle

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I : Classification des phyllosilicates selon la charge z du feuillet 12
Tableau II : Caractéristiques des différentes familles d'argiles 27
Tableau III : Additifs utilisés au cours de la stabilisation des sols ou des matériaux argileux. 29
Tableau IV : Solubilité de calcium hydroxyde 31
Tableau V : Caractéristiques physico-chimiques de calcium hydroxyde 31
Tableau VI : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante 34
Tableau VII : Exemples de structures des colorants de la classification chimique 36
Tableau VIII : Exemples de structures des colorants de la classification tinctoriale. 38
Tableau IX : Estimation des degrés de fixation des différentes classes de colorants aux fibres de textile 40
Tableau X : Avantages et inconvénients des différentes méthodes physico-chimiques 44
Tableau XI : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique 49
Tableau XII : Répartition des pores d'un adsorbant 52
Tableau XIII : Principaux modèles d'équilibre monosolutés à deux paramètres 60
Tableau XIV : Formulations à proportions variées des différents constituants 72
Tableau XV : Origine et pureté des différents utilisés 80
Tableau XVI : Valeurs des taux d'humidité des différents matériaux argileux 87
Tableau XVII : Principales bandes IR (cm^{-1}) des matériaux argileux 98
Tableau XVIII : Pertes de masse des matériaux argileux à différents intervalles de température 103
Tableau XIX : Composition atomique (% At) dans les matériaux argileux 107
Tableau XX : Caractéristiques de la porosité des matériaux argileux 109
Tableau XXI : Pourcentages d'adsorption d'AO52 sur les deux formulations F13 et F23 retenues 111
Tableau XXII : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption d'AO52 par Kao, Na-MMT, F13 et F23 119
Tableau XXIII : Autres valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption des colorants anioniques par les argiles naturelles récapitulés d'après la littérature 121
Tableau XXIV : Récapitulatif des paramètres de différentes isothermes d'adsorption à ~ 25°C et Co = 10 (mg/L) 129
Tableau XXV : Récapitulatif des paramètres des modèles cinétiques du pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, Elovich et diffusion intra-particulaire à une température ~ 25°C 133

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Agencement des feuillets tétraédriques et octaédriques 8
Figure 2 : Structure d'une plaquette de kaolinite 9
Figure 3 : Evolution de l'altération météorique selon le climat 10
Figure 4 : Structure de la kaolinite 14
Figure 5 : Structure cristalline de l'illite 15
Figure 6 : Structure cristalline du chlorite 16
Figure 7 : Représentation d'une vermiculite 17
Figure 8 : Structure cristalline d'une smectite 18
Figure 9 : Représentation de la surface interne et externe d'une smectite 18
Figure 10 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite 19
Figure 11 : Structure multi-échelle de la montmorillonite 20
Figure 12 : Organisation de la montmorillonite dispersée dans l'eau 20
Figure 13 : Représentation d'un empilement de feuillets 21
Figure 14 : Différents types d'empilement des feuillets des phyllosilicates 22
Figure 15 : Hydratation et gonflement théorique de l'espace interfoliaire d'une montmorillonite idéale, de formule structurale $(Si_{7,75}Al_{0,25})$ $(Al_{3,5}Mg_{0,5})$ O_{20} $(OH)_{40.75}$ avec six ions compensateurs (⬭: Cs^+ ou ⬬ : Na^+) et N molécules d'eau à 298 K et sous 1 bar 24
Figure 16 : Surface interne-externe d'un adsorbant 26
Figure 17 : Structure cristalline et cycle du calcium d'hydroxyde ou porlandite 30
Figure 18 : Mécanisme d'adsorption de Ca^{2+} sur la surface basale siliceuse des argiles 33
Figure 19 : Structure de l'azobenzène 34
Figure 20 : Phénomènes d'interface entre adsorbant – adsorbat 47
Figure 21 : Schéma de l'adsorption physique 47
Figure 22 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux 52
Figure 23 : Classification des isothermes d'adsorption liquide – solide 56
Figure 24 : Représentation d'une adsorption monocouche 59
Figure 25 : Purification des matériaux d'altération 70
Figure 26 : Homoionisation de la montmorillonite de Touksou 71
Figure 27 : Photos des échantillons F13 (a) et F23 (b) 73
Figure 28 : Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X 74
Figure 29 : Schéma du principe de fonctionnement de la spectroscopie infrarouge 75

Figure 30 : Schéma du principe d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X « EDX »..... 78
Figure 31 : Schéma du principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-visible 79
Figure 32 : Courbe d'étalonnage du colorant Acide Orange 52 81
Figure 33 : Variation du pH au cours du temps d'agitation d'une suspension d'argile de 10 $g.L^{-1}$ 86
Figure 34 : Variation du pH en fonction du rapport solide-liquide..... 87
Figure 35 : pH du point de charge nulle des différents échantillons..... 88
Figure 36 : Diffractogramme des rayons X du Kaolin d'Ourlago 90
Figure 37 : Diffractogramme des rayons X de la montmorillonite calcique 91
Figure 38 : Diffractogramme des rayons X de la formulation F13..... 92
Figure 39 : Diffractogramme des rayons X de la formulation F23..... 93
Figure 40 : Spectres FTIR du Kao (a) ; Na-MMT (b) ; F13 (c) et F23 (d) de 400 – 4000 cm^{-1} 97
Figure 41 : Thermogrammes TG-DSC à 800°C du : Kao (a) ; Na-MMT (b) ; F13 (c) et F23(d) 102
Figure 42 : Micrographes des matériaux argileux avant adsorption du colorant par Kao (a) ; Na-MMT (b) ; F13 (c) et F23 (d)..... 104
Figure 43 : Micrographes des matériaux argileux après adsorption du colorant par Kao (a) ; Na-MMT (b) ; F13 (c) et F23 (d)..... 105
Figure 44 : Spectres EDX de : Kao (a) ; Na-MMT (b) ; F13 (c) et F23 (d) 107
Figure 45 : Essais d'adsorption d'AO52 à pH = 2 et pH = 8 sur les matériaux traités à 110°C 110
Figure 46 : Essais d'adsorption d'AO52 à pH = 2 et pH = 8 sur les matériaux traités à 300°C 111
Figure 47 : Influence du temps d'agitation sur l'adsorption d'AO52 par les adsorbants (pH = 2, R = 5g/L, Co = 10 mg/L, T = 25°C, Vitesse d'agitation = 250 trs/min, τ = 80 µm)..... 112
Figure 48 : Influence du pH sur l'adsorption de AO52 sur Kao, Na-MMT, F13 et F23 114
Figure 49 : Influence de la dose des adsorbants sur l'adsorption d'AO52..... 115
Figure 50 : Influence de la concentration initiale sur l'adsorption d'AO52 par Kao, Na-MMT, F13 et F23 116
Figure 51 : Influence de la température sur les équilibres d'adsorption d'AO52 sur Kao, Na-MMT, F13 et F23 117

Figure 52 : Régénération de F13 et F23 en solution de colorant AO52 à pH=2 ; V=100 mL ; m_{ads}=0,2 g ; Co=10 mg/L ; t=2h ; lavage (100 mL HCl_{aq} 0,5 M suivi de 100 mL d'eau distillée (1h/1h)) ; T=298K 118
Figure 53 : Variation de ln K_d en fonction de 1/T des différents matériaux argileux 119
Figure 54(a) : Représentation schématique des interactions dans le système kaolinite d'Ourlago - colorant Acide Orange 52 122
Figure 54(b) : Représentation schématique des interactions dans le système montmorillonite sodique - colorant AO52 122
Figure 54(c) : Représentation schématique des interactions dans le système formulations F13 et F23 - colorant AO52 123
Figure 54(d) : Liaisons probables dans la porosité ouverte chez F13 et F23 124
Figure 55 : Isothermes d'adsorption d'AO52 par Kao, Na-MMT, F13 et F23 à l'équilibre .. 125
Figure 56 : Tracé des transformées linéaires de l'isotherme de Langmuir de l'adsorption d'AO52 sur les matériaux argileux 126
Figure 57 : Tracé des transformées linéaires de l'isotherme de Freundlich de l'adsorption d'AO52 sur les matériaux argileux 126
Figure 58 : Tracé des transformées linéaires de l'isotherme de Dubinin-Raduskevich de l'adsorption d'AO52 sur les matériaux argileux 127
Figure 59 : Transformées linéaires de l'isotherme de Tempkin de l'adsorption d'AO52 sur les matériaux argileux 127
Figure 60 : Tracé de la transformée linéaire de l'isotherme de Hasley de l'adsorption d'AO52 sur les matériaux argileux 128
Figure 61 : Tracé des transformées linéaires d'isotherme de Harkins-Jura de l'adsorption d'AO52 sur les matériaux argileux 128
Figure 62 : Tracé de (log $(qe - qt)$ = f(t)) pour l'adsorption d'AO52 par les matériaux argileux à 298K 131
Figure 63 : Tracé de $\frac{t}{q_t}$ = f(t) pour l'adsorption d'AO52 par les matériaux argileux à 298K 131
Figure 64 : Tracé de qt = f(lnt) pour l'adsorption d'AO52 par les matériaux argileux à 298K 132
Figure 65 : Tracé de $q_t = f(t^{1/2})$ pour l'adsorption d'AO52 par les matériaux argileux à 298K 132

RESUME

Dans ce travail, quatre matériaux adsorbants : kaolin d'Ourlago (Kao), montmorillonite de Touksou (Na-MMT), et deux formulations F13 et F23 ont été préparés et caractérisés par IRFT, ATG/DSC, DRX, BET, MEB/EDX et pH_{PCN}, puis utilisés pour l'élimination des molécules d'Acide Orange 52 en solution aqueuse. Les échantillons des matériaux d'altération bruts ont été collectés dans les localités d'Ourlago et Touksou situées dans la région de l'Extrême-Nord Cameroun. Les formulations F13 et F23 ont été préparées par variation des rapports massiques de Kao, Na-MMT et de chaux hydratée chauffées à 300°C pendant 90 minutes. La méthode dite Norme Américaine pour les Tests des Matériaux a montré que les capacités d'échange cationiques (CEC) de Kao et Na-MMT étaient de 11,2 meq/100g et 95,8 meq/100g respectivement. Ces derniers ont été modifiés avec la chaux hydratée dans le but d'améliorer leur stabilité et par conséquent leur surface spécifique. L'analyse BET a montré que F13 et F23 issus de cette stabilisation chimique couplée au traitement thermique a montré qu'ils avaient des surfaces spécifiques de 133,0071 m^2/g et 132,3481 m^2/g respectivement. La réussite de cette opération a été mise en évidence par la formation de la bande d'absorption d'élongation et des raies de diffraction de calcium oxyde. De plus, après stabilisation, on remarque une augmentation du volume des pores des matériaux élaborés F13 et F23 comparée à celle de Kao et Na-MMT, des pertes de masse totale faibles de F13 (11,26 %) et F23 (11,38 %), des modifications structurales, morphologiques des surfaces et texturales. La DRX a révélé que la kaolinite est la phase cristalline prépondérante dans le kaolin d'Ourlago, tandis que la montmorillonite quant-à-elle est celle dominante dans le matériau de Touksou. La kaolinite et la montmorillonite contenues dans ces matériaux d'altération bruts sont associées à l'illite, la maghemite, la dolomite, la calcite et la muscovite. L'efficacité de tous les adsorbants à savoir Kao, Na-MMT, F13 et F23 a été testée sur l'élimination des molécules d'Acide Orange 52. Il ressort que le pH d'adsorption maximal était de 2, avec des temps d'équilibre relativement courts à savoir 5 et 10 minutes pour Kao et Na-MMT respectivement. Les matériaux élaborés F13 et F23 par contre adsorbent efficacement les molécules d'Acide Orange 52 indépendamment du pH de la solution. L'étude de la régénération effectuée sur les matériaux élaborés F13 et F23 ont montré qu'ils pouvaient être réutilisés plusieurs fois.

Mots clés : Matériaux d'altération, Formulations, Adsorption, Acide Orange 52

ABSTRACT

In this work, four adsorbent materials : Ourlago kaolin, Touksou montmorillonite and two formulations F13 et F23 were prepared and characterized by FTIR, TGA/DSC, XRD, BET, SEM/EDX and pH_{ZPC}, then used for the removal of Orange Acid 52 molecules in aqueous solution. Samples of raw weathering materials were collected from the Far Northern Region of Cameroon. Formulations F13 and F23 were prepared by varying the mass ratios of Kao, Na-MMT and hydrated lime heated at 300°C for 90 minutes. The so-called American Standard for Testing Materials Method showed that the cation exchange capacities of Kao and Na-MMT were 11.2 meq/100g and 95.8 meq/100g respectively. These were modified with hydrated lime in order to improve their stability and consequently their specific surface area. BET analysis showed that F13 and F23 resulting from this chemical stabilization coupled with the heat treatment showed that they had specific surfaces of 133,0071 m^2/g (F13) and 132,3481 m^2/g respectively. The success of this operation was highlighted by the formation of the elongation absorption band and the calcium oxide diffraction lines. In addition, after stabilization, there is an increase in the pore volume of the materials produced F13 and F23 compared to that of Kao and Na-MMT, low total mass losses of F13 (11,26 %) and F23 (11,38 %), structural, morphological of the surfaces and textural modifications. XRD revealed that the main mineral in Ourlago kaolin is kaolinite and montmorillonite is the basic mineral in the Touksou materials. The minerals contained in these raw weathering materials are associated with illite, maghemite, dolomite, calcite and muscovite. The efficiency of all adsorbents, namely Kao, Na-MMT, F13 and F23 was tested for the removal of Acid Orange 52 molecules. It was found that the maximum adsorption pH was 2, with relatively short equilibrium times, namely 5 and 10 minutes for Kao and Na-MMT respectively. The materials developed, F13 and F23, on the other hand effectively adsorb Orange Acid 52 molecules regardless of the pH of the solution. The regeneration study carried out on F13 and F23 showed that they could be reused several times.

Keywords : Weathering Materials, Formulations, Adsorption, Acid Orange 52

INTRODUCTION GENERALE

La protection de l'environnement est devenue de nos jours, une préoccupation majeure, car elle se trouve au centre des politiques nationales et internationales. Ceci a pour conséquence immédiate, le développement des procédés consistant à l'amélioration des méthodes d'assainissement, tout en se fixant sur la réduction des facteurs sources de pollution. La nécessité de comprendre les mécanismes intervenant dans ces processus a conduit à de nombreux travaux de recherches **(Khalfaoui, 2012)**.

Le Cameroun en général et la région de l'Extrême-Nord en particulier, regorge dans sa quasi-totalité des gisements d'argiles. De nos jours, les applications des matériaux d'altération qui sont pour la plupart des phyllosilicates de cette partie du territoire camerounais sont restées presque inconnues ou mal connues car limitées plus à des usages archaïques tels les bâtis relevant des temps antiques, la poterie traditionnelle et un peu dans la construction des infrastructures routières. Malgré l'abondance de cette ressource naturelle, la population de la zone septentrionale est restée confrontée aux difficultés liées à l'accès à l'eau potable. La permanence des rejets urbains et industriels parfois chargés d'éléments chimiques et organiques, souvent très toxiques et mal entreposés, par des fuites dans des réservoirs et à des accidents lors du transport des matières dangereuses atteingnant parfois des grandes concentrations sont la cause de la rareté et de la mauvaise qualité de l'eau. Par conséquent, si aucune mesure efficace n'est prise pour limiter leur action de destruction et si ces substances polluantes continuent à être déversées dans la nature sans traitement préalable, elles peuvent affecter de façon dangereuse la santé publique et l'environnement **(Abdelbaki et Boukli, 2007)**. L'eau, de par son rôle fondamental pour le développement économique de la civilisation humaine, vu son utilisation dans de nombreux secteurs, apparaît donc comme un élément indispensable et incontournable à l'existence. Cette ressource vitale est très connue par sa grande fragilité. D'où la nécessité d'amélioration des moyens efficaces pour sa protection contre la pollution, afin d'éviter les maladies hydriques **(Melake et *al.*, 2003)**.

D'une manière globale, le déversement de certains composés organiques à l'instar des colorants dans l'environnement constitue un énorme problème **(Abéga et *al.*, 2019 ; Rehman et *al.*, 2020)**. La présence de ces types de contaminants dans l'eau est très visible et indésirable même à l'état de traces. De nombreuses études ont montré que l'exposition aux colorants engendre des effets négatifs sur la santé humaine. La croissance exponentielle de la population mondiale et l'avènement de nombreuses industries ont créé d'énormes besoins en eau d'environ 64 milliards de mètres cube chaque année **(Servat, 2012)** dont la qualité et la quantité doivent

être préservées **(Shiqing et *al.*, 2019)**. De nombreuses industries telles que le papier, les produits mous, le cuir, la cosmétique etc, utilisent les colorants pour teinter les produits inhérents et épuisent également une grande quantité d'eau. Par conséquent, elles rejettent de grandes quantités d'eaux usées contenant des colorants (**Ravi et *al.*, 2005)**. Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante de ces composés organiques car représentent plus de la moitié de la production mondiale des matières colorantes, soit approximativement 60-70% pour un total d'environ 10.000 colorants produits accessibles et plus de $7x10^5$ tonnes de teinture générées chaque année **(Tabak et *al.*, 2009 ; Sarwa et *al.*, 2014 ; Elmoubarki et *al.*, 2015 ; Abéga et *al.*, 2019)**. Il a été également estimé qu'approximativement 10-20% des pigments sont rejetés tout au long des différentes opérations de transformation des produits manufacturés entraînant ainsi le rejet d'énormes quantités d'effluents colorés (**Gao et *al.*, 2010**). Les rejets des eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire **(Anliker et *al.*, 1988)**. La couleur est l'un des indices facilement reconnaissables dans les eaux usées car même à de très faibles concentrations, moins de 1 ppm (mg/L) dans l'eau, certains colorants sont visibles et indésirables **(Malik et *al.*, 2007)**. Les colorants sont des substances organiques très dangereuses pour l'homme car ils sont à l'origine des problèmes sanitaires très graves. Comme beaucoup d'autres colorants anioniques, le colorant Acide Orange 52 considéré comme l'un des plus simples modèles des colorants azoïques est responsable des pathologies respiratoires chroniques ou aigues (asthme), du cancer des voies urinaires, du poumon, d'effets nocifs sur les globules rouges et d'effets cutanés allergiques tels que l'eczéma et l'urticaire **(Tsuda et *al.*, 2000 ; Servat, 2012)**. Au regard donc de ce constat déplorant et alarmant, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) en collaboration avec l'Agence de Protection de l'Environnement (APE) ont fixé à 3,1 μg/L, la concentration limite en colorant azoïque dans une eau destinée à la consommation **(EPA, 1998)**. Il est donc nécessaire d'éliminer les couleurs dans l'eau pour éviter la contamination.

Pour éliminer les colorants synthétiques dans les solutions aqueuses, plusieurs techniques telles que physiques, chimiques et biologiques sont généralement utilisées. On peut citer entre autres la filtration membranaire, la floculation, la coagulation, la dissolution microbiologique ou enzymatique, l'autocatalyse innovative et l'adsorption **(Yanfang et *al.*, 2013)**, ont été analysées durant ces dernières années. Globalement, de toutes ces techniques de traitement des eaux usées colorées qui existent, la méthode physique utilisant le mécanisme d'adsorption se présente comme une technologie simple, avantageuse **(Srivastava et *al.*, 2006)**

et performante pour le traitement des eaux usées, ceci est dû à sa simplicité, sa rapidité, son efficience, sa côte de popularité car une conception avancée de celle-ci conduit à la production des effluents traités de très haute qualité, son pouvoir séparateur très élevé à l'équilibre, sa facilité de mise en œuvre et son faible coût d'utilisation pour certains adsorbants **(Duraisamya et *al.*, 2015 ; Ali et *al.*, 2021)**.

De nombreux potentiels adsorbants peu coûteux ont été utilisés par plusieurs chercheurs pour éliminer les colorants récalcitrants à travers les effluents colorés. Les peaux d'orange, de banane, les coques de noix de kola, sciure de bois, les cendres volcaniques, les balles de riz, les plumes, les minéraux argileux peuvent être cités à titre d'exemples **(Kumar *and* Bandyopadhyay, 2006 ; Mittal et *al.*, 2007)**. Parmi eux, les minéraux argileux sont fréquemment utilisés dans l'assainissement de l'environnement, ceci en raison de leurs propriétés structurales et de surface telles que la finesse des particules, le degré de plasticité, la grande surface spécifique **(Vimonses et *al.*, 2009 ; Misael Silas., 2018)**. Par le passé, à un certain degré de pureté, les argiles naturelles ont toujours été utilisées pour purifier de l'eau, mais afin d'améliorer leur capacité d'adsorption, elles ont fait l'objet de plusieurs modifications dans l'optique d'augmenter leur porosité, leur capacité d'échange cationique ainsi que leur surface spécifique. Généralement, pour y parvenir des méthodes physiques et chimiques sont utilisées pour les matériaux argileux.

Intérêt de ce travail

L'enjeu pour la recherche de nos jours étant de développer des matériaux sensibles et respectueux de l'environnement, l'idée de l'élaboration des formulations matériaux d'altération - chaux hydratée est née des cas d'insuffisance des pouvoirs adsorbants observés sur certains matériaux argileux bruts vis-à-vis des colorants anioniques bien qu'étant nombreux au même titre que ceux cationiques. Cet état de chose nous a permis d'accorder une attention particulière à cet aspect de la modification des argiles naturelles reposant essentiellement sur un apport limité des ions Ca^{2+} suivi d'un traitement thermique conduisant à l'obtention des matériaux poreux de grande importance dans l'assainissement de l'environnement, la construction des infrastructures routières et l'industrie cimentaire.

Objectif de ce travail

L'objectif de ce travail est d'élaborer et de caractériser le kaolin d'Ourlago et la montmorillonite de Touksou modifiées à la chaux hydratée pour l'adsorption d'Acide Orange 52 en solution aqueuse.

Objectifs spécifiques

Pour atteindre l'objectif de cette thèse, nous nous proposons de :

Purifier le kaolin d'Ourlago et la montmorillonite calcique de Touksou en utilisant le procédé de Stockes ;

Elaborer les matériaux multifonctionnels à partir du kaolin d'Ourlago et de la montmorillonite de Touksou purifiés par variation des rapports massiques des différents constituants ;

Caractériser les matériaux bruts et modifiés en utilisant les différentes techniques telles que la thermogravimétrique couplée à la calorimétrie différentielle à balayage (ATG/DSC), l'infrarouge à transformée de Fourier (IRFT), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et par dispersion d'énergie des rayons X (EDX), la méthode Brunauer Emmett Teller (BET) et le pH au point de charge nulle (pH_{PCN}).

Evaluer et comparer les capacités d'adsorption des différents matériaux adsorbants bruts et modifiés ;

Décrire les mécanismes de rétention sur les matériaux et faire une étude de réutilisation.

Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique sur l'étude des propriétés des matériaux argileux, la présentation détaillée des généralités sur les colorants synthétiques ainsi que leur toxicité, des généralités sur le phénomène d'adsorption.

Les matériels et méthodes expérimentales portant essentiellement sur la purification des matériaux argileux, les différentes techniques de caractérisation physico-chimique, d'analyse chimique, ainsi que les modifications du kaolin d'Ourlago et la montmorillonite de Touksou suivies par les protocoles expérimentaux utilisés lors de l'adsorption du colorant AO52 ont fait l'objet du deuxième chapitre.

Le troisième chapitre est consacré à la partie résultats et discussion essentiellement basée sur la présentation des résultats de caractérisation des matériaux argileux, des essais de rétention d'un colorant azoïque à caractère acide utilisé dans l'industrie et en laboratoire sur ces différents matériaux argileux (Kao, Na-MMT, F13 et F23) et les critères de validité des résultats après présentation des modèles d'isothermes et cinétiques d'adsorption.

Et enfin, nous terminerons notre étude par une conclusion générale qui résume les différentes étapes en présentant les différents résultats de ce travail.

CHAPITRE I :

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

Dans cette partie consacrée à la revue bibliographique, nous parlons brièvement des matériaux d'altération qui englobent les matériaux de construction (argiles, sables, graviers et agrégats des roches) et les minéraux industriels au sens strict qui sont des matériaux spécifiques (le kaolin, le feldspath, la silice, etc.) utilisés comme matières premières principales ou adjuvants essentiels dans diverses industries, des propriétés des minéraux argileux, des colorants synthétiques ainsi que des propriétés physico-chimiques du calcium d'hydroxyde.

I-1. Matériaux d'altération

D'après **(Dehouck., 2012)**, Altérer une roche, c'est la « rendre autre » c'est-à-dire la modifier dans sa nature, dans sa constitution. Les minéraux issus de l'altération sont classés en quatre grandes familles à savoir : les oxydes et (oxy) hydroxydes, les carbonates, les sulfates et les phyllosilicates.

Les oxydes et (oxy) hydroxydes sont formés par association de cations avec des oxygènes ou des groupes hydroxyles. Les plus répandus sont basés sur le fer tels que la goethite ou l'hématite et d'autres variétés à base d'aluminium, comme la gibbsite ou le diaspore (AlO(OH)).

Les carbonates qui sont formés par l'association d'un ou plusieurs cation(s), le plus souvent bivalent(s), avec un ou plusieurs anion(s) carbonate(s). La calcite et l'aragonite sont les plus abondants. La dolomite, la magnésite, la sidérose ou sidérite ne sont pas en reste.

Les sulfates qui sont formés par l'association d'un ou plusieurs cation(s) avec un ou plusieurs anion(s) sulfate(s). On retrouve ici le gypse, la kiesérite, l'hexahydrite, la jarosite et l'epsomite.

Les phyllosilicates et plus précisément les argiles qui sont parmi les minéraux d'altération les plus abondants et constituent la principale forme de « silicium secondaire ». Souvent très utilisé dans la vie courante, le terme « argile » n'est pas évident à définir car il reflète plusieurs aspects. Il n'existe donc pas de définition universelle ou standard du terme argile puisqu'elle varie en fonction du champ disciplinaire **(Weaver, 1989)** et des propriétés physiques étudiées **(Pialy, 2009)**. Ainsi, l'argile sur le plan scientifique peut être considérée selon plusieurs critères : minéralogique, propriétés physico-chimiques (granulométrie, imperméabilité), origine (nature de la roche, mode de formation). Au sens commun, une argile est une terre grasse composée principalement de silicates d'aluminium hydraté qui sert à la fabrication de briques, de tuiles, de poteries etc. Au sens minéralogique, c'est un minéral de la famille des phyllosilicates c'est-à-dire un minéral en feuillets formés par la juxtaposition de couches de silice et d'hydroxydes. Par contre au sens granulométrique, elle est un ensemble de particules fines ayant un diamètre apparent inférieur ou égal à 2 μm **(Koffi, 2006)**. Les argiles sont les matériaux de la couche

superficielle de l'écorce terrestre faisant partie des plus importants minéraux exploités industriellement **(Bentayeb et *al.*, 1998 ; Murray, 2000)** à cause de leurs propriétés physico-chimiques caractéristiques et leurs différents champs d'applications dans différents secteurs industriels. Dans les temps anciens, ces matériaux étaient employés dans la fabrication des objets domestiques, artistiques et dans la construction **(Chamayou et Legros, 1989)**. De nos jours, son champ d'application s'est élargi considérablement grâce à une étude approfondie de ses propriétés. C'est ainsi que les argiles et les minéraux argileux trouvent leurs applications dans les domaines tels que : céramique, cosmétique, textiles et peintures, énergétique, élimination des déchets nucléaires, construction, assainissement de l'environnement, fertilité des sols, agriculture, ingénierie, médecine, préparation des géopolymères, emballage et stockage des aliments et produits blancs. Les applications classiques les plus importantes sont dans les industries des céramiques, des produits cosmétiques, du papier, des peintures, des plastiques, des produits pharmaceutiques **(Murray, 2000 ; Saikia, 2003 ; Singh, 2022)**. Ces applications s'étendent entre autres :

Dans les industries pétrolières : l'argile est utilisée dans le raffinage des produits pétroliers où elle intervient dans les réactions de craquage **(Brunet, 1986)**.

En pharmacologie, l'argile exerce un effet protecteur vis-à-vis des agents d'agression de la peau et de la muqueuse gastrique. Elle constitue également un traitement intéressant dans la pathologie fonctionnelle intestinale notamment le syndrome de l'intestin irritable **(Dana, 1959).** L'argile peut aussi être utilisée comme anti-mottant, excipient, anti-infectieux et stimulant, immuno-stimulant, purifiant intestinal, base diagnostique et thérapeutique chez l'homme pour le traitement de la sphère digestive et l'ulcère de Buruli, vecteur des nanoparticules, anti-poison, en association à certains médicaments **(Hernot, 2016)**.

Dans les industries chimiques, le pouvoir adsorbant des argiles permet de nettoyer les produits chimiques et autres substances indésirables sur les surfaces ; c'est ainsi qu'elle est utilisée dans la décoloration des huiles, le traitement des eaux et effluents, la filtration des vins **(Morel, 1988)**.

I-1-1. Structure des matériaux d'altération

D'après **(Charles et *al.*, 2018)**, l'association de plusieurs unités tétraédriques $[SiO_4]^{4-}$ conduit à la formation de silicates filiformes, annulaires, plans ou tridimensionnels et sont traditionnellement classés selon différentes familles minéralogiques :

Les inosilicates : tétraèdres associés en chaîne ou rubans (pyroxène, amphibole, etc.) ;

Les cyclosilicates : structure composée d'anneaux isolés avec 3, 4 ou 6 tétraèdres (béryl, cordiérite, dioptase, tourmaline, etc.) ;

Les sorosilicates : deux tétraèdres sur un même sommet formant un groupe $[Si_2O_7]^{6-}$ (épidote, etc.) ;

Les nésosilicates : tétraèdres sans sommet en commun, ils sont liés à d'autres entités polyédriques. Les anions appartiennent aux tétraèdres (grenat, zircon, etc.) ;

Les tectosilicates : tétraèdres ayant un sommet en commun (quartz, tridymite, cristobalite, feldspath, zéolite, etc.) ;

Phyllosilicates (du grec phyllon, « feuille ») **(Meunier, 2003)** : trois sommets sur quatre sont en commun : un feuillet bidimensionnel en général plan (kaolinite, smectite, talc, chlorite, mica, pyrophyllite et serpentine sont formés sur la base de cet enchaînement de plans de tétraèdres). Les divers types de minéraux argileux résultent des différents agencements des feuillets tétraédriques et octaédriques (Figure 1) **(Belkacem et *al.*, 2009)**.

- ➢ Les phyllosilicates 1:1 ou T:O (tétraèdre : octaèdre)
- ➢ Les phyllosilicates 2:1 ou T:O:T (tétraèdre : octaèdre : tétraèdre)

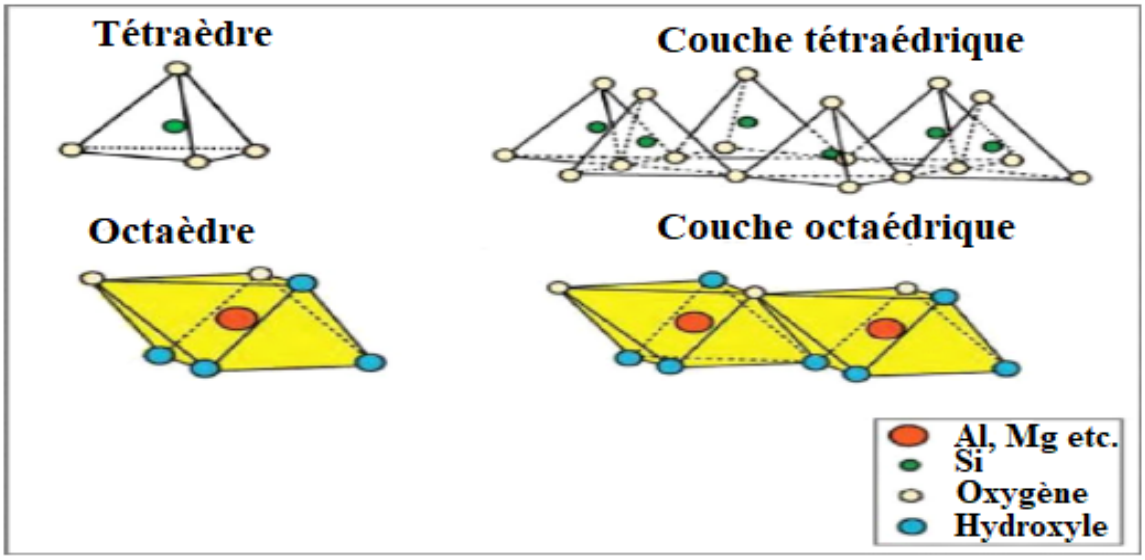


Figure 1: Agencement des feuillets tétraédriques et octaédriques **(Belkacem et *al.*, 2009)**

Les argiles possèdent un réseau cristallin parfaitement organisé en feuillets. Les éléments oxygène, aluminium, magnésium, potassium sont présents à l'état ionique. En fonction des rayons ioniques, les substitutions les plus fréquentes pour les phyllosilicates sont :

- Si^{4+} par Al^{3+} en position tétraédrique, le rayon de Al^{3+} permet également l'occupation d'un site octaédrique ;
- Si^{4+} peut aussi être remplacé par Fe^{3+} et Ti^{4+} ;
- Mg^{2+}, Fe^{2+} et Mn^{2+} peuvent se substituer.

I-1-2. Forme des cristaux

Suivant l'espèce minérale, les cristaux d'argile ont des formes très différentes. Pour une espèce donnée, les formes changent suivant les conditions de cristallisation : température, composition chimique, pH des solutions et durée de cristallisation. D'une manière générale, les cristaux de smectite sont très petits (cristallites de moins de 1µm) et ont une épaisseur très faible (quelques nm, c'est-à-dire, ils contiennent seulement quelques feuillets). Les cristaux de kaolinite sont plus grands que ceux des smectites et ils ont très souvent la forme des prismes hexagonaux **(Meunier, 2003 ; Laure, 2004)**, de dimensions variables entre 0,3 et 10 µm de diamètre et 0,05 à 2 µm d'épaisseur **(Laure., 2004)**. L'adsorption de surface d'argiles s'effectue généralement sur les cristaux d'argile qui peuvent être considérés comme des plaquettes possédant deux grands types de faces (Figure 2) : les faces basales (plans (00l)) et les faces latérales (plans (hk0)). Les faces basales sont les plus développées. Leurs limites externes interrompent des liaisons à la fois dans les couches tétraédriques et octaédriques. Quel que soit le type de feuillet (1/1, 2/1), l'équilibre des charges entre cations et anions n'est pas assuré sur les faces latérales.

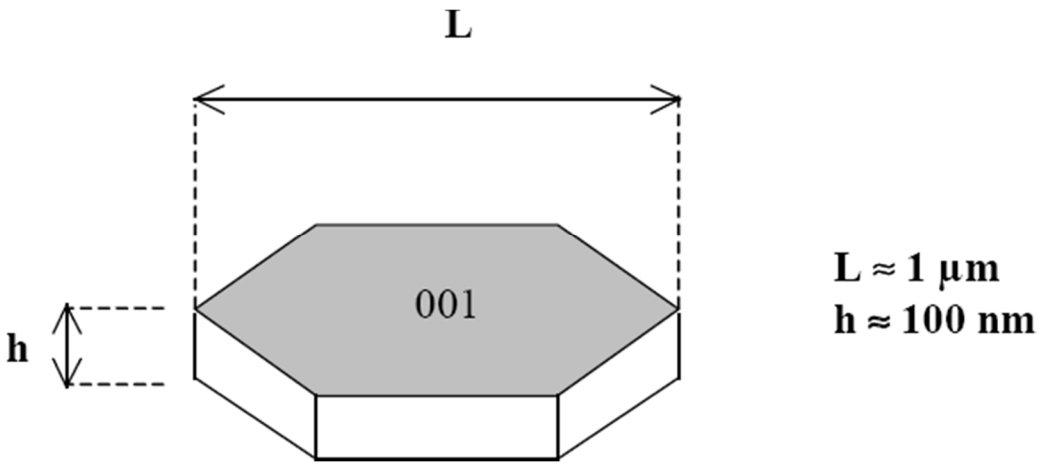


Figure 2 : Structure d'une plaquette de kaolinite **(Carty, 1999)**

I-1-3. Origine des matériaux d'altération

En géomorphologie, l'adjectif 'métériorique' désigne les processus qui se déroulent en surface ou à très faible profondeur. La météorisation encore appelée altération météorique ou supergène ou altération atmosphérique ou altération chimique désigne l'ensemble des processus physico-chimiques ou biologiques de réduction élémentaire des roches et des minéraux à la surface de la terre par des agents météoriques ou lithosphériques **(Dehouck, 2012)**. Elle dépend de plusieurs facteurs tels que la géochimie, la fracturation et la texture de la roche-mère, la

pluviométrie, la température, les saisons plus ou moins marquées, la topographie, le couvert végétal et l'activité biologique dans les sols qui ont une grande influence sur la circulation de fluides de surface **(Charles et *al.*, 2018)**. Ces différents facteurs induisent une variation du profil d'altération qui se développe et de la nature des minéraux argileux qui se forment aussi. La Figure 3 représente l'évolution de l'altération météorique en fonction du climat.

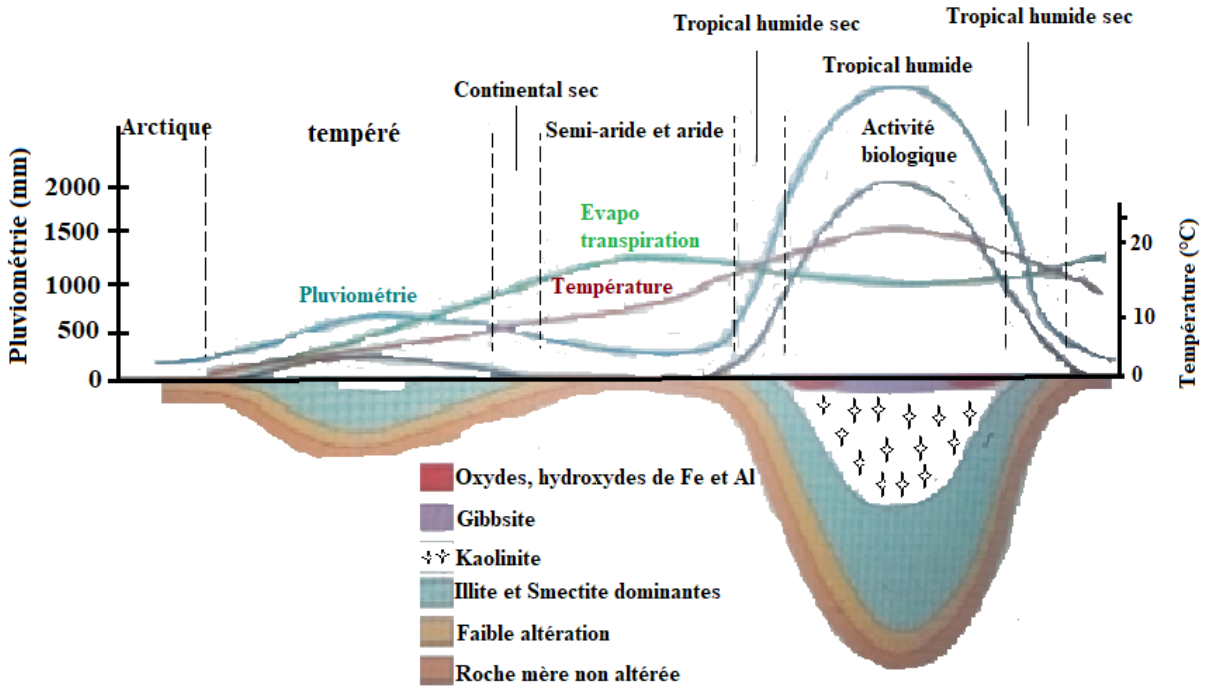


Figure 3 : Evolution de l'altération météorique selon le climat **(Charles et *al.*, 2018)**

Les minéraux argileux ne se forment pas dans les roches magmatiques ou métamorphiques associées à la géodynamique interne du globe. Les minéraux argileux sont associés à la géodynamique externe du globe et notamment aux roches sédimentaires, mais également aux altérites issues de l'altération de n'importe quel type de roche, y compris magmatique et métamorphique. Les minéraux argileux se forment donc à la surface de la croûte terrestre. Les argiles sont des minéraux d'altération et détritiques issus de la réaction suivante: Silicates parentaux (quartz, feldspath, pyroxène, amphiboles, etc.) + eau de percolation $\longrightarrow$ silicates stables (quartz) ou incomplètement altérés (feldspath) + minéraux secondaires (minéraux argileux et hydroxydes de Fe et Al) + solutions enrichies en ions **(Kornmann, 2005)**. Suivant la roche-mère initiale (basique ou acide), les conditions climatiques (chaud et humide), et la topographie (cuvette ou sommet) qui commandent le drainage, différents types d'argiles vont se former **(Kornmann, 2005)**.

Les matériaux d'altération peuvent être d'origine primaire ou secondaire :

Les matériaux d'altération d'origine primaire proviennent de l'altération de minéraux (généralement des feldspaths, restés en place) et contenant donc peu d'impuretés, peu d'eau et parties de la roche mère non altérées (**Aliprandi, 1979**), tandis que pour ceux d'origine secondaire, leurs dépôts se sont formés loin du lieu d'altération de la roche mère, par transport naturel (fleuves, vent etc.). Dans ce cas les impuretés sont plus nombreuses et les roches formées par sédimentation peuvent contenir différents types de minéraux : kaolinites, micas, illites, muscovites, quartz, chlorites, pyrites, sidérites ($FeCO_3$), limonites ($Fe_2O_3.H_2O$), composés organiques etc. Selon la nature des impuretés, les argiles présentent des couleurs allant du gris bleuâtre au rouge (**Aliprandi, 1979**). Les argiles du même dépôt peuvent se différencier par leurs propriétés (**Timofeeva et *al.*, 2002**).

I-1-4. Classification des minéraux argileux

La classification des minéraux argileux est un concept très ancien. Différentes classifications des phyllosilicates ont été proposées. La première, établie par l'association Internationale Pour l'Etude des Argiles **(AIPEA, 1966-1972**), se base uniquement sur la charge du feuillet et sur le nombre d'atomes métalliques en couche octaédrique. La deuxième, établie par (**Mering et Pedro, 1969)** prend en compte la localisation des substituants, leurs distributions et le type des cations compensateurs. La classification la plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes :

Minéraux à 7 Å ou minéraux à 3 plans anioniques ou minéraux (X, Y, Z) : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1 :1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

Minéraux à 10 Å ou minéraux à 4 plans anioniques (X_1, Y_1, Y_2, X_2) : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Ils sont qualifiés de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

Minéraux à 14 Å ou minéraux à 6 plans anioniques (X_1, Y_1, Y_2, X_2, Z_1, Z_2) : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T ou de type 2:1:1 et de couches octaédriques interfoliaires. Son épaisseur est d'environ 14 Å.

Minéraux interstratifiés : Ils résultent de l'empilement aléatoire ou ordonné suivant l'axe c, de plusieurs espèces de minéraux argileux (deux en général). Les combinaisons possibles entre les différents minéraux sont extrêmement nombreuses, mais seulement quelques-unes représentent la majorité des minéraux interstratifiés naturels. L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux

groupes ci-dessus. La valeur de la charge permanente du feuillet z et la séquence d'empilement des plans anioniques X, Y et Z ont servi de critère pour établir une classification des phyllosilicates (Tableau I). Les phyllosilicates sont des minéraux argileux qui présentent une structure en feuillets. Leur classification en grands groupes structuraux repose d'une part sur le mode d'association des couches structurales (déficit de charge du feuillet) et d'autre part sur le taux d'occupation de la couche octaédrique (caractère di- ou tri-octaédrique). Le Tableau I représente la classification des phyllosilicates selon la charge z du feuillet.

Tableau I : Classification des phyllosilicates selon la charge z du feuillet **(Weaver, 1989)**

Type de feuillet	**Charge du feuillet (z) et nom du sous-groupe**		**Exemple de minéral**	**Nombre (n) de cations en couche octaédrique**
Minéraux à trois (3) plans anioniques ou minéraux 1/1 (distance basale ~ 7 Å)		Kaolinite	Kaolinite	n =4 : dioctaédrique
	z=0	Serpentine	Antigorite	n =6 : trioctaédrique
Minéraux à quatre (4) plans anioniques ou minéraux 2/1 (distance basale =10 Å)	z=0	Pyrophyllite	Pyrophyllite	n =4 : dioctaédrique
		Talc	Talc	n =6 : trioctaédrique
	0,25 < z < 0,6	Smectites	Montmorillonite	n =4 : dioctaédrique n =6 : trioctaédrique
	0,6 < z < 0,9	Vermicultes	Vermiculte	n =4 : dioctaédrique n =6 : trioctaédrique
	z ~ 0,9	Illite	Illite	n =4 : dioctaédrique
		Glauconite		n =6 : trioctaédrique
	z ~ 1	Micas	Muscovite	n =4 : dioctaédrique
		Ductiles		n =6 : trioctaédrique
		Micas	Biotite	n =4 : dioctaédrique n =6 : trioctaédrique
	z ~ 2	Micas rigides	Margarite	n =4 : dioctaédrique n =6 : trioctaédrique
Minéraux à six (6) plans anioniques ou minéraux 2/1 (distance basale =14 Å)	z variable	Chlorites	Sudoite	n =4 : dioctaédrique n =6 : trioctaédrique

Parmi les principales formes minéralogiques des phyllosilicates, les kaolinites, les illites, les chlorites, les smectites et les vermiculites sont les groupes d'argiles les plus importants.

- ✓ **Kaolinite** : **$Al_2Si_2O_5(OH)_4$**

Elle renferme une couche tétraédrique à cœur de silicium et une couche octaédrique à cœur d'aluminium. Sa formule chimique structurale est $Si_2Al_2O_5(H_2O)_2$. L'équidistance interfoliaire est de 7 Å **(Konesshloo, 2007)**. Le feuillet de la kaolinite est toujours neutre, dioctaédrique (un site octaédrique sur trois restes vacants) et alumineux, de composition $(Si_2)(Al_2)O_5(OH)_4$ par demi-maille **(Pédro, 1994)**. Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets. La faible capacité d'échange des kaolinites est due à des sites de surface amphotères.

La kaolinite provient du terme kaolin qui a été longtemps utilisé pour désigner l'argile chinoise extraite du village « Kauling » **(Chen et *al.*, 1997)**. Actuellement, le terme kaolin désigne les minéraux ayant une composition supérieure à 50% en kaolinite (**Andreola et *al.*, 2006**). Ils peuvent être différents selon les conditions géologiques de leur formation, leurs compositions minéralogiques moyennes et leurs propriétés physiques et chimiques (**Murray, 2000**). Selon cet auteur, il existe une multitude de kaolins, ce qui nécessite leur caractérisation convenable pour déterminer de façon rationnelle l'utilisation appropriée de chacun d'eux (**Murray, 2000**).

Les gisements les plus importants et exploités dans le monde sont en Angleterre, en Géorgie, Caroline (Etats-Unis) et en Amazonie (Brésil) (**Murray, 2000**). Du point de vue rhéologique, le kaolin est souvent blanchâtre. D'autres colorations peuvent naître dues à la présence d'impuretés, particulièrement à base de fer ou de titane. Généralement, le kaolin naturel brut contient d'autres impuretés telles que le quartz, feldspath etc. (**Saikia et *al.*, 2003; Laure, 2004)**. Le kaolin présente une masse volumique d'environ 2,6 g/cm^3 (**Laure, 2004)**. Il est largement utilisé dans la fabrication des ustensiles en porcelaine, des isolants électriques, des sanitaires, le blanchissement du papier et des matériaux réfractaires **(Antsiferov et *al.*, 2001 ; Ogacho et *al.*, 2006)**. La kaolinite ($Si_2Al_2O_5$ $(OH)_4$ ou Al_2O_3. $2SiO_2$. $2H_2O$) se forme par altération chimique des feldspaths. Dans le cas du felspath potassique : la microcline ($KAlSi_3O_8$) **(Laibi et *al.*, 2017)**, la réaction est la suivante :

$$2\ KAlSi_3O_8 + 3H_2O \longrightarrow Si_2Al_2O_5\ (OH)_4 + 2KOH \quad \text{.....(1)}$$

Les feuillets élémentaires sont constitués par l'association d'une couche octaédrique d'aluminium sous-jacente à une couche hexagonale de tétraèdres de silicium. Les sommets des octaèdres qui ne sont pas reliés aux tétraèdres de silicium sont occupés par des ions hydroxyles OH^- (**Aliprandi, 1979**). La structure de la kaolinite, $Si_2Al_2O_5(OH)_4$ ou encore Al_2O_3. $2SiO_2$. $2H_2O$ est représentée par la Figure 4. La kaolinite présente un système cristallographique

triclinique C_1. D'après l'affinement structural de **(Bish *and* Von Dreele, 1989),** les paramètres cristallographiques de la maille sont les suivants :

$$a \approx 5{,}16\text{Å} \quad b \approx 8{,}95\text{Å} \quad c \approx 7{,}41\text{Å}$$
$$\alpha \approx 91{,}7° \quad \beta \approx 104{,}9° \quad \gamma \approx 89{,}9°$$

Dans la kaolinite, l'ensemble des charges est réparti de telle sorte que le feuillet élémentaire est électriquement neutre. L'espace interfoliaire ne comprend donc pas de cation. Les particules constituant la kaolinite ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan d'oxygène d'un feuillet se trouve en face de groupements hydroxyle du feuillet voisin. La conséquence d'une telle disposition est la stabilisation du réseau par liaison hydrogène interfeuillet. Il en résulte un clivage (001) très facile, produisant des lamelles inélastiques. A cause de sa structure finement cristallisée, il est difficile de savoir si les variations de composition sont dues à des substitutions ou à des impuretés, il semble cependant que les substitutions soient très limitées : traces de Fe^{2+}, Mg, Fe^{3+}, Na, K et Ti (**Bariand et *al.*, 1977**). Généralement, la kaolinite est associée à l'halloysite. Celle-ci se distingue par la présence de molécules d'eau en position inter-foliaire et par sa propriété de former des feuillets enroulés sur eux-mêmes (**Meunier, 2003**).

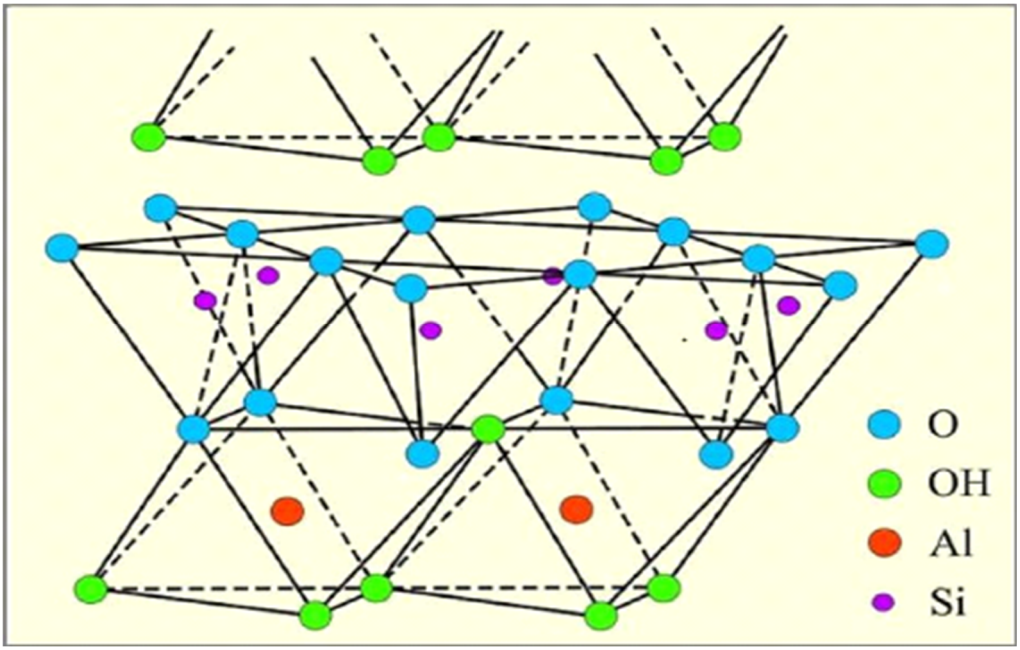


Figure 4 : Structure de la kaolinite **(Phan, 1974)**

✓ **Illites** (du nom de l'état américain de l'Illinois)

Ce sont des minéraux à trois couches constituées de trois couches d'octaèdres à cœur d'aluminium positionnées entre deux couches tétraédriques à cœur de silicium. La formule chimique structurale des illites est $(K, H_3O)\ (Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}[(OH)_2, (H_2O)$. L'espace

interfoliaire est de 10 Å ; L'illite appartient à la famille des phyllosilicates 2 :1. Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables : l'illite a une capacité d'échange cationique faible. Il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires (Figure 5).

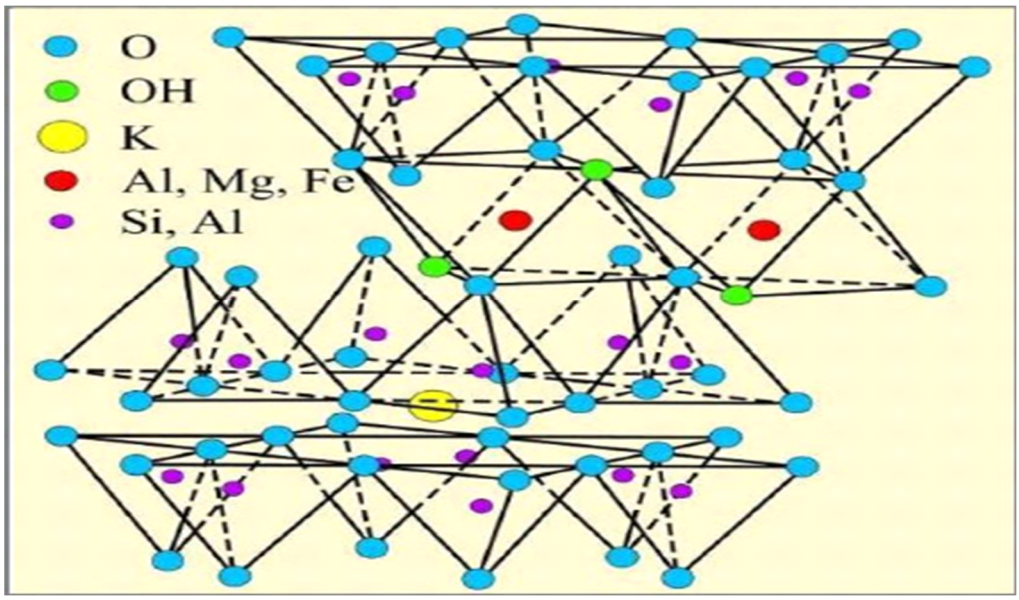


Figure 5 : Structure cristalline de l'illite **(Gualtieri, 2000)**

✓ **Les chlorites :** (du grec chloros « vert-jaune pâle ou jaune clair », couleur du chlore à l'état gazeux)

De formule chimique structurale $(Mg, Al, Fe)_6$ $[(Si, Al)_4O_{10}]$ $(OH)_8$, leschlorites sont les argiles vertes pour des emplois médicaux divers. Les feuillets sont étroitement reliés les uns aux autres par des groupements hydratés de magnésium, d'aluminium et de fer. L'espace interfoliaire atteint 14 Å. Les chlorites appartiennent à la famille des phyllosilicates 2 :1 :1. Leur structure se compose d'un feuillet 2 :1 entre lequel s'insère un feuillet de brucite (Figure 6). Les chlorites peuvent être présents en quantité non négligeable dans la fraction fine de sols peu évolués.

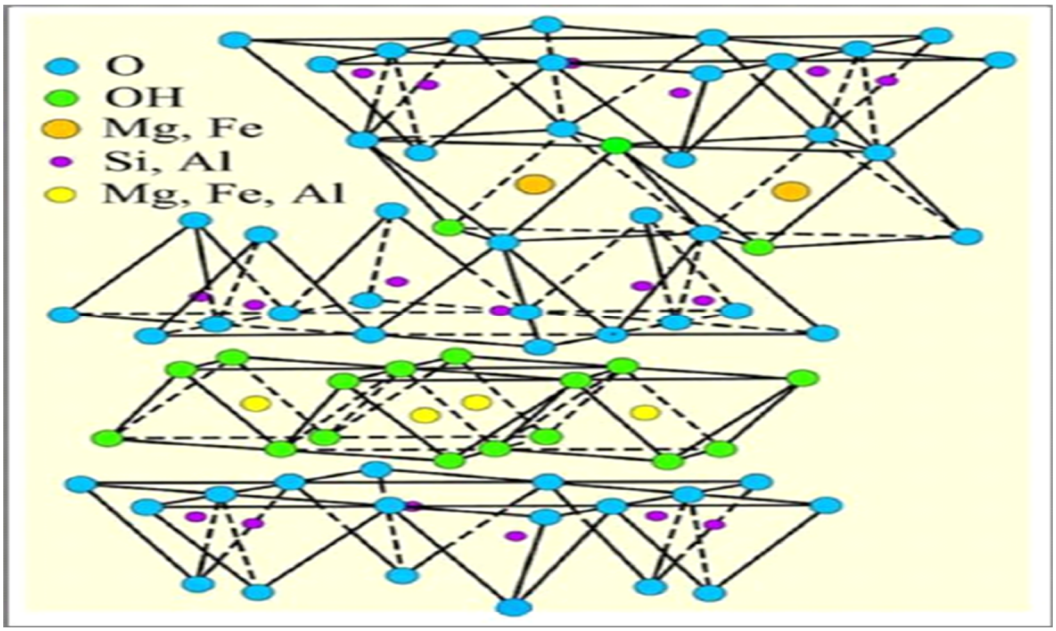


Figure 6 : Structure cristalline du chlorite **(Brown *and* Bailey, 1963)**

- ✓ **Les vermiculites $(Mg, Ca)_{0,7}(Mg, Fe, Al)_6(Al, Si)_8O_{22}(OH)_{4,8}H_2O$**

Les vermiculites tirent leur nom de leur aspect de petits vers, après chauffage (vermiculus, « petit vers » en latin). L'eau contenue entre leurs feuillets peut être éliminée par chauffage à plus de 300°C. L'espace interfoliaire se réduit alors de 14 à 10 Å. Ce sont les argiles utilisées dans le bâtiment comme isolants. Elles appartiennent à la famille des phyllosilicates 2:1 et sont majoritairement trioctaédriques. Elles constituent une famille proche de celle des smectites, mais les feuillets sont caractérisés par un déficit de charge plus important. Le déficit de charge est essentiellement dû aux substitutions tétraédriques et la compensation est assurée dans l'espace interfoliaire par des cations (Mg^{2+} principalement) et des couches d'eau **(**Figure 7).

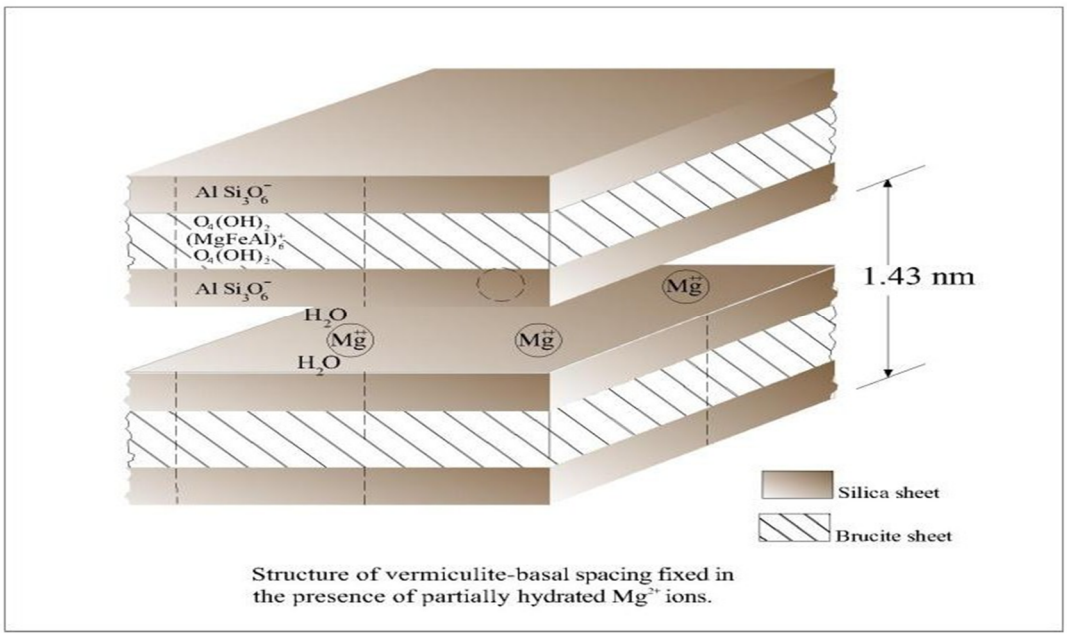


Figure 7 : Représentation d'une vermiculite **(White, 1999)**

✓ **La bentonite** est une argile colloïdale dont le nom vient de Fort Benton dans le Wyoming aux États-Unis. Connue aussi sous le terme de « terre à foulon », elle peut être considérée comme une smectite, essentiellement constituée d'environ (80%) de montmorillonite $(Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2(H_2O)_n$, ce qui explique sa capacité de rétention d'eau.

✓ **Les smectites :** (du grec mectos « qui signifie : je nettoie »)

La formule chimique des smectites est $(OH)_4Si_8(Al_{10/3}, Mg_{2/3})O_{20}$, nH_2O. L'espace interfoliaire est de 14 à 17 Å. Dans ce groupe, les feuillets sont minces et peu reliés entre eux, d'où la possibilité d'association avec l'eau et la matière organique dans l'espace interfoliaire, d'où le terme d'argile gonflante ; Les smectites sont des phyllosilicates constitués des deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (phyllosilicates 2:1). Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite. La charge élevée des feuillets est due pour l'essentiel à des substitutions isomorphiques. Cette charge est donc permanente, négative et dépendante du pH. Pour combler le déficit de charge, les cations compensateurs se placent dans l'espace interfoliaire. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire. Cette possibilité de « gonflement » des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme d'argiles gonflantes. D'un point de vue textural, les smectites sont généralement constituées de feuillets de grande extension latérale, associés, les uns aux

autres en nombres variables (Figure 8). Le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative ambiante.

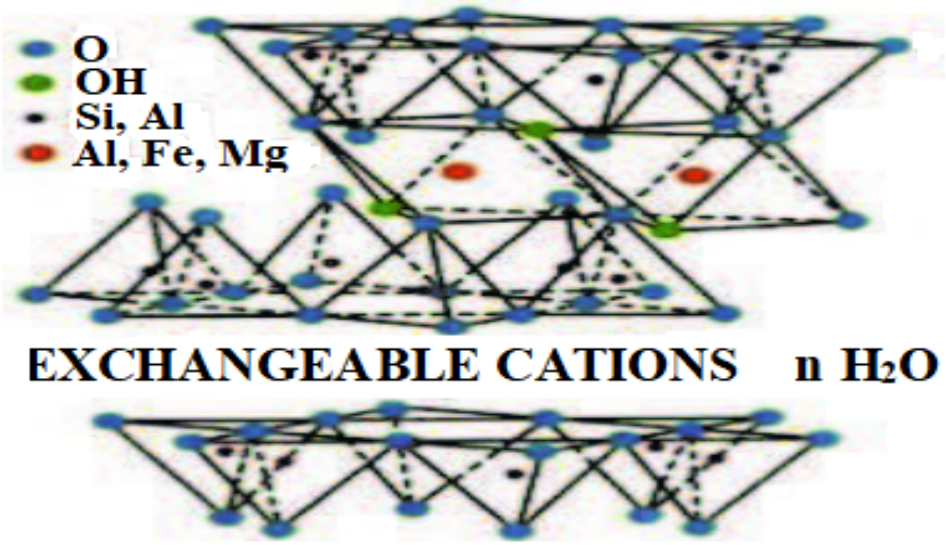


Figure 8 : Structure cristalline d'une smectite **(Grim, 1968)**

Les surfaces interne et externe d'une smectite sont représentées par la Figure 9.

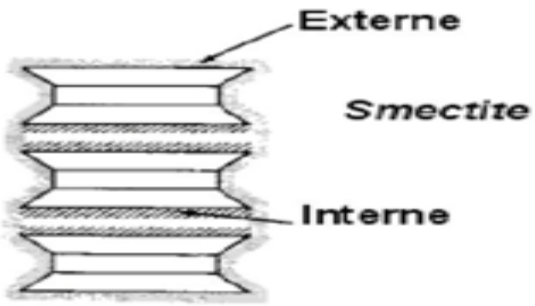


Figure 9 : Représentation de la surface interne et externe d'une smectite

La montmorillonite est l'une des smectites la plus connue et la plus étudiée. Dans notre travail, elle est l'un des adsorbants utilisés car fait partie de la famille des phyllosilicates de type 2:1 les plus expansibles et plus répandue à la surface du globe **(Singh, 2022)**. Elle fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne en France (**Pluart, 2002**). La formule idéalisée d'une maille unitaire de la montmorillonite peut s'écrire (**Duaufour., 1977**) :

$[Si_{(8-y)}(Al_{4-y}Mg_y)O_{20}.OH_4]^{-(x+y)}M_{(x+y)}.\ nH_2O$

Le complexe entre crochets indique : la macro anion qui compose le feuillet.

$M_{(x+y)}$: Cation échangeable dans l'espace interfoliaire.

$\frac{y}{8}$: Proportion d'atome de silicium (Si) substitué par l'aluminium (Al) tétraédrique.

$\frac{x}{4}$: Proportion d'Al dans la couche octaédrique substitué par le magnésium (Mg).

La structure de la montmorillonite a été définitivement établie à partir des travaux de Hofmant. Endel et Wilm Marchal. Le feuillet représenté dans la Figure 10 est constitué de deux couches de tétraèdres centrées sur le silicium entre les quelles se trouve une couche octaédrique centrée sur l'aluminium. Deux couches sont séparées par l'espace interfoliaire dont l'épaisseur est de l'ordre de 14Å, épaisseur qui peut varier selon la teneur en eau (9,8Å pour une montmorillonite séchée à 110°C) **(Besson et *al.*, 1990).**

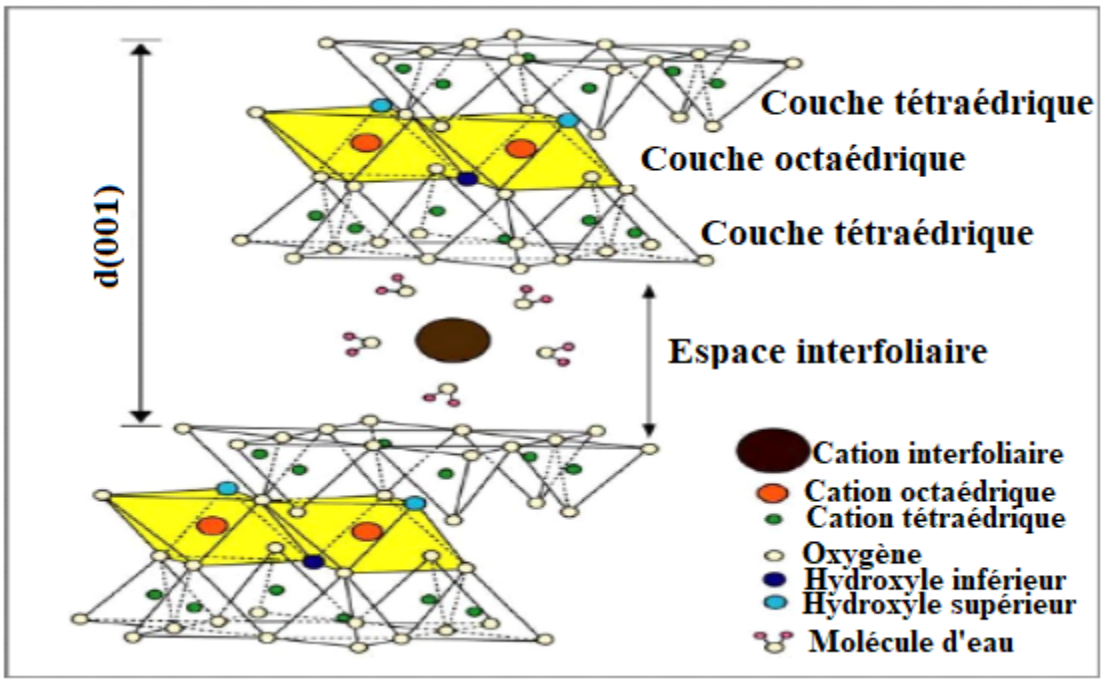


Figure 10 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite **(Meunier, 2002)**

La montmorillonite est une argile qui a généralement pour densité 2,04. Elle est partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique mais totalement détruite par l'acide sulfurique. La propriété la plus importante est sa capacité d'échange de cations qui varie de 100 à 150 milliéquivalents pour 100g d'argile et sa surface spécifique. Différents auteurs ont mis en évidence trois niveaux d'organisation dans les systèmes argileux, particulièrement les montmorillonites. Nous avons repris sur la Figure 11**,** la présentation des trois différents niveaux d'organisation caractéristiques de cette structure multi-échelle ou microstructure de la montmorillonite.

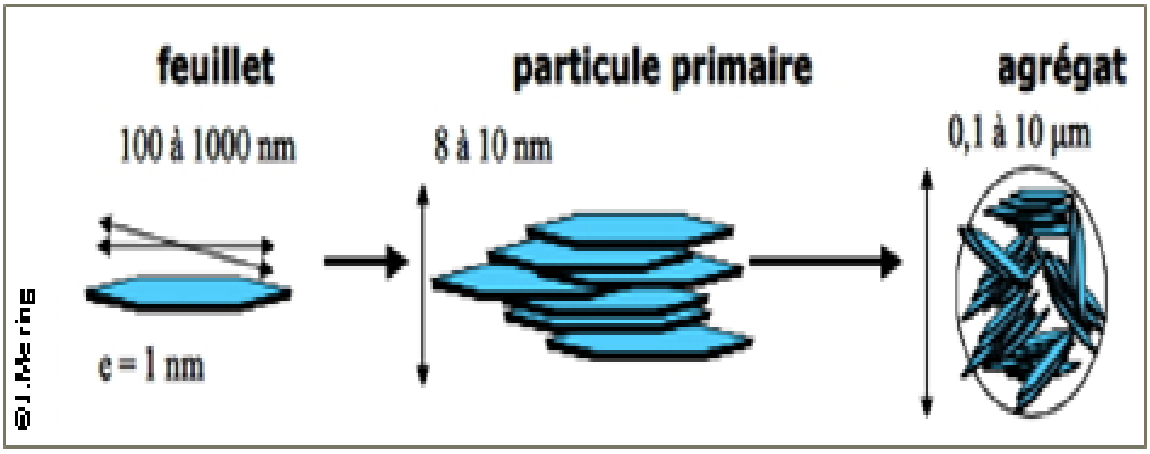


Figure 11 : Structure multi-échelle de la montmorillonite **(Benchabane, 2006)**

Néanmoins, le mode d'organisation multi-échelle est différent lorsque la montmorillonite est dispersée dans une solution. En effet, les feuillets dispersés interagissent et s'associent selon trois modes à savoir (Figure 12) : face-face, bord-face et bord-bord.

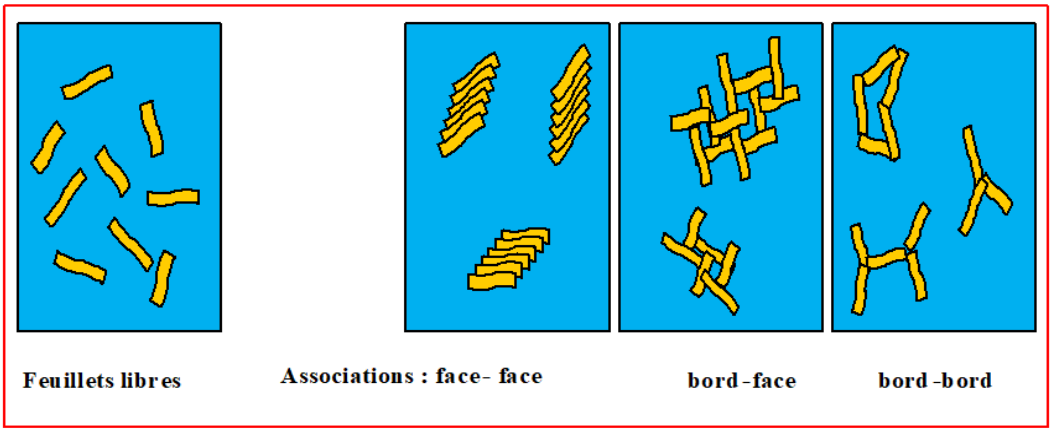


Figure 12 : Organisation de la montmorillonite dispersée dans l'eau **(Bergaya et Vayer, 1997)**

- Le feuillet

Les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Le feuillet est l'empilement horizontalement successive dans les directions X et Y pour la demi-maille, il a la forme d'un disque ou d'une plaquette avec des dimensions d'environ 100 et 1000 nanomètres (nm) de longueur et de dix Angström (10 Å) d'épaisseur. Ces plaquettes sont très souples surtout en présence de l'eau donc elles sont déformables. La Figure 13 montre la représentation schématique d'un empilement de feuillets ou L/e est le facteur de forme du feuillet.

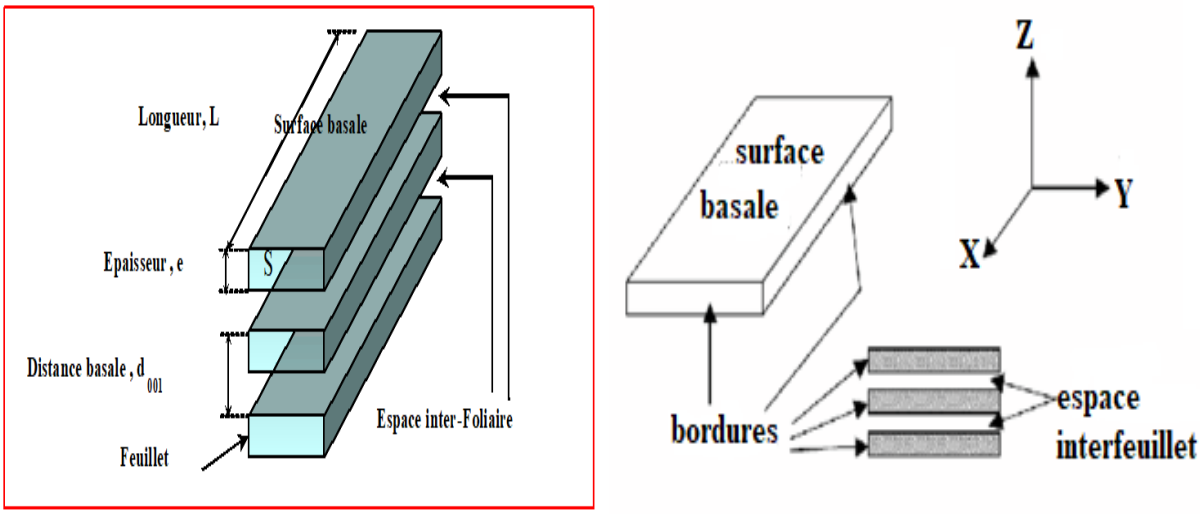


Figure 13 : Représentation d'un empilement de feuillets **(Bergaya et Vayer., 1997)**

- Le cristal

Les phyllosilicates forment des cristaux composés d'un empilement de feuillets, leur nombre détermine l'épaisseur du cristal, les cristaux sont constitués d'un nombre variable de feuillets (3 ou 4 pour les smectites jusqu'à plusieurs dizaines pour les chlorites). Les cristaux de smectites sont très petits (cristallites de moins de 1µm) et ont une épaisseur très faible (quelques nanomètres, c'est -à -dire quelques feuillets).

- La particule primaire

Plusieurs cristaux peuvent s'associer pour former une particule, l'empilement de feuillets, parallèlement à leurs faces basales, se fait par des forces électrostatiques attractives entres les ions compensateurs et les feuillets, l'épaisseur est environ de 8 à 10 nanomètres pour la taille de particule primaire qui est restée à peu près constante, c'est à dire que lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire est augmenté et il y a moins de feuillets dans une particule **(Adams *and* Evans, 1979)**.

La particule primaire constitue le premier niveau d'organisation multi-échelle de l'argile. La distance inter-feuillets peut être constante ou variable. L'empilement des feuillets des phyllosilicates peut être parfait ou très ordonné (A) ; imparfait c'est-à-dire semi-ordonné (feuillets translatés) : B et désordonné dit turbostratique (translation et rotation des feuillets) : C d'après la Figure 14.

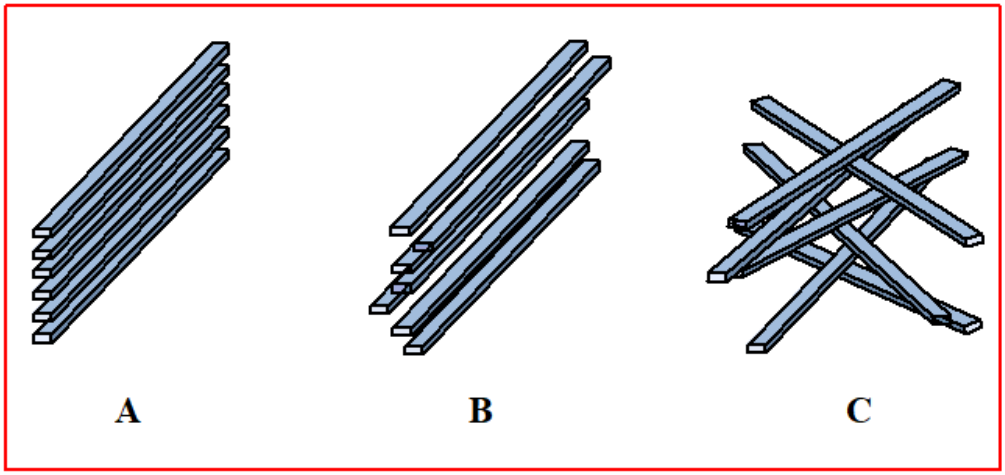


Figure 14 : Différents types d'empilement des feuillets des phyllosilicates **(Adams *and* Evans, 1979)**

A = parfait ou très ordonné **B** = imparfait ou semi-ordonné **C** = désordonné

- Les agrégats

À l'état poudreux, le terme "agrégat" représente les argiles. C'est un ensemble de petites particules ayant une forme plus ou moins rectangulaire appelée « particules primaires » orientées dans toutes les directions, ces particules sont reliées entre elles par des forces coulombiennes ou par des dépôts d'hydroxydes ou de matières organiques. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns comme il est montré sur la figure 11 ci-dessus. Par définition des phyllosilicates ou minéraux phylliteux, la structure de base de la montmorillonite (TOT) est formée par des tétraèdres SiO_4, leur assemblage forme la couche tétraédrique (T), et des octaèdres d'AlO_6 et leur assemblage forme la couche octaédrique (O). Les couches TOT forment le feuillet. Entre deux feuillets se logent les cations compensateurs (Figure 11). Les substitutions ont principalement lieu dans les couches octaédriques par un remplacement des ions Al^{3+} par Mg^{2+}. Quant aux cations compensateurs, leur position dépend de leur taille : les sites favorables pour les cations interfoliaires dépendent de la nature du cation et sont fonction de la charge du feuillet. Généralement, les cations compensateurs vont se retrouver au sein d'une cavité hexagonale.

I-1-5. Propriétés des minéraux argileux

La fine taille des minéraux argileux leur confère une surface importante par rapport au volume des particules **(Velde, 1995)**. La surface relative augmente avec la diminution du diamètre. La surface des minéraux argileux est supérieure à celles de minéraux de même taille mais de forme différente.

I-1-5-1. L'hydratation et le gonflement

Le gonflement des argiles n'est qu'une conséquence directe de l'hydratation de ses surfaces externes et la pénétration plus ou moins importante des molécules d'eau dans l'espace entre les feuillets. Lorsque l'eau est en excès, l'argile passe du solide hydraté à un gel ensuite à une suspension hydrophile plus ou moins stable. L'hydratation extrême d'argile produit une dispersion colloïdale des particules d'argile dans l'eau (**Pluart, 2002**). Le gonflement d'une argile est donc défini comme l'écartement des feuillets par l'entrée d'eau dans l'espace interfoliaire, il se fait en trois étapes successives :

- ✓ il se passe d'abord une augmentation discrète de la distance interfoliaire correspondant à l'entrée d'une couche d'eau entre les feuillets (état monocouche, ou monohydraté)
- ✓ puis d'une seconde couche (état bicouche, ou bihydraté)
- ✓ enfin l'écartement des feuillets, la propriété de gonflement varie d'une famille argileuse à une autre :

Les minéraux argileux de type 1:1 n'ont pas normalement de charges présentes sur la surface, la couche tétraédrique est totalement occupée par Si^{4+} et la couche octaédrique est totalement occupée par Al^{3+} ou Mg^{2+}. S'il y a une substitution au sein d'une couche, il y aura toujours une compensation par la substitution dans d'autres couches, ainsi, la neutralité est toujours maintenue. Cette propriété particulière rend ces argiles stables et leur structure notamment la distance entre les feuillets n'est pas affectée par la présence d'eau, elles n'ont aucune capacité à gonfler.

Dans le cas des minéraux argileux de type 2 :1, le groupe des smectites à cause du caractère hydrophile de toute sa surface, présente les propriétés de gonflement (**He et *al.*, 2010**). En raison de la présence de cations hydratables dans les galeries inter foliaires, le gonflement de l'argile sera plus important lorsque les cations compensateurs seront de petites tailles et faiblement chargés. Selon le type de cation compensateur, on classe le gonflement des feuillets comme suit : Li^+, $Na^+ > K^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Fe^{3+} > Al^{3+}$ **(Akcay et *al.*, 2006 ; Gomes *and* Silva, 2007)**.

La configuration de l'hydratation des cations compensateurs est variable selon le type d'argiles. Des études théoriques de l'hydratation de montmorillonites (**Marry et *al.*, 2002**) montrent que la distance inter-foliaire peut dépasser les 15Å avec du Na^+, Cs^+ et Ca^{2+} comme ions compensateurs (Figure 15).

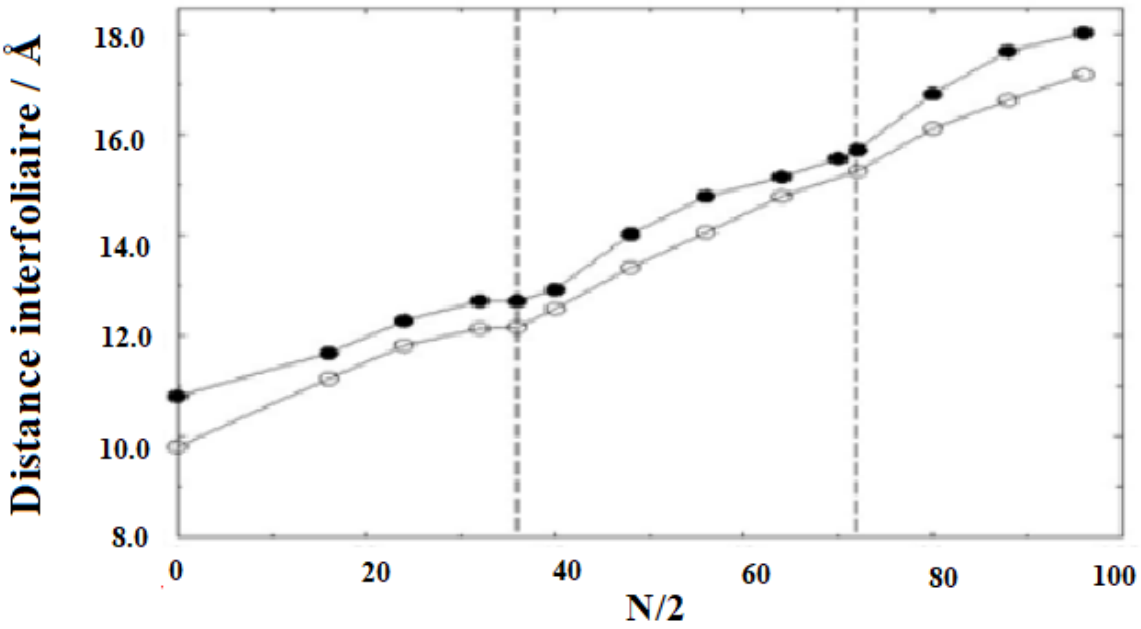


Figure 15 : Hydratation et gonflement théorique de l'espace interfoliaire d'une montmorillonite idéale, de formule structurale $(Si_{7,75}Al_{0,25})$ $(Al_{3,5}Mg_{0,5})$ O_{20} $(OH)_{40.75}$ avec six ions compensateurs (⬭: Cs^+ ou ●: Na^+) et N molécules d'eau à 298 K et sous 1 bar selon **(Marry et al., 2002)**

Le gonflement est maximal pour les argiles sodiques, c'est l'une des raisons pour laquelle les bentonites calciques sont la plupart de temps, d'abord transformées par traitement avec de la soude (NaOH) ou le sodium carbonate (Na_2CO_3) en bentonites sodiques pour des usages divers. Le gonflement des argiles est un phénomène mécanique et physico-chimique **(Aissiou *and* Nechnech, 2011)**. Au sein des matériaux argileux, deux types de gonflement à savoir le gonflement interfoliaire et le gonflement interparticulaire peuvent se produire :

a) Le gonflement interfoliaire

Encore appelé gonflement cristallin, il intervient à l'échelle la plus petite de la structure argileuse, permet une augmentation de distances interfoliaires de 0,96 à 2 nm et dépend du nombre de couches de molécules d'eau adsorbées entre deux feuillets voisins (**Borisover et *al.*, 2012**) (c'est le cas de smectites telles que la montmorillonite et des chlorites). L'eau pénètre à l'intérieur des particules et s'organise en couches mono moléculaires, le gonflement interfoliaire présente une ampleur très importante.

b) Le gonflement interparticulaire

Encore appelé gonflement osmotique ou gonflement macroscopique, macroscopique par rapport à l'eau qui prend une échelle macroscopique, il se produit lorsque l'énergie d'hydratation

est suffisante pour franchir la barrière de potentiel due aux forces électrostatiques attractives entre les feuillets **(He et *al.*, 2010 ; Zhou et *al.*, 2011)**. Contrairement au gonflement interfoliaire, le gonflement interparticulaire a une ampleur assez limitée, mais affecte toutes les argiles **(Betega et *al.*, 2008)**.

I-1-5-2. La densité et la surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique (en $m^2.\ g^{-1}$) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules d'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant. La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores. La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon. Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 10 et 2000 $m^2.\ g^{-1}$ environ. D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe **(MCkay et *al.*, 1984)**.

Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore. Une autre différence essentielle entre l'adsorption dans les micropores et les pores plus grands réside dans les mécanismes même de l'adsorption. L'adsorption graduelle multicouche ne s'opère que dans les mésopores et macropores comme le décrit la méthode B.E.T **(Gregg *and* Sing, 1982)**. Rappelons que cette méthode permet d'obtenir la surface spécifique, le volume microporeux et le volume mésoporeux d'un solide par adsorption physique d'azote. Connaissant la surface α occupée par une molécule de gaz adsorbé, on peut déterminer la surface du solide ou encore sa surface spécifique (S). En général celle-ci est exprimée en mètres carrées par gramme ($m^2.\ g^{-1}$).

$$S = \frac{V_m}{V_M} . N . \alpha . \frac{1}{m_s} \quad \text{.....(2)}$$

Où : $\mathbf{V_M}$ = volume molaire du gaz adsorbé ; **N** = nombre d'Avogadro ; $\mathbf{m_s}$ = masse du solide ; $\mathbf{V_m}$ = Volume d'une monocouche de gaz adsorbé ;

A la température de condensation de 77K, si le gaz adsorbé est de l'azote ($\alpha = 16{,}2.10^{-20}\ m^2$) et Vm et α exprimés respectivement en m^3 et m^2, alors :

$$S = 4{,}356 \times 10^6 . \frac{V_m}{m_s} \quad \text{.....(3)}$$

La surface spécifique d'un matériau argileux peut aussi être déterminée théoriquement à partir des paramètres de la maille cristalline (**Decarreau, 1990**).

$$S = \frac{2.a.b.N}{M} \quad \text{.....(4)}$$

Avec :

M : Masse molaire du minéral argileux (g .mol^{-1}) ; **N** : Nombre d'avogadro (mol^{-1}) et **a** et **b** sont les paramètres de la maille projetés sur le plan basal (Å).

La Figure 16 représente la surface interne et externe d'un adsorbant.

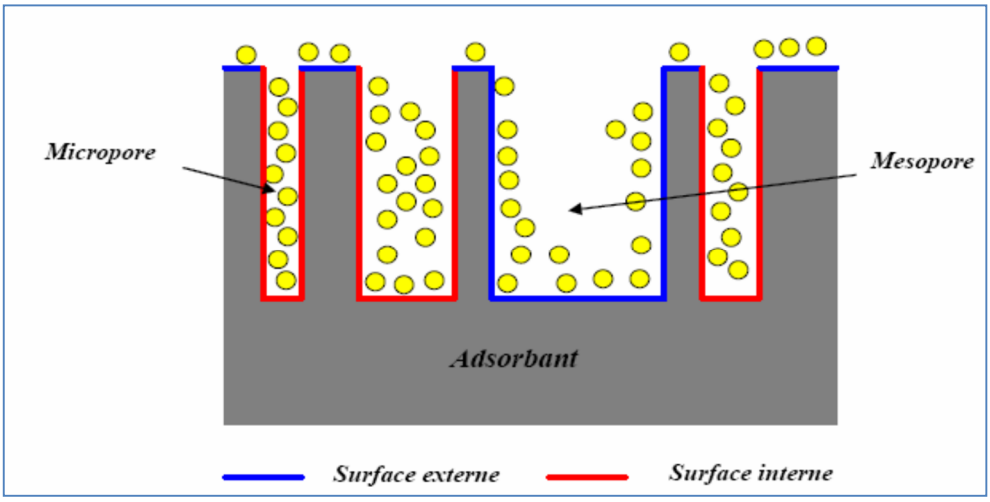


Figure 16 : Surface interne-externe d'un adsorbant

I-1-5-3. La capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) représente le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argile. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents pour 100 grammes (meq/100g), 1 meq valant 96.5 Coulomb (C). Cette caractéristique dépend essentiellement du type d'argile, de ses caractéristiques cristallographiques, de ses cations et du pH du milieu. Cette propriété est importante dans le comportement rhéologique des argiles.

Il existe différentes méthodes de mesure de CEC. En général, on sature une argile naturelle avec une solution contenant un excès de cations, ensuite on réalise une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité des cations échangés entre l'argile et la solution. Cette mesure se fait généralement avec des cations NH_4^+ ou Ba^{2+}. Le dosage par microanalyse élémentaire des ions présents dans l'argile de substitution permet de déterminer la CEC. Les caractéristiques des argiles, résumées dans le Tableau II, sont principalement contrôlées par leur surface interne et externe.

Tableau II : Caractéristiques des différentes familles d'argiles

Nom	Type	Diamètre d'une particule (µm)	Surface spécifique ($m^2. g^{-1}$)	CEC (meq/100g)
Kaolinite	1:1	0,1 – 4	10 – 30	3 - 15
Illite	2:1	0,1 – 1	100 – 175	25 - 40
Smectite	2:1	0,1	700 – 840	80 - 100
Vermiculite	2:1	0,1	760	100 – 150
Chlorite	2:1:1	0,1	20	5 - 15

I-1-5-4. Réactivité de la surface des matériaux argileux

Parmi les principales propriétés des phyllosilicates, on distingue : leur capacité d'adsorption d'eau, leur microstructuration, leur surface spécifique, la possibilité de greffage des molécules organosilanes, la charge de leurs surfaces, leurs multiples possibilités d'échanges ioniques, leur gonflement dans les milieux organiques, etc. La réactivité de la surface des matériaux argileux correspond à plusieurs réactions à savoir : de protonation-déprotonation, précipitation-dissolution, fixation ou libération de cations organiques et inorganiques. Ces réactions peuvent être couplées ou non à des réactions d'oxydation. La réactivité des matériaux argileux dépend donc du pH et de la composition chimique de la solution, ainsi que de la stabilité des espèces chimiques de surface qui se forment durant les réactions.

En ce qui concerne la notion de sites à la surface des argiles, on appelle site, une entité chimique de la surface susceptible de réagir avec des espèces chimiques de la solution (protons, cations, anions, molécules neutres etc.). Classiquement, on distingue deux types de sites :

- ✓ Les oxygènes des cavités siloxanes constituent le premier type de site de surface. La charge structurale des feuillets est délocalisée sur ces oxygènes. Cette charge est dite permanente car elle est indépendante du pH, et de la concentration en électrolytes (ou force ionique) de la suspension. En revanche, elle peut varier avec le potentiel redox de la solution, suite à des réactions d'oxydoréduction impliquant des cations structuraux, notamment le couple Fe^{3+}/Fe^{2+}. Du fait de cette charge, les sites interfoliaires sont susceptibles d'attirer et de retenir des cations de la solution (**Sposito, 1984)**.
- ✓ Les oxygènes insaturés présents en bordure des feuillets constituent le deuxième type de sites de surface. L'insaturation des oxygènes est compensée par des interactions de différents types, soit avec les molécules du solvant soit avec les cations ou anions présents en solution. Avec l'eau, ils forment des hydroxyles (OH) dont la dissociation varie avec les conditions de

pH de la solution environnante. Les réactions ayant lieu sur les sites de bordure des feuillets dépendent fortement du pH et de la composition chimique de la solution.

Les sites des plans de base et les sites de bordure présentent donc des propriétés réactives contrastées. Cependant certaines réactions chimiques sont susceptibles de se produire sur chacun des deux types de site. Par exemple, les cations retenus sous forme de CHS (Complexe Hors Sphère) est une paire ionique entre un site de bordure de charge négative, et un cation hydraté **(Zachara et *al.*, 1994)** sur les sites de plan de base peuvent être échangés, mais c'est aussi le cas pour les cations retenus sur les sites de bordure sous forme de CHS. De même, la fixation de cations sous forme de Complexe de Sphère Interne (CSI) peut se produire sur les sites de bordure et dans les cavités siloxanes. Leur adsorption est plus difficilement réversible.

I-2. Différentes méthodes de stabilisation des sols ou matériaux argileux

D'après **(Archibong et *al.*, 2020)**, il existe plusieurs méthodes de stabilisation des sols ou matériaux argileux à savoir : stabilisation mécanique, à la chaux, par injection, au ciment, chimique, thermique, électrique, complexe, à la terre armée, bitumineuse, par le géotextile et les toiles et l'utilisation des stabilisants organiques.

Lors des procédés de stabilisation des matériaux argileux, plusieurs additifs sont généralement utilisés. Le mélange de deux ou de plusieurs matériaux argileux naturels tentent de les charger de gradation et ainsi qu'améliorer leurs propriétés. Ici, on distingue : agents de cimentation, modificateurs, imperméabilisants, agents de rétention d'eau, retardateurs d'eau et plusieurs produits chimiques divers. Le mode d'action de chacun de ces agents est différent des autres, car unique en fonction de ses particularités et ses limites.

Dans le cas des agents de cimentation, le ciment portland, la chaux, la chaux -pouzzolane et le silicate de sodium sont quelques exemples. Le Tableau III résume les additifs utilisés au cours des différents processus de stabilisation des sols ou des matériaux argileux.

Tableau III : Additifs utilisés au cours de la stabilisation des sols ou des matériaux argileux **(Archibong et *al*., 2020)**

Stabilisation	Additifs utilisés
Mécanique	Rien
Agents de cimentation	Ciment portland ; Chaux ; Chaux - pouzzolane ; sodium silicate
Modificateurs	Ciment ; Chaux ; Bitume
Imperméabilisants	Membranes ; Bitume
Agents de rétention d'eau	Composés cationiques organiques
Retardateurs d'eau	Calcium chlorure ; sodium chlorure
Produits chimiques divers	Résine ; Acrylate de calcium ; Lignine sulfite

La chaux hydratée ou calcium hydroxyde ou « porlandite » du point de vue minéralogique peut également jouer le rôle d'agent cimentaire par une réaction chimique entre la chaux libre et la silice et l'alumine contenues dans les matériaux argileux. Elle convient mieux aux matériaux granulaires et aux argiles maigres qu'aux argiles expansives ou grasses. Dans le cadre de notre travail, le liant calcium hydroxyde a été utilisé comme agent stabilisateur.

I-2-1. Propriétés physico-chimiques du calcium hydroxyde

I-2-1-1. Composition

En 1838, apparaît la toute première référence de calcium hydroxyde par Nygren. Il ne fut réellement introduit qu'en 1920, par Hermann, avec le Calxyl composé de bicarbonate de soude, de chlorure de sodium, de chlorure de calcium, de chlorure de potassium et calcium hydroxyde **(Hernot, 2016)**. Ce minéral pour formule brute $Ca(OH)_2$, le calcium hydroxyde est une base alcalino terreuse. La Figure 17 représente la structure cristalline du $Ca(OH)_2$.

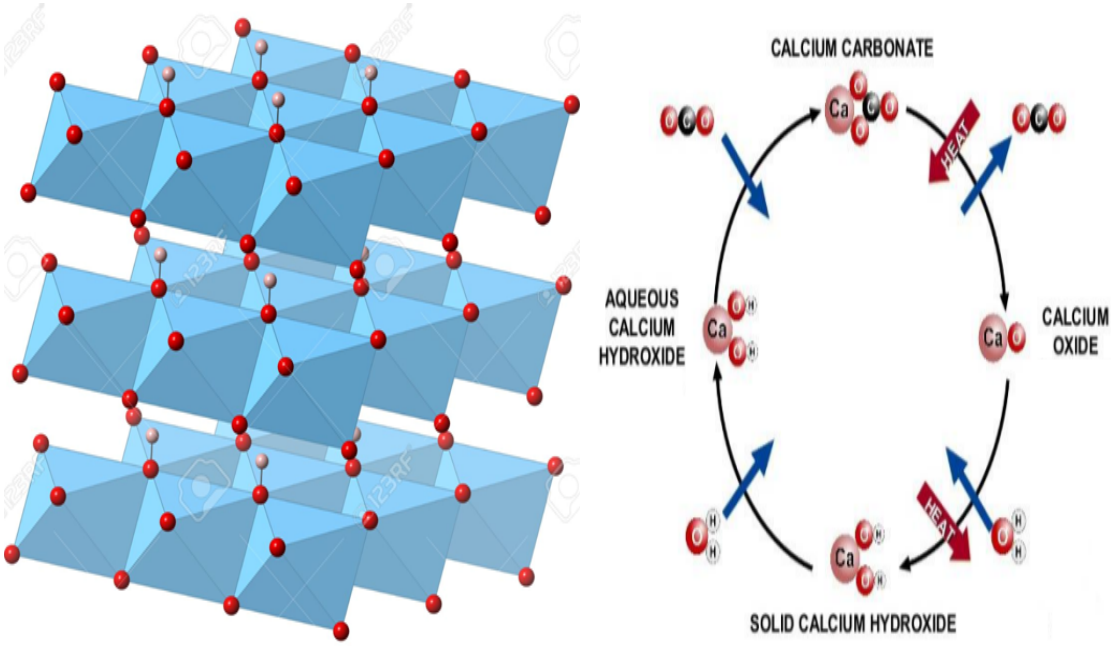


Figure 17 : Structure cristalline et cycle du calcium d'hydroxyde ou porlandite

Oxygène : rouge **Hydrogène** : rose **Calcium** : bleu

Le calcium d'hydroxyde est obtenu suite à la réaction complète de l'oxyde de calcium ou chaux vive (CaO) avec de l'eau provoquant une dislocation, un foisonnement, ainsi qu'un fort dégagement de chaleur ΔH (réaction exothermique) (**Albert, 1986)**.

$CaO_{solide\ blanc} + H_2O_{liquide} \longrightarrow Ca(OH)_2 + \Delta H$ ……...……(5)

Avec $\Delta H \approx 1155 kJ.kg^{-1}$

I-2-1-2. Carbonation

Le calcium hydroxyde ($Ca(OH)_2$) est un composé instable. Au contact du dioxyde de carbone (CO_2) atmosphérique, il subit une carbonation et se transforme en carbonate de calcium inactif ($CaCO_3$).

$Ca(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O$ ……..……..…..(6)

La carbonation altère les propriétés des solutions aqueuses du calcium hydroxyde, notamment une qui est essentielle est la basicité. Il est donc indispensable de conserver le calcium hydroxyde dans un endroit anhydre c'est-à-dire à l'abri de l'air (**Albert, 1986)**.

I-2-1-3. Solubilité

Le calcium hydroxyde est une base, hydroxyde caustique, peu corrosif, très peu hydrosoluble. La solubilité du calcium hydroxyde a été mesurée par AMADEO, où il montre

qu'elle décroit avec la température (**Albert, 1986)**. Le Tableau IV représente quelques valeurs de solubilité du $Ca(OH)_2$ en fonction de la température.

Tableau IV : Solubilité de calcium hydroxyde **(Albert, 1986)**

Température (°C)	**Solubilité du $Ca(OH)_2$ en grammes, pour cent grammes de solution saturée**
0	0,185
25	0,120
75	0,075
100	0,071

I-2-1-4. Caractéristiques physico-chimiques de calcium hydroxyde

Le calcium hydroxyde est une substance existante sous forme d'un cristal incolore ou de poudre cristalline blanche et forme une puissante solution alcaline quand il est en solution. Ce pH élevé est un atout majeur pour lutter contre la prolifération bactérienne et de certains micropolluants. Il est très utilisé dans les industries nécessitant des transformations de faible concentration en base. Le Tableau V résume ses propriétés physico-chimiques.

Tableau V : Caractéristiques physico-chimiques de calcium hydroxyde **(Lafarge, 2011)**

Propriétés	**Description**
Formule moléculaire	$Ca(OH)_2$
Masse molaire moléculaire (g/mol)	74,1
Couleur	Incolore, blanc ou gris
Aspect	Cristal, granules tendres et/ou poudre solide
Odeur	Inodore
Température de fusion	>1000 ºC (décompose)
Température d'ébullition	580 ºC (décompose par perte d'eau)
Densité	2.2 g/cm^3
pH	12,4 (solution aqueuse saturée à 25 ºC)
Solubilité dans l'eau	1730 mg/L (à 20 ºC)
Autres solubilités	Insoluble dans l'alcool éthylique ; dissout dans l'acide avec évolution de la chaleur
Réactivité dans l'air	Capacité d'absorber du CO_2 dans l'air pour former le $CaCO_3$
Stabilité	Stable ; incompatible avec les acides forts, les sels d'ammonium et l'aluminium métallique

I-2-2. Applications du calcium hydroxyde

Également connue sous le nom de chaux hydratée ou chau délitée, le $Ca(OH)_2$ est couramment utilisé pour préparer le mortier de chaux. Il forme un solide chargé duveteux qui aide à éliminer les particules plus petites de l'eau, ce qui donne un produit plus clair. Cette application est rendue possible par le faible coût et la faible toxicité. Dans l'industrie du papier, il est un intermédiaire dans la réaction de production d'hydroxyde de sodium. Cette conversion fait partie de l'étape de caustification du procédé Kraft de fabrication de pâte **(Greenwood *and* Earnshaw, 1997)**.

I-2-3. Comportement des matériaux d'altération en milieu riche en calcium

La stabilisation des matériaux d'altération et la saturation de la capacité d'échange cationique se font par addition du liant chaux hydratée ($Ca(OH)_2$). Cet ajout provoque une augmentation de la quantité d'ions Ca^{2+} et OH^- en solution dans les matériaux d'altération humides. Ces ions par la suite vont réagir avec les constituants dudit matériau, modifiant ainsi leurs caractéristiques par différents processus physico-chimiques à court et à long terme. L'utilisation du $Ca(OH)_2$ dans des formulations argileuses aboutit principalement à l'amélioration des caractéristiques mécaniques du matériau final selon les conditions de mise en œuvre. L'apport d'une grande quantité du $Ca(OH)_2$ a pour but majeur d'apporter les ions Ca^{2+} en solution qui sont les seuls cations majoritaires dans ladite solution. Les ions Ca^{2+} sont généralement piégés par les argiles. Or ces ions Ca^{2+} sont impliqués dans la formation des hydrates responsables du développement des propriétés mécaniques des produits cimentaires. Le mécanisme repose sur l'addition du $Ca(OH)_2$ ou du CaO sur les matériaux d'altération d'Ourlago et de Touksou induisent la floculation des particules d'argiles, ceci due précisément à la substitution des ions sodium (Na^+) qui sont monovalents par les ions Ca^{2+} issus du $Ca(OH)_2$ provoquant ainsi une compensation de la charge électrostatique à la surface des particules d'argiles. Comme conséquence immédiate, nous assistons à la réduction des forces de répulsion électrochimique entre elles. Ceci engendre une adhésion des particules d'argiles sur les amas. De plus, la présence d'ions OH^- issus du $Ca(OH)_2$, cause l'augmentation du pH à une valeur maximale de 12,5 favorisant ainsi des réactions pouzzolaniques. Pour cela, l'aluminium (Al) et le silicium (Si) contenus dans la matrix des argiles se dissolvent et se combinent avec du Ca^{2+} disponible conduisant aux produits cimentaires. Des travaux similaires ont été effectués par **(Miqueleiz et *al*., 2012)**. La figure 18 ressort les interactions qui existent entre les ions calcium et la surface basale siliceuse des matériaux argileux.

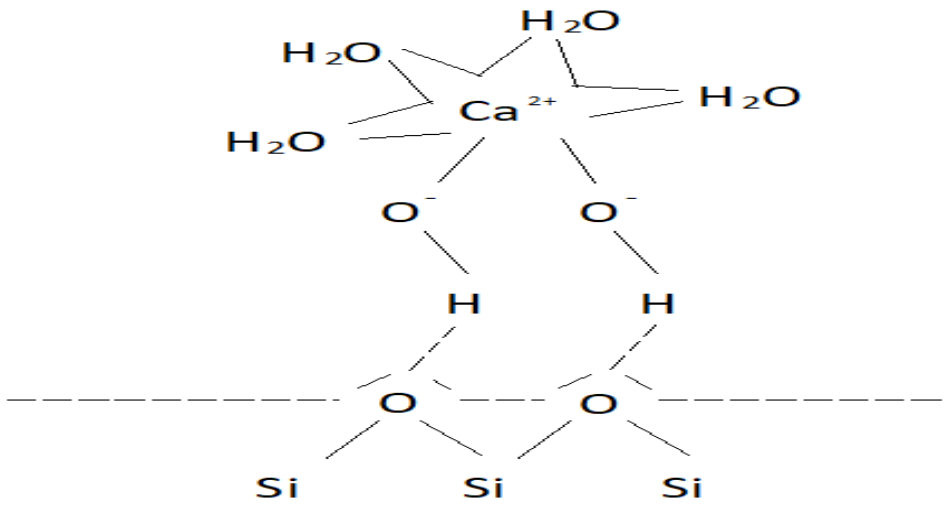


Figure 18 : Mécanisme d'adsorption de Ca^{2+} sur la surface basale siliceuse des argiles **(Koffi., 2006)**

I-3. Colorants

I-3-1. Généralités sur les colorants

Les colorants sont des composés généralement organiques, naturels ou synthétiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués (**Sen, 2005**). Les premières matières colorantes étaient d'origines végétales ou même animales. A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille **(Abdelmalk, 2003)**. Ils sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). D'après **(Belattar et Debbache, 2018)**, les colorants trouvent leurs applications dans les grands domaines tels que l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire), de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ; l'imprimerie (encres, papiers) ; l'industrie du bâtiment : peintures (pigments) ; l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires) ; l'industrie des matières plastiques (pigments) et l'industrie des cosmétiques.

En général, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques (Tableau VI) (**Guivacrch, 2004**). Les chromophores sont des groupements d'atomes qui portent au moins une double liaison et ils forment avec le reste de la molécule une séquence conjuguée. Les auxochromes sont quant à eux des groupes d'atomes ionisables capables de changer la fréquence d'adsorption d'un chromophore. Ils permettent la fixation des colorants sur la substance.

Tableau VI : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante **(Guivacrch, 2004)**

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 (─OH)
Nitro (─NO_2 ou ═N─OH)	Alkoxyl (─OR)
Sulphure ((>C═S)	Groupements donneurs d'électrons

I-3-2. Classification des colorants

Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique (classification chimique), soit sur leurs méthodes d'application des colorants aux différents substrats tels que textile, papier, cuir etc. (classification tinctoriale) **(Donzé, 2008)**. Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule. Cependant, les auxochromes définissent la classe tinctoriale. Ces deux modes de classification sont loin d'être identiques ; la preuve en est le cas des colorants réactifs, qui se distinguent par la possibilité d'établir une véritable liaison covalente avec le substrat, mais dont le chromophore peut être issu de plusieurs catégories chimiques de colorants, en particulier les familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines **(Guivacrch, 2004)**.

I-3-2-1. Classification chimique

Dans cette catégorie, on distingue les colorants azoïques, les colorants anthraquinoniques, les colorants indigoïdes, les colorants polyméthiniques, les colorants nitrés et nitrosés, les colorants xanthènes, les colorants phtalocyanines et les colorants thiazines.

Les colorants azoïques : ils sont caractérisés par la présence d'un chromophore qui est le groupe fonctionnel azo (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. La Figure 19 représente la structure de la molécule de l'azobenzène qui est la plus petite dans la famille des colorants azoïques.

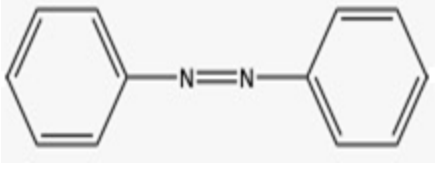


Figure 19 : Structure de l'azobenzène **(Guivacrch, 2004)**

Ce groupement azoïque peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les diazoïques, trisazoïques, etc. La présence de ces composés dans les effluents industriels représente un impact dangereux sur l'environnement et sur la santé humaine puisqu'ils sont stables et résistants à la biodégradation. Ils sont toxiques, cancérigènes et récalcitrants aux traitements biologiques. Sur le plan de l'application, cette catégorie de colorants représente actuellement la plus répandue car elle est représentative d'un taux de plus de 50% de la production mondiale des matières colorantes **(Robert et *al.*, 2000)**. Les colorants azoïques regroupent les colorants acides, basiques, directs, réactifs et dispersés. Dans le cadre de notre travail, l'étude porte sur le colorant Acide Orange 52 qui est le plus simple modèle de cette grande famille de composés organiques. Ce colorant est très utilisé dans les industries textiles, alimentaires, de l'imprimerie, du papier, en pharmacie, dans les laboratoires de recherche **(Mittal et *al.*, 2007)**.

Les colorants anthraquinoniques : ils sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale est dérivée de l'anthracène, leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher de groupes hydroxyles (-OH) ou amino ($-NH_2$). Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose.

Les colorants indigoïdes : cette catégorie de colorants tire leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Ils sont utilisés comme colorants en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux **(Chen *and* Wang, 2004)**.

Les colorants polyméthiniques : ils sont caractérisés par la présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthinique ; ils possèdent une faible résistance à la lumière et sont de bons sensibilisateurs photographiques (particulièrement les cyanines).

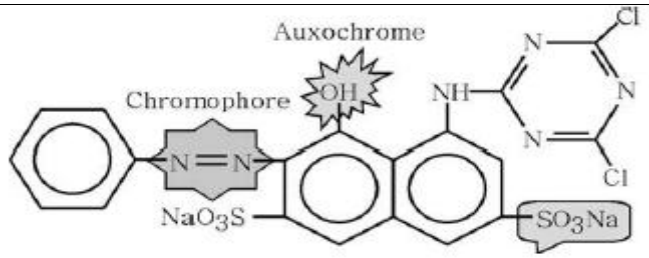
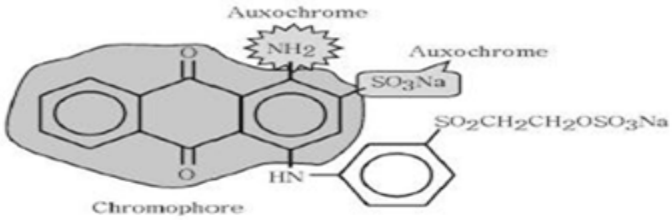
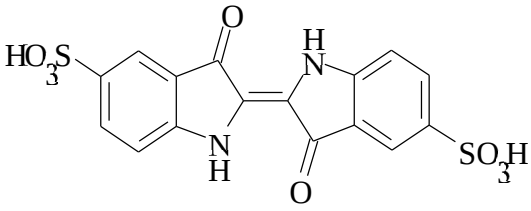
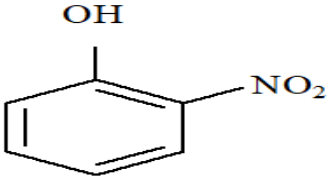
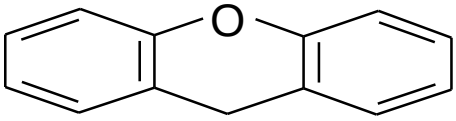
Les colorants nitrés et nitrosés : ils sont caractérisés par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho par rapport à un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) ; leur structure est simple, et ils sont très limités en nombre, relativement moins chers, moins répandus et présentent un faible intérêt industriel.

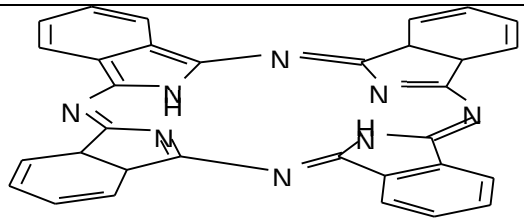
Les colorants xanthènes : ils sont des composés organiques tricycliques. Ils constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors de l'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants dans les industries alimentaire, cosmétique, textile et dans l'impression **(Tragneg *and* Suiclan, 1989)**.

Les colorants phtalocyanines : ils ont une structure complexe basée sur un atome central métallique. Ils sont employés dans l'industrie de pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles. Ils sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique. Ils sont principalement utilisés dans la fabrication des encres.

Les colorants thiazines : ce sont des composés hétérocycliques constitués d'un cycle ou anneau de six atomes, un anneau contenant quatre de carbones, un d'azote et un de soufre et comportant deux liaisons doubles. Le tableau VII donne quelques exemples de structures des colorants de la classification chimique.

Tableau VII : Exemples de structures des colorants de la classification chimique **(Crepy, 2004)**

Types de colorants	**Exemples de structures**
Azoïque	 Rouge réactif 2
Anthraquinonique	 Bleu de réactif
Indigoïde	 structure du carmin d'indigo
Nitré et nitrosé	 colorant Nitrosé
Xanthène	 structure du xanthène

Phtalocyanine	

structure de la phtalocyanine

I-3-2-2. Classification tinctoriale

Les principaux colorants de cette classe sont :

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

Les colorants de cuve : ce type de colorants est insoluble dans l'eau et utilisés pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve de bonne résistance aux agents de dégradation. Son action se déroule en deux étapes. La première étape est une réduction alcaline du colorant qui permet la formation de leuco-dérivé (forme soluble) et la deuxième étape est une ré-oxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale qui permet sa fixation sur la fibre. Les colorants de cuve permettent de teindre les fibres cellulosiques (notamment le coton) et les fibres animales.

Les colorants réactifs : ils sont solubles dans l'eau et caractérisés par la présence de groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines et par la présence d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres.

Les colorants à mordants : ils sont caractérisés par la présence d'un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

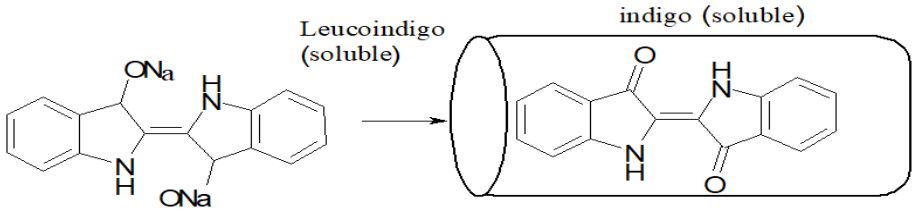
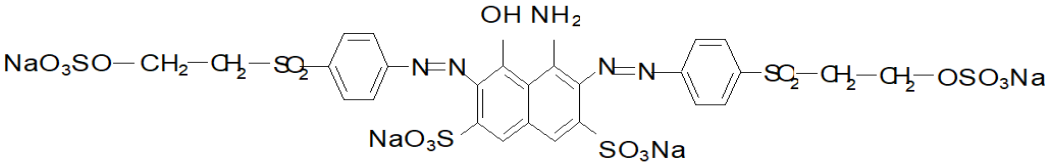
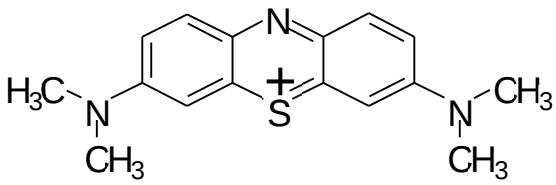
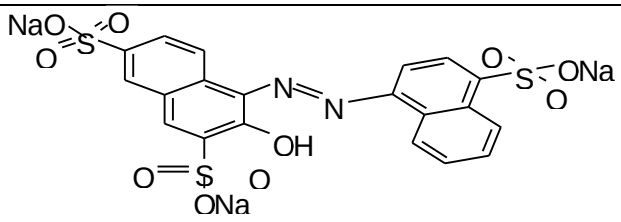
Les colorants basiques ou cationiques : à l'exemple du bleu de méthylène, ils sont solubles dans l'eau car ce sont des sels d'amines organiques. Ils forment des liaisons solides entre leurs sites cationiques et les sites anioniques des fibres et possèdent une faible résistance à la lumière car ils sont photodégradables. De nombreux colorants basiques présentent un impact dangereux sur l'environnement. Leurs manipulations doivent se faire correctement. Ce type de colorants peut être appliqué sur le coton, sur certains types de polyamides et de polyester modifiés.

Les colorants acides ou anioniques : ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupes carboxylates et sulfonâtes. Ils possèdent une affinité élevée aux fibres textiles et ils permettent

de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide).

Les colorants dispersés : ils sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'un processus de teinte à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques afin de se fixer. Le Tableau VIII représente quelques exemples de structures des colorants issus de la classification tinctoriale.

Tableau VIII : Exemples de structures des colorants de la classification tinctoriale.

Types de colorants	**Exemples de structures**
De cuve	 Formation du colorant cuve soluble
Réactif	 Noir Réactif 5
Basique ou cationique	 Bleu de méthylène
Acide ou anionique	 C.I. Acid Red 27

I-3-3. Toxicité des colorants synthétiques

I-3-3-1. Toxicité des colorants azoïques

Une étude effectuée sur le recoupement des DL_{50} (dose létale pour 50% de la population) avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques **(Zollinger, 1987)**. Or le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies **(DEPA, 2000)**.

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal **(Combes *and* Havenland-Smith, 1982 ; IARC, 1982 ; Brown, 1993 ; DEPA, 2000 ; Tsuda et *al.*, 2000)**.

L'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme **(EPA, 1998)** et ils ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines **(IARC, 1982)**. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique (enzyme azo-reductase P_{450}) **(Zollinger, 1987)** des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène **(IARC, 1987 ; EPA, 1998)**. La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro ($-NO_2$) et halogènes (particulièrement le chlore (Cl)).

I-3-3-2. Toxicité des triphénylméthanes

Les composés de la famille des triphénylméthanes sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères (**Cho et *al.*, 2003)**. **(Culp et *al.*, 2002)** a établi que le vert malachite, colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères. La nature cancérigène des triphénylméthanes se manifeste principalement par leurs métabolites leuco dont les dérivés N-déméthylé sont obtenus par voie bactérienne ou levure **(Kwasniewska, 1985)**. Ces composés peuvent subir une activation métabolique semblable à celle observée avec les amines aromatiques, avant de réagir directement sur l'ADN (**Cho et *al.*, 2003)**. Dans le cas

du vert malachite, c'est suite à l'exposition à son métabolite, le leuco-(vert malachite), que le nombre de cancer chez les rats et les souris augmente **(Culp et *al.*, 2002)**. Son homologue, le cristal violet, est dégradé par digestion bactérienne en une cétone de Michler et p-diméthylaminophénol **(Azmi et *al.*, 1998)**. Or ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes **(Au et *al.*, 1978)**. Par conséquent le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ.

I-3-4. Pollution par les colorants et procédés de traitement

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Ceci est dû en grande partie au degré de fixation des colorants aux fibres cellulosiques ou au manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer. Comme nous avons pu le voir auparavant, ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée. Le Tableau IX résume l'estimation des degrés de fixation des différentes classes de colorants aux fibres de textile.

Tableau IX : Estimation des degrés de fixation des différentes classes de colorants aux fibres de textile **(Easton, 1995)**

Classe de colorant	Fibres utilisées	Degré de fixation (%)	Pertes dans l'effluent (%)
Acide	Polyamide	80 – 95	5 – 20
Azoïque	Cellulose	90 – 95	5 – 10
Basique	Acrylique	95 – 100	0 – 5
De cuve	Cellulose	80 – 95	5 – 20
Direct	Cellulose	70 – 95	5 – 30
Dispersé	Synthétique	90 - 100	0 – 10
Réactif	Cellulose	50 – 90	10 – 50
Soufré	Cellulose	60 – 90	10 – 40
Métallifère	Laine	90 - 98	2 – 10

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage.) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide.

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

I-3-4-1. Méthode biologique

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

Le mode de traitement aérobie qui se déroule dans un bassin constitué de boues actives sur lesquelles les polluants organiques vont subir une biodégradation par les bactéries et les autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Cette opération se caractérise par une efficacité vis-à-vis de certains polluants organiques. Par contre les colorants possédants une structure chimique complexe et un poids moléculaire important tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs exhibent une forte résistance à la biodégradation (**Pagga *and* Taeger, 1994**).

Le mode de traitement anaérobie est basé sur la dégradation des polluants organiques par des microorganismes en absence de dioxygène de l'air. Il conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce mode de traitement présente une efficacité importante pour la décoloration des effluents particulièrement ceux qui ont une demande chimique en oxygène (DCO) relativement élevée. Par contre, pour certains colorants notamment les azoïques, la dégradation anaérobie provoque la formation des amines qui sont plus toxiques que les composés initiaux (**Weber *and* LeeWolfe, 1987)**.

I-3-4-2. Méthode physique

I-3-4-2-1. Adsorption sur les phases solides

L'adsorption sur les phases solides est une méthode qui a donné des résultats prometteurs pour l'élimination des colorants. De nombreux matériaux ont montré des capacités considérables de rétention de ces polluants. Le charbon actif est parmi les adsorbants les plus utilisés. Sa surface spécifique importante riche en sites actifs permet d'adsorber la plupart des colorants (**Kannan et Sundaram**, **2001**). Cependant, cette famille de matériaux reste onéreuse et difficile à régénérer d'où la nécessité de trouver d'autres alternatives (**Rafatullah et *al*., 2010**) ont répertorié dans une mise au point, les différents adsorbants de faible coût utilisés pour

adsorber le bleu de méthylène. Parmi ces supports, on cite les matériaux d'altération, les bio-adsorbants et les déchets solides agricoles.

I-3-4-2-2. La coagulation-floculation

Pour réduire la teneur des colorants dans les eaux usées, plusieurs travaux se sont intéressés à l'utilisation de cette technique. Certains auteurs à l'instar de **Tan et *al.*, 2000** l'ont appliquée pour le traitement des colorants réactifs et les effluents industriels en utilisant $MgCl_2$ comme coagulant. Les résultats trouvés montrent l'influence du pH sur la coagulation. Un taux maximum d'élimination a été détecté à pH compris entre 10 et 11. **Kim et *al.*, 2004** ont utilisé le chlorure ferrique comme coagulant et ils ont montré une grande capacité d'élimination des matières colorantes surtout pour les colorants dispersés. **(Sanghi et *al.*, 2006)** ont utilisé un coagulant naturel extrait à partir des plantes et ils ont conclus que le pH, la dose du coagulant et la structure des matières colorantes ont une grande influence sur l'efficacité de cette opération.

L'électrocoagulation est un procédé électrochimique de la coagulation. (**Yang et McGarrahan, 2005)** ont montré son efficacité pour l'élimination des colorants qui sont caractérisés par une structure chimique très complexe comme les colorants azoïques et les colorants anthraquinoniques.

I-3-4-2-3. Les techniques membranaires

On distingue quatre types de membranes utilisées pour l'élimination des colorants synthétiques. Elles sont appliquées dans la microfiltration, la nanofiltration, l'osmose inverse et l'ultrafiltration. La microfiltration est généralement utilisée pour la rétention des colorants dispersés ou de cuve (insoluble dans l'eau) (**Vander Bruggen et *al.*, 2004**). L'ultrafiltration est généralement utilisée pour la purification de l'eau souterraine. Elle possède une grande efficacité en combinaison avec la méthode coagulation/floculation. (**Petrova et Stoychev, 2003**) ont expérimenté cette technique pour la rétention des colorants bifonctionnels. La nanofiltration donne souvent des taux d'élimination importants des colorants présents dans des effluents de l'industrie textile. Le taux de rétention dépasse les 97% (**Akbari et *al.*, 2002**).

I-3-4-3. Méthode chimique

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

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

Le procédé d'oxydation avancée (Abéga et *al.*, 2019) est basé sur la génération d'un radical ·OH qui est un oxydant très fort ((E° = 2,8 V/ESH à 25°C) et très réactif capable d'oxyder des contaminants organiques qui sont réfractaires. Ci-dessous les principales méthodes de génération de ce radical :

Procédé Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) : Ce procédé est une combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} (réactif fenton). Il en résulte la formation du radical hydroxyle. Selon de nombreuses études ce procédé possède une grande efficacité pour l'élimination des colorants synthétiques. Mais il est influencé par plusieurs paramètres comme le temps de contact, la température, la concentration en peroxyde d'hydrogène et en fer et le pH (**Lin et Peng, 1995**).

Peroxonation (O_3/H_2O_2) : La décomposition de l'ozone (O_3) en présence du peroxyde d'hydrogène favorise la formation du radical hydroxyle. Ce procédé est considéré plus efficace que l'ozonation simple. Il est capable de fonctionner même dans les eaux de forte turbidité. Mais son efficacité est tributaire de la nature du polluant **(Slokar *and* Le Marechal, 1998)**.

Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/H_2O_2) : ce procédé consiste à irradier le peroxyde d'hydrogène par des rayons UV (longueurs d'onde UV de 200 à 280 nm) afin de générer le radical hydroxyle. (**Shu et *al.*, 2004**) ont étudié l'élimination des colorants azoïques par la combinaison des rayonnements UV avec H_2O_2. Ils ont atteint une décoloration de 90% de ce colorant après seulement vingt minutes (20 min) de traitement. Pour avoir une efficacité suffisante de l'oxydation des polluants par ce procédé, il est nécessaire d'opérer à une dose élevée en peroxyde d'hydrogène et aussi en intensité de la lumière UV. Le pH du milieu doit être optimisé afin d'éviter la formation de précipités.

Photocatalyse du peroxyde d'hydrogène ($TiO_2/UV/H_2O_2$) : Plusieurs facteurs sont à l'origine de la large utilisation du TiO_2 comme photocatalyseur tels que son faible coût et sa stabilité aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique. En outre, ce semi-conducteur est biologiquement et chimiquement inerte. (**Zhang et *al.*, 2013**) ont appliqué ce procédé pour l'élimination du bleu de méthylène avec un pourcentage de décoloration de 98% après seulement un temps extrêmement court de dix secondes de traitement.

I-3-5. Principaux avantages et inconvénients des procédés physico-chimiques

Le Tableau X résume les différentes méthodes physico-chimiques de traitement contenant des ions métalliques et des colorants en milieu aqueux, ainsi que leurs avantages et leurs inconvénients. A l'exception de la précipitation, les procédés physico-chimiques sont d'une bonne efficacité, au vu des taux d'élimination des polluants rapportés.

Tableau X : Avantages et inconvénients des différentes méthodes physico-chimiques

Procédés	Avantages	Inconvénients
Coagulation-précipitation	Coût très abordable ; mise en œuvre relativement simple	Production de boue importante ; faible sélectivité vis-à-vis des polluants
Filtration membranaire	Bonne capacité d'élimination des colorants et des cations métalliques	Risque de colmatage et coût élevé ; production de boue concentrée
Echange d'ions	Bonne capacité d'élimination d'une grande variété de polluants métalliques et de colorants	Nécessité de régénérer la résine ; coût des solvants de régénération élevé
Adsorption	Très efficace pour l'élimination des polluants métalliques et de colorants	Coût relativement élevé ; nécessité de régénérer l'adsorbant

I-3-6. Elimination des colorants par les matériaux argileux

Parmi les alternatifs adsorbants moins coûteux et couramment utilisés, les matériaux argileux occupent une place de choix. L'adsorption des colorants sur les argiles est considérée comme la meilleure solution car très économique **(Gupta *and* Subas., 2009)**. Depuis plusieurs décennies déjà, l'utilisation des minéraux argileux tels que la bentonite, la sépiolite, la palygorskite, le kaolin comme principaux matériaux bruts ont été étudiées dans la décoloration. Bien que l'adsorption sur des colorants sur les minéraux argileux soit dominante par le processus d'échange ionique, la capacité d'adsorption peut varier significativement avec le pH de la solution **(Grini, 2006)**. **Al-Ghouti et *al* (2003)** ont examiné le mécanisme d'adsorption du colorant sur la diatomite couramment appelé terre de diatomées. Ils ont montré que le mécanisme d'élimination du colorant est contrôlé par l'adsorption physique (dépendant de la taille des particules) et de la présence des interactions électrostatiques (dépendant du pH). Parmi

les espèces argileuses, la montmorillonite à cause de sa surface spécifique et de ses propriétés de la capacité d'échange cationique élevées est considérée comme moins couteuse car est au moins 20 fois moins chère que le charbon actif **(Babel *and* Kurniawan, 2003)**.

Dans la plupart des cas, la capacité d'adsorption des colorants cationiques ou basiques ont tendance à augmenter la vitesse que les colorants anioniques ou acides à cause de de leurs propriétés d'échange cationique avec les argiles **(Grini, 2006)**. (**Roulia *and* Vassiliadis, 2005 ; Roulia *and* Vassiliadis, 2008)** ont examiné la rétention du colorant basique C.I Bleue Basique 41 sur la montmorillonite, la bentonite, le perlite brute. Les expériences ont démontré que, les argiles sont des très bons adsorbants comparés aux perlites, mais leur pouvoir de rétention est subjectif due à l'augmentation de certains paramètres tels que le pH et la température. La différence dans les mécanismes d'adsorption des colorants a été présentée de façon détaillée par des analyses par spectroscopie visible. Les résultats ont montré que l'adsorption des molécules de colorants sur la montmorillonite s'effectue initialement au niveau de sa surface via la formation de liaisons hydrogénés ou ponts d'hydrogène, avant la migration du colorant vers l'espace inter lamellaire résultat de son insertion dans l'argile. Au niveau des couches silicatées, les molécules de colorants pourraient adopter différentes orientations. Dans le cas de la bentonite, l'insertion du colorant dans l'espace inter lamellaire a été rapidement observé.

Plusieurs travaux ont porté sur l'importance des minéraux argileux pour l'élimination des colorants des eaux usées textiles **(Grini, 2006 ; Gupta *and* Subas., 2009)**. **Guo et *al* (2008)** ont rapporté que la céramsite préparée à partir de palygorskite a démontré une efficacité d'élimination très élevée des eaux usées de teinture, avec une quantité de décoloration de 635 $mL.g^{-1}$ et 81 %. La réduction de la demande en oxygène (COD) a été atteinte. **Vimonses et *al* (2009)** ont étudié et comparé les capacités d'adsorption de quelques argiles naturelles d'Australie sur le Rouge Congo qui est un colorant anionique. Les tests d'adsorption ont montré que la bentonite sodique (Na-bentonite) présente une meilleure efficacité de rétention par rapport à aux autres matériaux argileux. Les recherches plus approfondies sur les mélanges de Na-bentonite, de kaolinite et de zéolite avec la chaux ont démontré une parfaite amélioration de la capacité d'adsorption du colorant avec le potentiel d'être recyclable au moins cinq fois **(Vimonses et *al*., (2009)**. Un bon nombre de nano argiles modifiées et de montmorillonite ont été examinés comme adsorbants pour les colorants anioniques, cationiques et non ioniques. **Yang et *al* (2005)** ont détaillé les différentes capacités d'adsorption de ces argiles mettant en évidence leurs propriétés structurales, morphologiques et chimiques. Cette étude a montré qu'avec une certaine modification, ces nano argiles pourraient devenir des excellents adsorbants des colorants cationiques, anioniques et non ioniques. **Juang et *al* (1997)** ont quant à eux évalué

la possibilité des argiles modifiées à l'acide dans l'optique d'éliminer les colorants acides, basiques, dispersés, réactifs et directs où la meilleure capacité d'adsorption a été observée pour les colorants basiques.

Eren et *al* (2010) ont étudié l'équilibre d'adsorption, la cinétique et les études thermodynamiques du colorant Basique Crystal Violet par une sépiolite modifiée par le manganèse oxyde. La capacité d'adsorption de cette sépiolite modifiée était environ quatre fois supérieure à celle des argiles brutes, et la réaction d'adsorption obéissait à l'isotherme de Langmuir et à la cinétique pseudo-second ordre. Il a été suggéré que l'isotherme d'adsorption dépendait probablement des propriétés de surface et de l'affinité des adsorbants.

I-4. Phénomène d'adsorption

I-4-1. Généralités sur l'adsorption

D'après **(Neimark *and* Ravikovicth, 1998)**, l'adsorption est un phénomène de surface spontané par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces des solides selon divers processus plus ou moins intenses. Le terme sorption est utilisé pour décrire la fixation d'une substance à une surface avec création d'interactions. De nos jours, la technique de séparation par adsorption constitue l'une des technologies les plus importantes parmi les technologies qui ne sont pas basées sur l'équilibre vapeur liquide. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (soit thermodynamique soit cinétique) des différents constituants gazeux ou liquides par des adsorbants grâce à des interactions spécifiques entre les surfaces des adsorbants et les molécules adsorbées.

Ce fonctionnement dynamique conduit souvent à une certaine complexité des procédés d'adsorption. A l'interface adsorbant - adsorbat, il peut se produire en fonction des conditions du milieu et de la nature de l'adsorbant, deux phénomènes :

- ✓ Si l'adsorbat se fixe à la surface de l'adsorbant, il se produit l'adsorption qui est un phénomène de surface ;
- ✓ Par contre, si l'adsorbat pénètre l'adsorbant, il se produit l'absorption qui, elle se définit par le remplissage d'un corps poreux par le liquide sans que ce dernier soit retenu par une force autre que la capillarité **(Ketcha et *al.*, 2012)**. La Figure 20 représente les deux phénomènes d'interface.

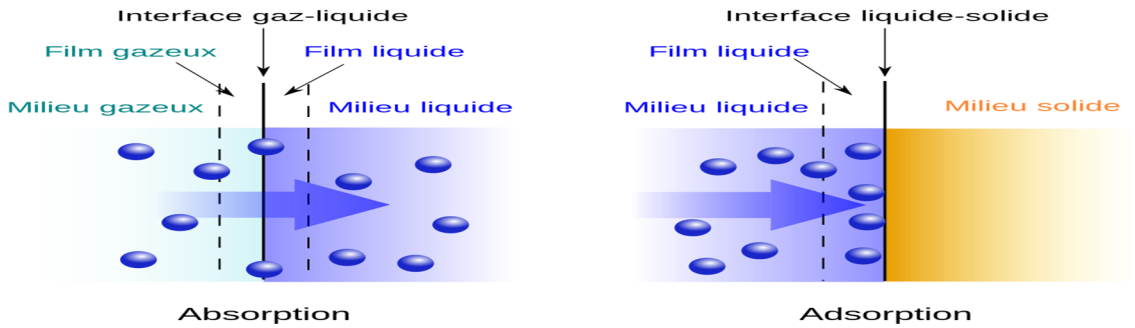


Figure 20 : Phénomènes d'interface entre adsorbant – adsorbat **(Ketcha et *al.*, 2012)**

I-4-2. Types d'adsorption

(Inglezakis *and* Poulopoulos, 2006) ont montré que la sorption peut être divisée en terme physique, chimique ou électrostatique en fonction du type d'interactions se produisant entre l'adsorbant et l'adsorbat.

La sorption physique ou physisorption (Figure 21) implique la formation d'interactions physiques faibles où aucun échange d'électrons n'est observé. De plus seules des forces de Van der Waals à longue portée relativement faibles peuvent se former entre la surface et l'adsorbat, ainsi qu'entre les adsorbats. Les interactions adsorbat-surface étant faibles, ce type d'adsorption peut être facilement inversé par chauffage d'où sa réversibilité. Par conséquent, ce type d'adsorption n'est stable qu'à des températures inférieures à 150°C. En raison des faibles forces de Van der Waals entre l'adsorbat et l'adsorbant, les interactions latérales sont très importantes pour les molécules sorbées **(Kolasinski, 2012)**. L'adsorption physique met aussi en évidence de très faibles interactions électrostatiques de type dipôles-dipôles, liaison hydrogène. Elle est également rapide et n'entraine pas de modification des molécules adsorbées ni de la surface. Elle se produit en des multicouches et une faible chaleur d'adsorption allant de 20 à 40 kJ.mol^{-1} **(Hameed et *al.*, 2007)**. De ce fait, la désorption peut donc être totale.

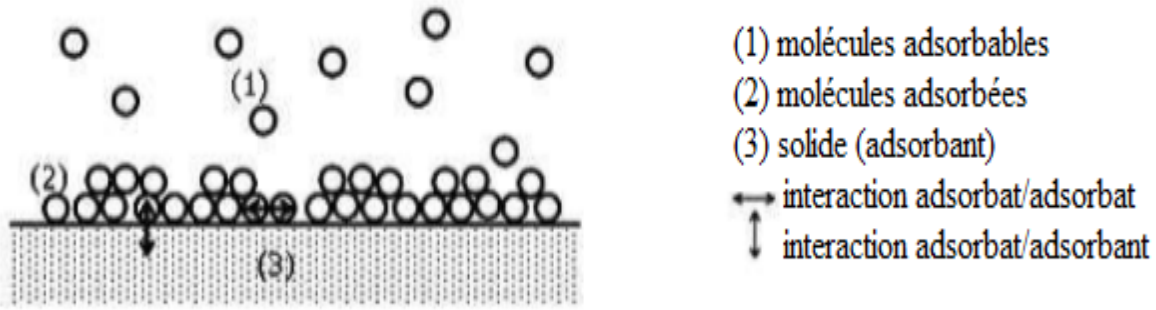


Figure 21 : Schéma de l'adsorption physique

De la nature des forces de physisorption, il ressort que l'interaction entre une molécule adsorbée et la surface du solide est due d'une part à des forces de dispersion (forces dites de London), ce sont des forces attractives d'une portée relativement longue et d'autre part à des forces de répulsion qui deviennent prépondérantes à courte distance (quand les atomes sont tellement proches que leurs nuages électroniques s'interpénètrent). L'énergie de dispersion entre deux molécules peut être exprimée par l'expression :

$$E_d = \frac{C}{r^6} \quad \text{.....(7)}$$

r: distance entre les centres des atomes ; **C** : constante qui dépend de la polarisabilité dynamique des atomes. Cette équation résulte des interactions dipôle-dipôle uniquement. Si les interactions dipôle- quadripôle ou quadripôle-quadripôle sont prises en compte, on obtient:

$$E_d = -\frac{C}{r^6} - \frac{C''}{r^8} - \frac{C'''}{r^{12}} \quad \text{.....(8)}$$

Les forces répulsives peuvent, en général, être exprimées sous la forme:

$$E_r = Br^{-m} \quad \text{.....(9)}$$

où B et m sont des constantes. Les valeurs empiriques de m sont comprises entre 9 et 14. Lennard-Jones a montré que lorsque les équations précédents sont additionnées, un bon accord avec les propriétés physiques des gaz et des cristaux pouvait être trouvé avec m = 12, donnant le potentiel (6-12) dit potentiel de Lennard-Jones:

$$E = -\frac{C}{r^6} - \frac{B}{r^{12}} \quad \text{.....(10)}$$

Cette équation est souvent exprimée en fonction de r_0, distance de séparation à l'équilibre pour laquelle $\frac{d_E}{d_r} = 0$ et de ε, valeur de E. Quand cette distance est r, on obtient:

$$E = \varepsilon \left[\left(\frac{r_o}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{r_o}{r}\right)^6\right] \quad \text{.....(11)}$$

La sorption chimique ou chimisorption implique la formation de nouvelles liaisons chimiques entre la molécule adsorbée et le site de surface. Dans la sorption chimique, un échange d'électron a lieu entre la molécule adsorbée et le site de surface. Ce mécanisme de sorption est caractérisé par des énergies d'interactions plus élevées, équivalentes à des liaisons chimiques fortes (≥ 100 kJ. mol^{-1}) et peut être plus stable à haute température. La sorption électrostatique implique la formation d'attractions coulombiennes entre les ions adsorbés et les groupes fonctionnels chargés.

Le terme **sorption électrostatique** est utilisé spécifiquement pour l'échange d'ions. L'adsorption est utilisée pour décrire l'adsorption des composants (gazeux, liquides ou solides) sur les surfaces externes ou internes des solides. Selon la deuxième loi de la thermodynamique, l'adsorption de substances sur les solides a lieu pour réduire la tension superficielle, donc

l'énergie de surface libre des solides. De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur, ce qui peut conduire à un échauffement du solide. Les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique sont consignées dans le Tableau XI.

Tableau XI : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique **(Millot, 1964 ; Abéga et *al.*, 2019)**

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique de type covalente plus caractère ionique
Température de processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Très rapide, indépendante de la température	Très lente dans la plupart des cas
Chaleur d'adsorption	Faible (< 10 kcal/mol)	> 10 kcal/mol
Nombre de couche d'adsorbat	Adsorption en plusieurs couches possibles	Adsorption monocouche
Energies de liaison	0 et 40 kJ/mol	> 80 kJ/mol
Etat de surface	Adsorption en une ou plusieurs couches possibles	Adsorption en monocouche

I-4-3. Facteurs influençant le processus d'adsorption

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

- ✓ Structure des adsorbants

Elle joue un rôle capital dans le piégeage des différents composés organique et inorganique présents dans les eaux. La taille des particules, la surface spécifique et la porosité sont les principales propriétés qui affectent l'affinité d'un adsorbant vis-à-vis du soluté.

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

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

- ✓ Nature de l'adsorbat

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont déterminantes et jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant. La structure moléculaire est l'un des principaux paramètres qui influence la rétention des adsorbats. Plus la structure moléculaire est volumineuse plus sa rétention par certaines phases solides est difficile. Par ailleurs, l'adsorption des solutés est conditionnée par la composition de la solution puisqu'en présence simultanée de plusieurs espèces génère une concurrence vis-à-vis des sites d'adsorption surtout pour celles qui possèdent une structure similaire. D'après la règle de Lundenius **(Masschelein, 1996)** : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Par contre, d'après les règles de Traube (**Tchobanoglous et *al.*, 2003)** : « l'adsorption à partir des solutions aqueuses croît lorsqu'on parcourt une série d'homologue ».

- ✓ Le pH

Le pH est un paramètre prédominant dans le processus d'adsorption. D'après (**Wang *et al.*, 2007)**, Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat, mais aussi le mécanisme d'adsorption. Son effet sur la rétention des contaminants ou polluants est souvent étudié. Dans la plupart des cas, le pH faible favorise l'adsorption des anions alors que le milieu alcalin favorise celle des cations. Dans la plupart des cas d'adsorption, particulièrement celle des substances acides, les meilleurs résultats sont obtenus à des pH les plus faibles.

- ✓ La polarité

Tout soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solution aqueuse est importante avec des adsorbants hydrophobes. Par contre, elle est non significative avec les

adsorbants polaires très hydrophiles. L'adsorption est fortement influencée par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène et.) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués **(Essomba et *al.*, 2014)**.

- ✓ Température

L'adsorption est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solide-liquide. Elle est un phénomène qui peut être exothermique, endothermique ou athermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. Elle est donc conditionnée par la température. Ainsi, l'augmentation de la température favorise la diminution de la capacité d'adsorption et les processus de chimisorption **(Harki, 2013)**, alors que son abaissement favorise l'adsorption physique **(Errais, 2011)**.

- ✓ La concentration des espèces chimiques
- ✓ La charge de l'ion en solution

I-5. Les adsorbants : structure poreuse

Le nombre total de pores, leur forme et leur taille déterminent leur capacité d'adsorption ainsi que la vitesse de la dynamique d'adsorption de l'adsorbant. Théoriquement, tous les solides sont des adsorbants. Dans l'industrie, les solides les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. D'une part, les structures poreuses très développées et les grandes surfaces spécifiques de ces matériaux expliquent leurs capacités d'adsorption particulièrement élevées.

I-5-1. Micropores, mésopores et macropores

La classification de la taille des pores proposée par (**Dubinin, 1979)** et complétée par **(Rodriguez-Reinoso *and* Linares-Solano, 1989)** est adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.). Les cinq catégories de pores qui ont été définies sont : les ultramicropores (rayon < 0,7 nm) ; les supermicropores (rayon < 0,2 nm) ; les micropores (rayon < 2 nm) ; les mésopores (2 < r < 50 nm) ; les macropores (r > 50 nm). Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offert à l'adsorption (Tableau XII). Les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores.

Tableau XII : Répartition des pores d'un adsorbant **(Dubinin, 1979)**

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux ($cm^3.g^{-1}$)	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)
Micropores	< 2	0,2 – 0,6	400 – 900
Mésopores	2 – 50	0,02 – 0,1	20 – 70
Macropores	> 50	0,2 – 0,8	0,5 - 2

I-5-2. Les différents processus de transport dans les adsorbants

D'après **(Adamson et Bowden, 1978)**, l'adsorption par échange d'ions, par polarisation des ponts d'hydrogène, celle mettant en jeu une paire d'électrons l'attraction électrostatique sont les mécanismes d'adsorption d'un adsorbât ou soluté sur la surface d'un adsorbant ou solide.

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La Figure 22 représente un adsorbant avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

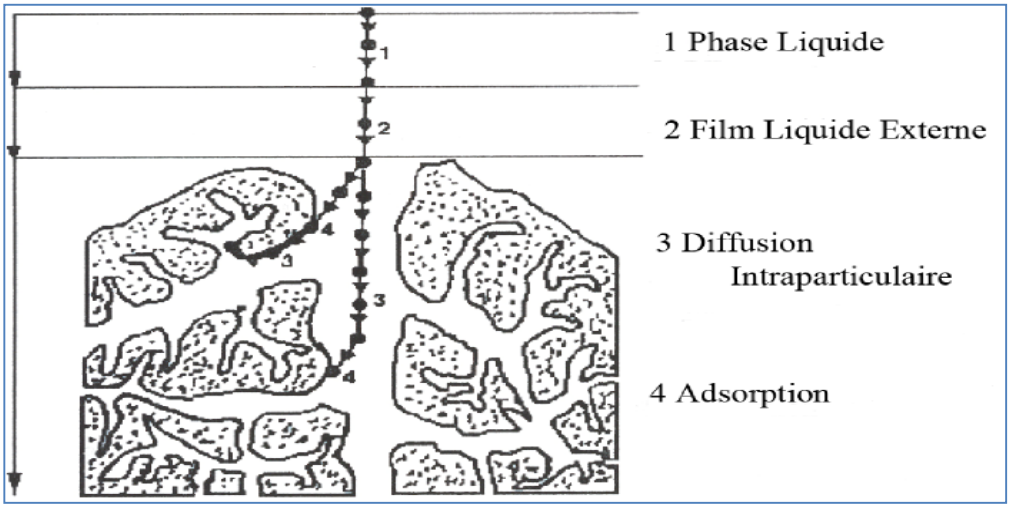


Figure 22 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux **(Adamson et Bowden, 1978**)

Avant son adsorption, l'adsorbat va d'abord passer par plusieurs étapes :

1- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.

2- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).

3- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

4- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I-5-3. Transfert de masse externe : diffusion externe

La diffusion externe qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.

Le coefficient de transfert correspondant k_{fS} peut être estimé par des corrélations obtenues de manière empirique pour les milieux granulaires. Un exemple de ce type de corrélations est celle de Kunii et Levenspiel **(Kunii *and* Levenspiel, 1969)**, valable pour les systèmes gazeux et liquide :

$Sh = 2 + 1{,}8 . R_e . Sc^{1/3}$ ……(12)

$Sh = \frac{k_{fs}+d_p}{D_m}$ ……(13)

$R_e = \frac{\rho_f . u_{sf} . d_p}{\mu_f}$ ……(14)

$S_c = \frac{\mu_f}{\rho_f . D_m}$ ……(15)

Sh : nombre de shawood ; **R_e** : nombre de Reynolds ; **Sc** : nombre de schmidt ; **k_{fS}** : coefficient de transfert à la surface des grains ($m.s^{-1}$) ; **dp** : diamètre des grains d'adsorbant (m) ; **D_m** : coefficient de diffusion moléculaire ($m^2.s^{-1}$) ; **u_{Sf}** : vitesse superficielle d'écoulement ($m.s^{-1}$) ; **μ_f** : viscosité de la phase fluide (Pa.s) et **ρ_p** : masse volumique de la phase fluide ($kg.m^{-3}$).

I-5-4. Transfert de masse interne dans les pores : diffusion interne

Elle a lieu dans le fluide remplissant les pores et les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores. Les coefficients de diffusion effectifs qui regroupent plusieurs phénomènes de migration partant de la diffusion moléculaire en passant par la diffusion de Knudsen (impliquée quand le libre parcours moyen de la molécule est plus grand que la taille des pores) jusqu'à l'écoulement de Poiseuille dans le cas de pores larges décrivent ces transferts.

I-5-4-1. Système gaz

Pour un système gazeux, les coefficients de diffusion effectifs sont corrélés aux diffusivités moléculaires et de Knudsen, via la porosité de l'adsorbant et un facteur de tortuosité pour tenir compte des orientations aléatoires des pores :

$$D_{e,i} = \frac{\varepsilon_p}{\tau_p}\left(\frac{1}{D_{m,i}} + \frac{1}{D_{k,i}}\right)^{-1} \quad \text{.....(16)}$$

Avec, $\mathbf{D_{e,i}}$: le coefficient de diffusion effectif du constituant (i) ($m^2 \cdot s^{-1}$) ; $\varepsilon_\mathbf{p}$: Facteur de tortuosité dans les grains d'adsorbant (-) ; $\boldsymbol{\tau_p}$: Porosité (-) et $\mathbf{D_{m,i}}$ et $\mathbf{D_{k,i}}$: Coefficients de diffusion, respectivement moléculaire et de Knudsen, du constituant (i) ($m^2 \cdot s^{-1}$).

Les diffusivités moléculaires sont calculées par la théorie cinétique des gaz et les diffusivités de Knudsen peuvent être estimées si la taille moyenne des pores est connue :

$$D_{k,i} = 1{,}534.\, d_{pore.}\sqrt{\frac{T}{M_i}} \quad \text{.....(17)}$$

$\mathbf{d_{pore}}$: Diamètre moyen des pores (m) ; $\mathbf{M_i}$: Masse molaire du constituant (i) ($kg.mol^{-1}$) et **T** : Température (K).

Le facteur de tortuosité doit être considéré comme un paramètre empirique, à déterminer expérimentalement. La valeur du facteur de tortuosité se situe généralement entre 2 et 6 pour les adsorbants courants et doit diminuer avec l'augmentation de la porosité.

Une trop grande valeur signifie la présence d'autres mécanismes de transfert tandis qu'une valeur trop faible indique l'implication de la diffusion de surface.

I-5-4-2. Système liquide

Pour un système liquide, quand la taille des molécules est très faible par rapport à celle des pores, la limitation cinétique provient essentiellement de la diffusion moléculaire :

$$D_{e,i} = \frac{\varepsilon_p . D_{m,i}}{\tau_p} \quad \text{.....(18)}$$

La diffusivité moléculaire d'un liquide peut être estimée à partir de la viscosité du liquide en utilisant la formule de Stokes-Einstein :

$$D_{m,i} = \frac{k.T}{3\pi.\,\mu_j.\,\sigma_i} \quad \text{.....(19)}$$

k : est la constante de Boltzmann ; $\boldsymbol{\mu_j}$: la viscosité du solvant j (Pa.s) ; $\boldsymbol{\sigma_i}$: le diamètre des molécules du constituant (i).

La diffusivité moléculaire peut être calculée aussi à partir de corrélations semi empiriques comme par exemple celle de Wilke et Chang citée notamment par (**Reid et *al.*, 1987**).

$$D_{m,i_{(\text{dans j})}} = 7{,}4.10^{-12}.\left[\frac{(\phi.M_j)^{\frac{1}{2}}.T}{u_s.V_i^{0,6}}\right] \quad \text{.....(20)}$$

Avec, $\mathbf{V_i}$: le volume molaire du soluté i à son point normal d'ébullition ($cm^3.mol^{-1}$) ; $\mathbf{M_j}$: masse molaire du solvant (j) ($g.mol^{-1}$) ; $\boldsymbol{\phi}$: facteur d'association du solvant (2,6 pour l'eau) ; $\mathbf{u_s}$: viscosité du solvant (cP) et **T** : température (K).

I-5-5. Diffusion de surface

Il existe une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant pour certains adsorbants tels que : charbons actifs, alumines activées, gels de silice, matériaux argileux etc. Cette diffusion, appelée diffusion de surface, est aussi additive par rapport aux flux de matière globaux, soit une diffusivité totale résultante $D_{t,i}$ obéissant à la relation :

$$D_{t,i} = D_{e,i} + \rho_p.D_{s,i}.\frac{\delta_{qi}}{\delta_{Cp,i}} \quad \text{.....(21)}$$

$\boldsymbol{\rho_p}$: masse volumique apparente des grains d'adsorbant ($kg.m^{-3}$) ; $\mathbf{D_{s,i}}$: coefficient de diffusion décrivant la diffusion de surface en phase adsorbée pour le constituant (i) ($m^2.s^{-1}$) ; $\mathbf{q_i}$: la quantité adsorbée de composé (i) ($mol.kg^{-1}$) et $\mathbf{C_{p,i}}$: la concentration du constituant (i) en phase fluide dans les pores ($mol.m^{-3}$).

Selon l'importance de l'un ou l'autre de ces mécanismes de diffusion, plusieurs modèles simplifiés représentent la cinétique de transfert de matière globale entre la phase gazeuse et la phase adsorbée. Citons par exemple les modèles suivants :

a) Transfert externe est dominant : en effectuant un bilan de matière autour du grain, nous avons :

$$\frac{6}{d_p}.k_{fs}(C_s - C_p) = \rho_p.\frac{\delta_q}{\delta_t} + \frac{\delta_{Cp}}{\delta_t} \quad \text{.....(22)}$$

$\mathbf{k_{fS}}$: le coefficient de transfert fluide-solide à la surface des grains ($m.s^{-1}$) ; $\mathbf{C_S}$: la concentration à la surface du grain ($mol.m^{-3}$).

b) Diffusion de surface est dominante : le bilan de matière dans la particule donne :

$$\frac{\delta_q}{\delta_t} = \left(\frac{\delta_q^2}{\delta_r^2} + \frac{2}{r}.\frac{\delta_q}{\delta_t}\right) \quad \text{.....(23)}$$

Avec **r**, la position dans le grain ($0 \leq r \leq d_{p/2}$) (m)

c) Diffusion dans les pores est dominante : Si la diffusion de surface ne contribue que faiblement alors :

$$D_e\left(\frac{\delta_{Cp}^2}{\delta_r^2} + \frac{2}{r}.\frac{\delta_{Cp}}{\delta_r}\right) = \rho_p.\frac{\delta_q}{\delta_t} + \gamma_p.\frac{\delta_{Cp}}{\delta_t} \quad \text{.....(24)}$$

I-6. Classification des isothermes d'adsorption liquide – solide

Pour le phénomène de sorption sur interface liquide-solide, selon la nature de la portion initiale de la courbe et sa pente, (**Giles et *al.*, 1960**) a proposé une classification des isothermes d'adsorption**.** Cette classification divise les différents types d'isotherme en quatre principaux groupes à savoir : S (Sigmoïdale), L (type de Langmuir), H (haute affinité) et C (partition constante).

✓ L'isotherme de type L est la plus classique et la plus répandue parmi les courbes de sorption. Pour l'isotherme de type L, l'adsorption des espèces est favorisée au début du processus, lorsque tous les sites d'adsorption sont vacants. Il est généralement indicatif de molécules adsorbées à plat sur la surface.

✓ Les courbes S sont dues à l'orientation verticale des molécules adsorbées à la surface pendant le processus d'adsorption. L'isotherme de la courbe S se produit en raison des interactions entre les molécules adsorbées.

✓ La courbe de type H est caractérisée par une partie fortement verticale de la pente initiale, indiquant des interactions très fortes entre l'adsorbat et l'adsorbant. Toutes les molécules du soluté sont adsorbées sur le solide. Les courbes H apparaissent dans des cas particuliers où l'adsorbat a une forte affinité avec le substrat.

✓ Le dernier groupe des courbes isothermes est le type C qui ne peut être trouvé que dans des cas particuliers. Dans ce cas, les solutés pénètrent plus facilement dans le solide que le solvant. La figure 23 représente la classification des isothermes d'adsorption liquide – solide selon **(Giles et *al.*, 1960)**.

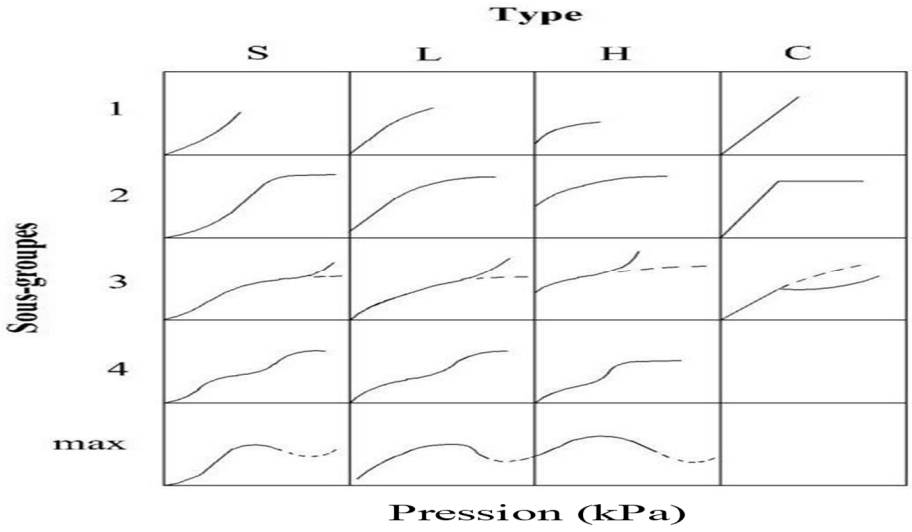


Figure 23 : Classification des isothermes d'adsorption liquide – solide **(Giles et *al.*, 1960)**

I-7. Isothermes d'adsorption du colorant Acide Orange 52 par les matériaux argileux

Une grande partie des études d'adsorption d'un polluant sur un matériau naturel ou modifié s'effectue à l'aide d'isothermes d'adsorption qui ne sont rien d'autre que des représentations graphiques des résultats expérimentaux à une température donnée, reliant la quantité de produit adsorbée par une masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. L'intérêt de l'isotherme d'adsorption pour un système d'adsorbant est capital. Outre le dimensionnement d'un lit fixe, elle permet aussi d'émettre les hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu à savoir : adsorption monocouche ou multicouche, interactions latérales entre molécules ou non etc **(Chouchane et *al.*, 2013)**. D'après (**Morel, 1969)**, l'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre adsorbant et adsorbat. La quantité de soluté adsorbée est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$q_e = \left(\frac{C_o - C_e}{m}\right).V \quad \text{.....(25)}$$

A un instant t quelconque, on a :

$$q_t = \left(\frac{C_o - C_t}{m}\right).V \quad \text{..... (26)}$$

$$\%R = \left(\frac{C_o - C_t}{C_t}\right).V \quad \text{.....(27)}$$

q_t : quantité adsorbée à l'instant t exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant (mg/g) ; **q_e** : quantité adsorbée à l'équilibre exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant (mg/g) ; **C_o** : concentration initiale de soluté en (mg/L) ; **Ce** : concentration du soluté à l'équilibre en (mg/L) ; **C_t** : Concentration du surnageant à l'instant t en (mg/L) ; **V** : Volume du soluté en litre (L) ; **m** : Masse d'adsorbant introduit en gramme (g) et % **R** : Pourcentage de soluté adsorbé à l'instant t.

Pour caractériser des interactions adsorbant-adsorbat, plusieurs modèles mathématiques ont été développés. Dans ce travail, nous avons utilisé six simples modèles empiriques à savoir Freundlich, Langmuir, Dubinin-Raduskevich, Harkins-Jura, Hasley et Tempkin. De ces derniers, il ressort que les modèles de Freundlich et Langmuir sont les plus sollicités car donnant dans la plupart des cas une représentation correcte des isothermes d'adsorption.

I-7-1. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich suppose que la surface de l'adsorbant est hétérogène avec une distribution énergétique non uniforme des sites d'adsorption sur la surface **(Freundlich, 1906)**. La forme non linaire de ce modèle est exprimée par l'équation suivante :

$q_e = K_F . C_e^{1/n}$ ……(28)

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant (mg/g) ; **K_F** : constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption ; **Ce** : concentration à équilibre du soluté en (mg/L) et $\frac{1}{n}$: facteur d'hétérogénéité qui traduit l'intensité d'adsorption ou l'affinité entre adsorbant-adsorbat. Les constantes de Freundlich K_F et $\frac{1}{n}$ peuvent être déterminées à partir de la forme linéaire suivante :

$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} . \ln C_e$ ……..…… (29)

Le tracé de la courbe de ln q_e = f(ln Ce) donne une ligne droite avec l'ordonnée à l'origine égale à ln K_F et une pente égale à $\frac{1}{n}$ **(Ihaddadene., 2017)**.

Une valeur de K_F élevée indique que le pouvoir adsorbant de la phase solide est important.

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $\frac{1}{n}$ et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide. Selon la valeur de $\frac{1}{n}$, on distingue différentes allures d'isothermes :

n=1, l'isotherme linéaire de type C; l'adsorption est linéaire. Ceci signifie que les emplacements d'adsorption sont homogènes (comme dans le modèle de Langmuir) du point de vue énergie et aucune interaction n'a lieu entre l'adsorbat et l'adsorbant.

n>1, l'isotherme concave de type S; le lien d'adsorption devient faible ; l'adsorption est défavorable en raison des diminutions de capacité d'adsorption.

n<1, l'isotherme convexe de type L; l'adsorption est favorable. La capacité de sorption augmente dans ce cas, de nouveaux emplacements d'adsorption se produisent.

n «1, l'isotherme de type H.

Plus la valeur de n est faible, plus le soluté a de l'affinité pour l'adsorbant **(Bouvet, 2005)**. Une autre exploitation possible des résultats par l'isotherme de Freundlich consiste à tracer en échelle logarithmique les variations du coefficient de distribution K_d en fonction de q_e ($\log K_d$ = f ($\log q_e$) :

$\log K_d = \frac{n-1}{n} . \log q_e + \frac{1}{n} . \log K_F$……(30)

K_F : constante relative à la capacité d'adsorption (en mg $^{(1-n)}$.L^n.g^{-1}) ; **Ce** : concentration

résiduelle de l'adsorbat à l'équilibre ($mg \cdot L^{-1}$) et $\mathbf{q_{max}}$, la capacité d'adsorption maximale ($mg \cdot g^{-1}$). En accord avec (**Hasley, 1952**), la relation entre K_F et la capacité d'adsorption maximale (q_{max}) est donnée par l'équation :

$$K_F = \frac{q_{max}}{C_o^n} \quad \text{.....(31)}$$

La constante adimensionnelle (n) renseigne sur l'intensité d'adsorption, D'après **(Hamdaoui *and* Naffrechoux, 2007)**, il est généralement admis que les faibles valeurs de n (0,1< n < 0,5) indiquent une bonne adsorption alors que ses valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée (0,5 < n < 1) ou faible (n >1). La constante « n » est très souvent remplacée par « $\frac{1}{n}$ » ou facteur d'hétérogénéité. Pour n ou $\frac{1}{n}$ tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C.

I-7-2. Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir (1916) qui est la plus importante sur le plan historique, décrit une adsorption mono moléculaire et repose sur plusieurs hypothèses à savoir :

- ✓ Les sites d'adsorption dont la répartition sur la surface est uniforme, sont tous identiques et capables de recevoir chacun une seule molécule adsorbée.
- ✓ Les interactions latérales sont négligées. Chaque site peut se vider et se remplir indépendamment du degré d'occupation des sites adjacents.
- ✓ Les molécules se fixent sur les sites d'adsorption, les molécules sont donc localisées et l'enthalpie d'adsorption demeure constante peu importe le taux de recouvrement.

A partir de ces hypothèses, l'équation de Langmuir est établie en admettant qu'à l'équilibre d'adsorption, il y a autant de molécules qui s'adsorbent que de molécules qui se désorbent. De plus, la surface de l'adsorbant est idéalement uniforme, c'est à dire que tous les sites d'adsorption ont les mêmes propriétés d'adsorption et sont énergétiquement équivalents (adsorption homogène), l'adsorption est dite monosite, il n y'a pas d'interactions entre le soluté adsorbé et celui en solution et l'adsorption est limitée à la monocouche (Figure 24**).**

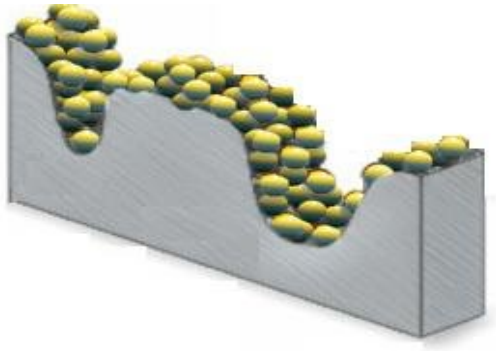


Figure 24 : Représentation d'une adsorption monocouche **(Shen, 2009)**

L'isotherme de Langmuir qui est celui fréquemment utilisé est donnée par **(Shen, 2009)** :

$$q_e = \frac{K_L . q_{max} . C_e}{1 + K_L . C_e} \quad \text{.....(32)}$$

K_L : Constante de Langmuir en rapport avec l'énergie d'adsorption (L/mg)

Dans le cas d'une faible adsorption, le terme K_L.Ce tend vers 0, car il est très inférieur à 1 et peut-être donc négligé, dans ce cas la relation de Langmuir deviendra:

$q_e = q_{max} . K_L.Ce$ ……(33)

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, K_L.Ce devient largement supérieur à 1, ce qui implique que q tend vers q_{max} ($q \rightarrow q_{max}$). La linéarisation de l'équation (32) donne cinq expressions différentes consignées dans le Tableau XIII. Les deux constantes de Langmuir K_L et q_{max} peuvent être calculées à partir de ces formes linéaires. Le Tableau XIII représente les principaux modèles d'équilibre monosolutés à deux paramètres.

Tableau XIII : Principaux modèles d'équilibre monosolutés à deux paramètres

Isotherme	**Expression non linéaire**	**Expression linéaire**	**Tracé**
Freundlich I	$q_e = K_F . C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} . \ln C_e$	$\ln q_e = f(\ln Ce)$
Freundlich II		$\log K_d = \frac{n-1}{n} . \log q_e + \frac{1}{n} . \log K_F$	$\log K_d = f(\log q_e)$
Langmuir I		$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K_L . q_{max} . C_e}$	$\frac{1}{q_e} = f(\frac{1}{C_e})$
Langmuir II	$q_e = \frac{K_L . q_{max} . C_e}{1 + K_L . C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L . q_{max}}$	$\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$
Langmuir III		$q_e = -\frac{1}{K_L} . \frac{q_e}{C_e} + q_{max}$	$q_e = f(\frac{q_e}{C_e})$
Langmuir IV		$\frac{q_e}{C_e} = -K_L . q_e + K_L . q_{max}$	$\frac{q_e}{C_e} = f(q_e)$
Langmuir V		$\frac{1}{C_e} = K_L . q_{max} . \frac{1}{q_e} - K_L$	$\frac{1}{C_e} = f(\frac{1}{q_e})$

D'un point de vue plus explicite, la valeur de la caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir (R_L) indiquant la nature de l'adsorption, est donnée par :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L . C_o} \quad \text{..... (34)}$$

K_L ($L.mg^{-1}$) se réfère à la constante de Langmuir relative à l'énergie d'adsorption et C_o est la concentration initiale d'adsorbat.

La qualification de l'adsorption dépend de la valeur de R_L. L'adsorption est défavorable ($R_L > 1$), linéaire ($R_L = 1$), favorable ($0 < R_L < 1$) ou irréversible ($R_L = 0$) (**Foo *and* Hameed, 2010 ; Essomba et *al.*, 2014)**. Au cours de ce travail, seules les isothermes traditionnelles (Langmuir I et Freundlich I) ont été appliquées.

I-7-3. Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D.R)

Elle est mieux indiquée à des faibles gammes de concentrations **(Ihaddadene, 2017)**. Il est généralement appliqué pour exprimer le processus d'adsorption sur des surfaces homogènes et hétérogènes **(Chen, 2015)**.

L'expression non-linéaire du modèle d'isotherme de Dubinin-Radushkevich peut être illustrée par l'équation (35) :

$q_e = q_{max} \exp(-\beta \xi^2)$ ……(35)

La forme linéaire correspondante à ce modèle est :

$\ln q_e = \ln q_{max} - \beta \xi^2$ ……..(36)

β: Le coefficient d'activité lié à l'énergie moyenne d'adsorption ($mol^2.kJ^{-2}$) ;

ξ: Le potentiel de Polanyi, qui est égal à $\xi = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$ où : **R** : constante des gaz parfaits (8,3145 $J.mol^{-1}.K^{-1}$) ; **T** : température absolue en Kelvin (K) et $\mathbf{q_{max}}$: L'adsorption de saturation qui représente tout le volume spécifique des micropores de l'adsorbant.

La valeur de β est liée à l'énergie libre d'adsorption, E ($kJ.mol^{-1}$), qui est défini comme la variation d'énergie libre exigée pour transférer une mole des ions à partir de la solution aux surfaces solides. L'énergie libre d'adsorption est donnée par la formule :

$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$ ……...……(37)

L'isotherme de Langmuir est limitée de par la non explication des propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique par ses constantes. Pour cette raison, l'énergie moyenne d'adsorption E calculée à partir du modèle d'isotherme de Dubinin-Radushkevich fournit des informations importantes à ce sujet. Ainsi pour une énergie E < 8 $kj.mol^{-1}$, la physisorption domine le mécanisme de sorption. Pour une énergie comprise entre 8 < E < 16 $kJ.mol^{-1}$, l'échange ionique (la chimisorption) est le facteur dominant. Dans le cas où E >16 $kj.mol^{-1}$, la sorption est dominée par diffusion intra particule **(Gherbi, 2008)**.

I-7-4. Isotherme de Harkins-Jura

L'isotherme d'adsorption du Harkins-Jura **(Harkins *and* Jura, 1944)** peut être exprimée par la relation suivante :

$q_e = \left(\frac{A}{B + \log C_e}\right)^{1/2}$ ……...(38)

Où **A** et **B** sont des paramètres de l'isotherme de Harkins-Jura.

La forme linéaire de cette équation est :

$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B}{A} - \frac{1}{A}.\log C_e$ ……..(39)

L'isotherme de Harkins-Jura est une équation décrivant la sorption en multicouche et peut être expliquée par une hétérogénéité dans la distribution des pores.

I-7-5. Isotherme de Hasley

L'isotherme d'adsorption de Halsey **(Hasley, 1948)** peut être donnée par la formule suivante :

$$q_e = \exp\left(\frac{\ln K_H - \ln C_e}{n}\right) \quad \text{.....(40)}$$

K_H : constante de Halsey et **n** : exposant

L'isotherme de Halsey peut être exprimée par sa forme linéaire comme suit :

$$\ln q_e = \frac{1}{n}.\ln K_H - \frac{1}{n}.\ln C_e \quad \text{.....(41)}$$

Cette équation est adaptée à une adsorption multicouche. La correspondance entre les données expérimentales et théoriques témoigne d'une porosité hétérogène de l'adsorbant.

I-7-6. Isotherme de Tempkin

Ce modèle d'isotherme renferme un paramètre qui de façon explicite tient compte des interactions adsorbant-adsorbat. Cette isotherme s'applique à toutes les concentrations et suppose qu'en fonction de la température, la chaleur d'adsorption de toutes les molécules de la couche décroîtrait linéairement plutôt que logarithmique avec une couverture. Comme implicite dans l'équation, sa dérivation est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison (jusqu'à une certaine énergie de liaison maximum). Le tracé de la quantité adsorbée q_e en fonction de ln(Ce) permet la détermination des constantes du modèle à partir de la pente et de l'interception. Le modèle est donné par l'équation (42) suivante **(Dada et *al.*, 2012)** :

$$q_e = \frac{R.T}{b} . \ln (ATCe) \quad \text{.....(42)}$$

Après linéarisation, l'équation (42) devient :

$$q_e = B\ln AT + B\ln Ce \quad \text{.....(43)}$$

Tel que : $B = \frac{R.T}{b}$

AT : constante de liaison à l'équilibre de l'isotherme de Tempkin ($L.g^{-1}$) ; **B** : constante de l'isotherme de Tempkin ; **R** : constante de gaz universelle (8,314 $J.mol^{-1}. K^{-1}$) ;

T : température à 298K et **B** : constante liée à la chaleur de sorption ($J.mol^{-1}$).

I-8. Cinétiques d'adsorption du colorant Acide Orange 52 par la Kao, la Na-MMT et les formulations F13 et F23

Elles permettent d'évaluer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elles donnent également une idée sur le mécanisme d'adsorption et le mode de

transfert entre le deux phases liquide et solide. Pour décrire la cinétique d'adsorption et spécifier la nature des interactions à l'interface adsorbant-adsorbât, bon nombre de modèles cinétiques ont été mis sur pied. Dans ce travail, pour évaluer le comportement cinétique des polluants à la surface de nos matériaux, les modèles cinétiques du pseudo premier ordre, du pseudo-second ordre , de diffusion intra-particulaire et d'Elovich ont été sélectionnés.

I-8-1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Ce modèle cinétique a été proposé par **(Lagergren, 1898)** et suppose que la vitesse d'adsorption à un instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle à l'instant t.

$$\frac{dq}{dt} = k_{1,ads}\ (q_e - q_t) \quad \text{.....(44)}$$

Avec $\mathbf{k_{1,ads}}$: Constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}) ;

Après intégration, l'équation (44) devient :

$$\log\ (q_e - q_t) = \log\ q_e - \frac{k_{1,ads.t}}{2,303} \quad \text{.....(45)}$$

La quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la constante de vitesse $k_{1,ads}$ peuvent être obtenues à partir de la pente $\frac{k_{1,ads.}}{2,303}$ et de l'ordonnée à l'origine log q_e de la courbe log $(q_e - q_t)$ = f(t).

I-8-2. Modèle cinétique du pseudo second ordre

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

Le modèle cinétique du pseudo second ordre est exprimé selon l'équation (46) suivante (**Ketcha et *al.*, 2011)** :

$$\frac{dq}{dt} = k_{2,ads}\ (q_e - q_t)^2 \quad \text{.....(46)}$$

Avec $k_{2,ads,}$ constante de vitesse du pseudo-second ordre (g. mg^{-1}. min^{-1}).

Après intégration, l'équation (46) devient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{2,ads} \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{.....(47)}$$

q_e et $k_{2,ads}$ peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonné à l'origine de la courbe $\frac{t}{q_t}$ = f(t).

I-8-3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Encore appelé modèle de Weber et Morris, le modèle de diffusion intra-particulaire suppose que le processus de diffusion est la seule étape limitative qui contrôle l'adsorption **(Weber *and* Morris, 1963**). L'expression mathématique de ce modèle est la suivante **(Basibuyuk and Forster., 2003)** :

$q_t = k_3 . t^{1/2} + C$ ……..(48)

k_3 : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire et **C** : constante.

Les valeurs de k_3 et de C peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonné à l'origine de la courbe de $q_t = f(t^{1/2})$.

I-8-4. Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich décrit principalement l'adsorption chimique sur des adsorbants très hétérogènes **(Elovich, 1962)**. Ce modèle est représenté par l'équation (49) :

$\frac{d_{qt}}{d_t} = \alpha e^{(-\beta qt)}$ ……..(49)

En simplifiant l'équation d'Elovich dans les conditions initiales : $t << \alpha\beta$, et à t = t, l'équation (49) devient :

$q_t = \frac{1}{\beta}.\ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta}.\ln t$…..……..(50)

α : taux d'adsorption initiale en (mg. $g^{-1}.min^{-1}$) et **β** : constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g. mg^{-1}).

I-9. Etude thermodynamique de l'adsorption

L'adsorption des polluants organiques et inorganiques par des adsorbants peut être exothermique ou endothermique, spontanée ou non spontanée en fonction des conditions du milieu réactionnel. Pour évaluer donc l'effet de la température lors d'un phénomène d'adsorption, la détermination des valeurs des paramètres thermodynamiques à savoir les variations de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), de l'enthalpie (ΔH°) et de l'entropie (ΔS°) sont d'une importance capitale. Pour cela, appel est fait à la combinaison des équations thermodynamique et de Van't Hoff suivantes **(Mabrouk et *al.*, 2013)**.

$K_d = \frac{C_{ads}}{C_{solution}}$ ……..(51)

$\Delta G^\circ = - RT \ln K_d$……(52)

$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$ ……..... .(53)

$\mathbf{K_d}$: Coefficient de distribution de la sorption ; $\mathbf{\Delta S^\circ}$: variation d'entropie. C'est une grandeur qui mesure le désordre à l'interface liquide-solide, $\mathbf{\Delta H^\circ}$: l'enthalpie standard qui exprime l'énergie d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Si $\Delta H^\circ < 0$, le phénomène d'adsorption est accompagné d'un processus exothermique, par contre si $\Delta H^\circ > 0$, le phénomène d'adsorption est accompagné d'un processus endothermique **(Mechels, 1952)**.

$\mathbf{\Delta G^\circ}$: variation de l'énergie libre de Gibbs.

Si $\Delta G^\circ < 0$, la réaction est spontanée et si $\Delta G^\circ > 0$, alors la réaction est non spontanée.

T : température du milieu réactionnel en kelvin (K) ; **R** : constante des gaz parfaits (8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$) ; C_{ads} : concentration du polluant adsorbée par les adsorbants à l'équilibre en (mg/L) ; $\mathbf{C_{solution}} = C_o - C_{ads}$: concentration restant du polluant en (mg/L).

Les valeurs de ΔH° et ΔS° ont été déterminées à partir de la figure donnant la variation de $\ln K_d$ en fonction de $\frac{1}{T}$ où ΔH° représente la pente et ΔS°, l'ordonnée à l'origine **(Chen, 2015)**.

I-10. Critères d'évaluation de la fiabilité des résultats obtenus : fonctions d'erreur

Les fonctions d'erreur reposent essentiellement sur deux grands critères d'évaluation à savoir : quantitatifs et qualitatifs

Les fonctions d'erreur représentent le principal critère d'évaluation de la distribution des erreurs entre les données expérimentales et celles théoriques des modèles d'isothermes. Dans notre travail, seuls les critères quantitatifs seront mis en exergue. D'après la littérature, dépendant de chaque chercheur, le choix est souvent porté sur un ou deux critères d'évaluation tels que la détermination des coefficients de corrélation linéaire (R^2) et de Chi-Carrée réduite non-linéaire (χ^2) **(Parimal et *al.*, 2010)**. Dans la littérature**,** sont présentés quelques critères quantitatifs **(Chiachung., 2013)** à savoir : la détermination du coefficient (R^2), chi-carré réduite non-linéaire (χ^2), l'estimation de l'erreur standard (s), l'erreur relative moyenne (ARE), la fonction d'erreur fractionnelle hybride (HYBRID), la somme d'erreur absolue (EABS) et l'écart-type en pourcentage de Marquardt (MPSD).

- ✓ Estimation de l'erreur standard **(s)**

$$\mathbf{s} = \left(\frac{\left(\mathbf{q_{e,exp} - q_{e,cal}}\right)^2}{\mathbf{n-p}}\right)^{\mathbf{1/2}} \quad \text{.....(54)}$$

$\boldsymbol{q_{e,exp}}$: la donnée expérimentale ; $\boldsymbol{q_{e,cal}}$: la valeur théorique du modèle d'isotherme ; **n** : le nombre de données et **p** : le nombre de paramètres.

- ✓ Erreur relative moyenne (ARE)

ARE = $\frac{100}{n}\sum / \frac{q_{e,exp}-q_{e,cal}}{q_{e,exp}} /$ ……..…..…(55)

- ✓ Fonction d'erreur fractionnelle hybride (*HYBRID*)

HYBRID = $\frac{100}{n-p}\sum / \frac{q_{e,exp}-q_{e,cal}}{q_{e,exp}} /$ ……..……(56)

- ✓ Somme d'erreur absolue (EABS)
- ✓ EABS = $\sum / q_{exp} - q_{th} /$ ……...……..……(57)
- ✓ Ecart-type en pourcentage de Marquardt (*Marquardt's Percent Standard Deviation)* (MPSD)

MPSD = $100(\frac{1}{n-p}\sum(\frac{q_{e,exp}-q_{e,cal}}{q_{e,exp}})^2)^{1/2}$ ……..……..…(58)

- ✓ Chi-Carrée (χ^2)

$\chi^2 = \sum_{i=1}^{n} \frac{(q_{e,exp}-q_{e,cal})^2}{n-p}$ ……...…(59)

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons la localisation des sites de prélèvement étudiés, une description détaillée de la préparation des différents matériaux argileux utilisés pour l'adsorption et leurs méthodes de caractérisation chimique, structurale, microstructurale, thermique, ainsi que les méthodes d'analyses utilisées. Ici, il sera également présenté les réactifs et le protocole expérimental de l'adsorption d'Acide Orange 52 sur des matériaux d'altération bruts et élaborés.

II-1. Méthodes expérimentales

II-1-1. Préparation des différents échantillons

II-1-1-1. Purification des matériaux bruts

Les matériaux bruts utilisés dans le cadre de notre travail proviennent de la région de l'Extrême-Nord Cameroun. Ils sont issus de deux prélèvements effectués dans deux localités distinctes mais toutes de l'arrondissement de Doukoula, localité ayant pour coordonnées géographiques 10°7'0'' latitude Nord et 14°58'0'' longitude Est, Département du Mayo-Danay dont le chef-lieu est Yagoua ayant pour coordonnées géographiques 10°20'36'' latitude Nord et 15°14'03'' longitude Est :

L'un réalisé dans la localité de Touksou constitué de l'argile gonflante (montmorillonite calcique) appelée Karal en fulfuldé, en un point où les coordonnées géographiques se trouvent à 10°38'20'' latitude Nord et 14°24'53'' longitude Est.

L'autre réalisé dans la localité d'Ourlago constitué du kaolin en un point où les coordonnées géographiques se situent à 12°22'20'' latitude Nord et 14°14'25'' longitude Est.

Ces matériaux sont prétraités au Laboratoire de Chimie Physique et Théorique de l'Université de Yaoundé I en utilisant le procédé de stockes, ceci dans l'optique de les débarrasser de toutes les impuretés organiques et minérales (quartz, calcite, mica, carbonates, matières organiques, etc.). Pour obtenir une montmorillonite sodique par substitution des tous les cations échangeables (K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, etc.) par les cations sodium (Na^+) à partir de la montmorillonite, le prétraitement physico-chimique de l'argile a été effectué.

Les argiles naturelles utilisées dans le cadre de cette étude ont été purifiées en présence d'un agent dispersant : le dolaflux qui est un produit chimique utilisé comme défloculant en particulier dans la fabrication des barbotines (suspensions d'argile) pour la coulée céramique. Pour cela, le dispositif de sédimentation ci-dessous dont le principe repose sur la loi de Stockes a été utilisé dans l'étape consistant à l'accomplissement de cette opération de purification de

nos matériaux. Ceci consistait à extraire la fraction argileuse à partir d'une suspension dans l'eau c'est-à-dire transformer les particules de taille > 2 µm à celles de taille < 2 µm à un temps **t** où la sédimentation des particules en suspension est statique **(Elmoubarki et *al*., 2015)**. De façon générale, pour une particule sphérique, on a la relation :

$t = 191{,}5.\frac{x}{d^2}$ ……...……..(60)

Où **191,5** : constante de stockes (sm) ; **t** : temps de sédimentation ou temps considéré pour l'accomplissement de l'opération en (min) ; **d** : diamètre des particules (µm) et **x** : profondeur de descente ou à atteindre (cm) par les particules de diamètre (d).

La loi de Stockes décrivant le calcul des vitesses de chute d'éléments sphériques sert au fractionnement des éléments argileux au sein d'une suspension. Quand une sphère (particule argileuse) de rayon r tombe au sein d'un fluide de viscosité η, la force qui s'oppose à son mouvement est égale à 6π.η.r. V ; V étant la vitesse de chute et r le rayon des particules. Cette résistance croissante avec la vitesse, celle-ci devient uniforme et il y a équilibre entre l'action et la pesanteur c'est-à-dire le poids apparent de la sphère et la force qui s'oppose à sa chute. Si δ est la densité de la sphère et ϱ celle du liquide, on a :

$6\pi.\eta.r.\ V = \frac{4\pi}{3} r^3.g.\ (\delta - \varrho)$……..(61)

$V = \frac{2}{9}.\frac{r^2.g.(\delta - \varrho)}{\eta}$ ……(62)

Les vitesses de chute varient donc proportionnellement aux carrées des rayons. Toutefois, la formule cesse d'être applicable aux sphères dont les dimensions sont supérieures à 200 µm. Dans le cas de la sédimentation dans l'eau, les valeurs à attribuer aux divers coefficients sont :

- ✓ L'intensité de pesanteur : $g = 9{,}81\ m/s^2$
- ✓ La densité des particules ou masse volumique de la particule : $\delta = 2{,}71$
- ✓ La densité du liquide (eau) ou masse volumique de l'eau : $\varrho = 1\ g/cm^3$ à 20°C)
- ✓ Le coefficient de viscosité du liquide (eau) : $\eta = 1{,}001$ kg/m/s (10^{-2} à 20°C).

La vitesse V de sédimentation est liée au rayon « r » des particules par la relation :

V = 37278 avec V en (cm/s) et r (en cm).

L'application de la loi de Stockes sert alors à définir le temps de chute au-delà duquel la fraction voulue est tombée à une profondeur déterminée. Pour procéder à la séparation des argiles c'est-à-dire la fraction inférieure à 2 µm, on a prélevé 10 cm de hauteur de suspension à partir de la surface au bout de 8 heures ou bien 20 cm de hauteur au bout de 16 heures. La fraction argileuse est ensuite récupérée et séchée à l'étuve à 110°C. Elle est ensuite broyée dans un mortier en agate (ou en porcelaine) jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène qui est conservée au dessiccateur pour divers usages (Figure 25).

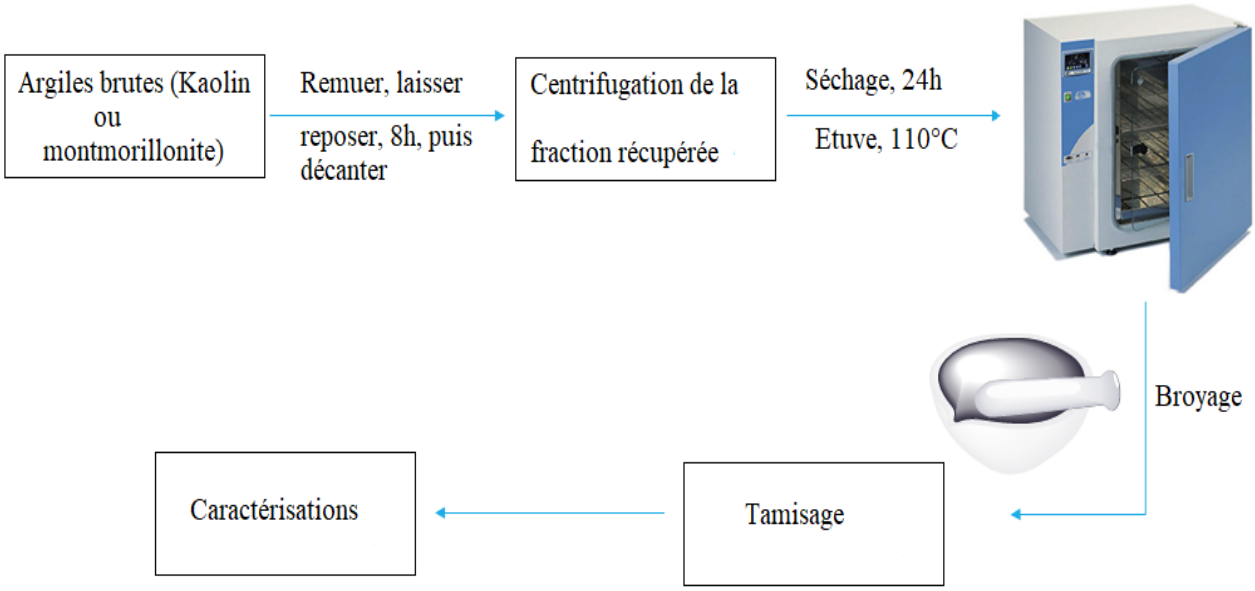


Figure 25 : Purification des matériaux d'altération

II-1-1-2. Préparation de la montmorillonite sodique (Na-MMT)

La montmorillonite calcique purifiée (Ca-MMT) a été utilisée comme matériau de base dans la préparation de la montmorillonite sodique (Na-MMT). D'après (**Essomba et *al*., 2019**), l'obtention de Na-MMT est gouvernée par une réaction d'échange ionique utilisant du sodium carbonate (Na_2CO_3) suivant la procédure : une suspension de 10 wt. % Ca-MMT dans l'eau a été préparé provoquant ainsi un gonflement sous agitation continue à température ambiante. Une heure (1h) plus tard, après avoir ajouté quelques quantités de Na_2CO_3, à l'aide d'une plaque chauffante agitatrice, la suspension a été agitée pendant 8 heures à 80°C. Le produit obtenu a été filtré par centrifugation à une vitesse de 3500tr/min, séché à 110°C dans un étuve, broyée à l'aide d'un mortier en porcelaine, puis tamisée et stockée dans un dessiccateur comportant au préalable un agent desséchant. Cette étape constitue un processus d'échange cationique au cours duquel les ions sodium (Na^+) ont substitué les ions calcium (Ca^{2+}) et magnésium (Mg^{2+}) initialement présents dans les espaces interfoliaires. Les ions sodium sont facilement hydratables et favorisent le gonflement ainsi que la dispersion de la montmorillonite dans l'eau, raison pour laquelle ils sont souvent choisis comme ions compensateurs dans la plupart des cas. La Figure 26 schématise toutes les étapes de d'homoionisation de la montmorillonite.

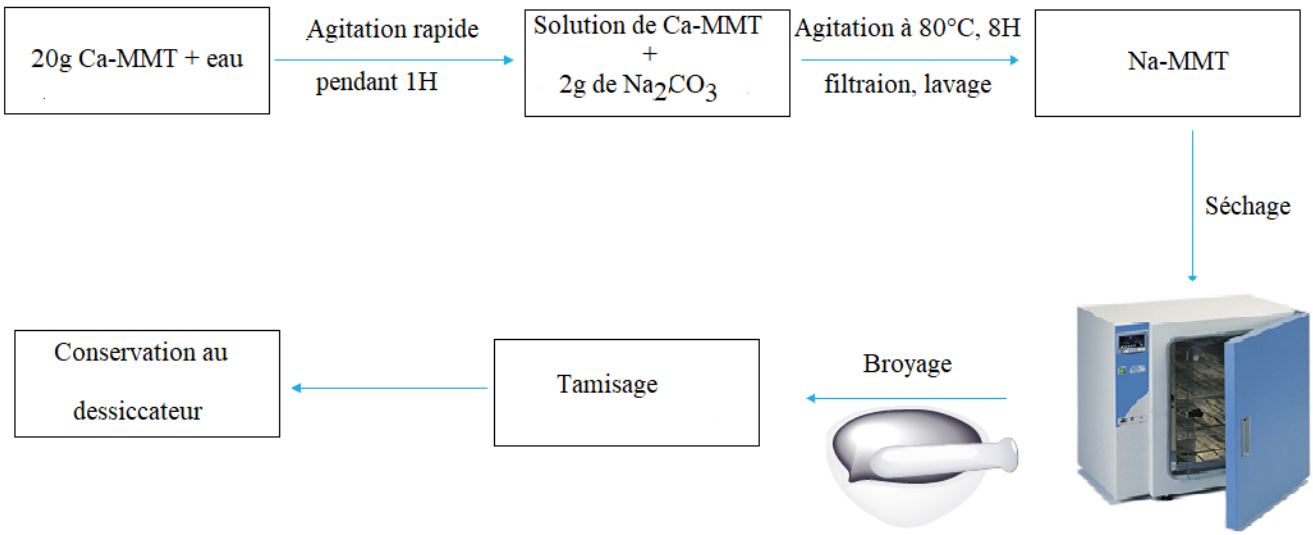


Figure 26 : Homoionisation de la montmorillonite de Touksou

II-2. Comportement des argiles en solution

L'apport d'une grande quantité de $Ca(OH)_2$ qui est un additif multifonctionnel a pour but majeur de générer les ions Ca^{2+} qui sont les seuls cations majoritaires dans cette solution.

II-2-1. Préparation de la solution de chaux saturée

La solution de chaux saturée a été obtenue par la dissolution d'une poudre de calcium hydroxyde de pureté égale à 98%. 2g de $Ca(OH)_2$ de marque BDH, sont donc introduits dans 0,5L d'eau osmosée (précaution prise afin d'avoir une solution effectivement saturée) contenus dans un flacon en polychlorure de vinyle (PVC). Car d'après l'équation (6), afin d'éviter la formation en présence d'air, du calcium de carbonate ($CaCO_3$) qui résulte de la combinaison du dioxyde de carbone et du calcium, le flacon doit être complètement bouché. L'ensemble est soumis à une agitation pendant 30 minutes. La solution est récupérée et filtrée deux fois à l'aide d'un papier filtre de marque Watman N°1. Le filtrat est récupéré et mis dans un flacon pour conservation. Cette solution de chaux saturée a une concentration en calcium de $2{,}1x10^{-2}$ mol. L^{-1} et un pH de 12,4.

II-2-2. Élaboration des différentes formulations matériau d'altération – chaux hydratée à proportions variées des constituants

Afin d'optimiser l'adsorption du colorant AO52 par nos deux matériaux naturels, nous avons utilisé du $Ca(OH)_2$ qui est un agent très utilisé dans les industries nécessitant de faibles concentrations de base jouant à la fois le rôle de stabilisateur chimique et saturateur de la capacité d'échange cationique. Ce liant hydraulique chaux est aussi connu pour son fort impact

sur les propriétés physiques et mécaniques des sols argileux. Au cours de la stabilisation de nos matériaux argileux par la chaux, il pourrait se produire des réactions telles que l'échange cationique engendrant probablement le changement d'une partie de leurs cations constitutifs (Li^+, Na^+, H^+, K^+, NH_4^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+}), la floculation ou l'agglomération des particules d'argile contribuant ainsi à la formation des flocs ou amas « changement de la texture d'un matériau argileux » et la saturation de la solution en calcium due à une élevation du pH suite à la dissolution de la chaux dans l'eau du matériau argileux (libération des Ca^{2+} et OH^-). Le calcium libre en solution réagi avec l'alumine et la silice des matériaux argileux pour former des hydrates.

Le Tableau XIV donne les formulations à proportions variées des différents constituants traités à 110°C pendant 72 heures et à 300°C pendant 90 minutes. Ce choix s'explique par le fait qu'en fonction du minéral considéré, on associe un intervalle de température caractéristique de la déshydroxylation, qui dépend fortement de la nature des liaisons des groupements hydroxyles dans la structure. C'est ainsi que l'eau physiquement adsorbée à la surface des particules est désorbée, à pression atmosphérique, à des températures généralement inférieures à 100°C tandis que l'eau résiduelle plus fortement liée peut-être libérée à de plus hautes températures c'est-à-dire celles supérieures à 100°C **(Fayza, 2007)**. Cette constatation est confirmée par les thermogrammes des différents matériaux argileux qui montrent effectivement une perte de masse dans l'intervalle de température sus-mentionné.

Tableau XIV : Formulations à proportions variées des différents constituants

Constituants	**Formulations argiles - calcium d'hydroxyde**				
(%)	**F13**	**F23**	**F33**	**F43**	**F53**
$Ca(OH)_2$	65	70	70	50	50
Na-MMT	20	15	10	/	50
Kao	15	15	20	50	/

A l'aide des petits creusets en porcelaine, nous avons élaboré les différentes formulations à deux températures à savoir 110°C et 300°C. Le pH étant considéré comme un facteur primordial dans le phénomène d'adsorption, les essais d'adsorption d'acide orange 52 par ces formulations traitées à 110°C et à 300°C ont été réalisés à pH = 2 et à pH = 8. Après ces essais d'adsorption, seuls deux des cinqs formulations à savoir F13 et F23 ont donné des pourcentages d'adsorption d'Acide Orange 52 satisfaisant, d'où l'intérêt porté sur eux pour la suite de notre travail. Les graphes donnant la variation du pourcentage d'AO52 par la kaolin d'Ourlago, la montmorillonite sodique, les formulations F1, F2, F3, F4 et F5 traitées à 110°C

et les formulations F13, F23, F33, F43 et F53 traitées à 300°C en fonction des différents pH sont présentés au paragraphe (III-2-1) de la partie résultats et discussions. Les Figures 27 (a) et (b) représentent les photos des échantillons F13 et F23 respectivement.

Figure 27 : Photos des échantillons F13 (a) et F23 (b)

II-3. Techniques de caractérisation des différents échantillons

Plusieurs techniques ont été utilisées dans ce travail pour déterminer les propriétés physico-chimiques des argiles à savoir : La diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer la minéralogie des argiles, la spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) pour détecter les groupements structuraux présents, l'analyse thermogravimétrique (TG) pour suivre le comportement thermique des matériaux argileux, la calorimétrie à balayage différentiel (DSC) ; la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX) pour déterminer la composition atomique, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour montrer l'aspect de la surface des matériaux argileux et la méthode Brunauer Emmett-Teller (BET) pour déterminer la surface spécifique des différents échantillons, le volume et la taille des pores.

II-3-1. Caractérisation minéralogique

II-3-1-1. Analyse minéralogique ou diffraction des rayons X (DRX)

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

découvert par Max Von Laue (prix Nobel en 1914). Le processus de diffraction des rayons X par la matière est interprété par la loi de Bragg qui consiste à déterminer les directions selon lesquelles les interférences des rayons diffusés sont constructives (pics de diffractions). Cette loi est exprimée par l'équation (63) suivante :

$2.\ d.Sin\theta = n.\lambda$ ……(63)

d : Distance réticulaire entre deux plans atomiques adjacents d'une même famille ; n : Nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion ; **λ** : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm) lié à la nature de l'anticathode et **θ** : Angle de reflexion (°).

Cette relation permet, à partir des valeurs de l'angle d'incidence, de déterminer les équidistances des différentes familles des plans caractéristiques du matériau analysé. Les imperfections de la périodicité peuvent cependant limiter l'étendue des domaines diffractants en phase. Le domaine au sein duquel la périodicité est conservée et appelée domaine cohérent. Il peut être déterminé en appliquant la formule de Debye Sherrer (1918).

$D_{hkl} = \Theta.\lambda.Cos_{lhkl}k'$……..……..(64)

D_{hkl} : la longueur du domaine cohérent selon la direction hkl ; **lhkl** : la longueur à mi-hauteur de la raie de réflexion considérée en radian (rad) ; **k'** : une constante dépendante de l'appareil utilisé ; **λ**: Longueur d'onde du rayonnement ; θ : Angle de diffraction (°).

Sur un diffractogramme, les pics correspondent aux différents rayons diffractés en fonction de l'incidence du faisceau de rayons X. L'identification du métal est donnée par la position d'un certain nombre de pics caractéristique qui permettent de calculer la distance entre les plans de diffractions. La forme du pic renseigne sur l'état de cristallisation du métal **(Boch, 2001)**. La Figure 28 montre le schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X.

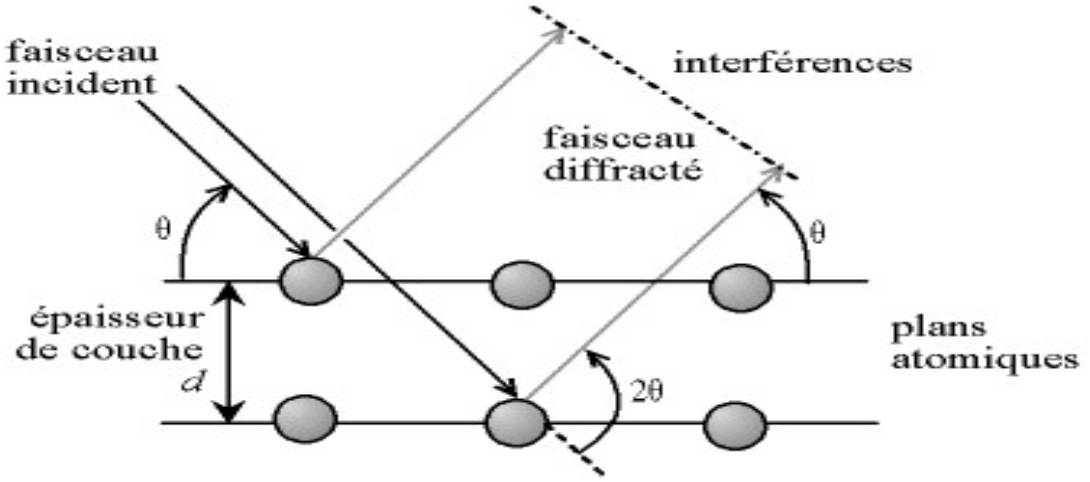


Figure 28 : Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X **(Lékéné, 2019)**

L'étude des matériaux d'altération par la technique de diffraction des rayons X permet de ressortir la composition minéralogique de ceux-ci. Lors de cette étude, la présence des défauts à l'intérieur du réseau du feuillet qui sont dus majoritairement à des mouvements d'atomes et de substitutions isomorphiques, la faible dimension des cristaux et leur forme géométrique, l'arrangement des feuillets de nature différente et le désordre d'empilement des feuillets constitue des facteurs non négligeable **(Caillère, 1982)**.

Afin d'obtenir une granulométrie homogène, les quatre échantillons ont été broyés et tamisés à travers un tamis de même dimension des pores qui était de l'ordre de 0,08 mm. Les poudres obtenues ont été compactées sur une lame de verre dans l'optique d'obtenir une surface bien plane. Les diffractogrammes des matériaux de base issus de cette technique ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre de rayons X sur poudre modèle XG actinisme, équipé d'une anticathode en cuivre, utilisant une radiation monochromatique K_α de longueur d'onde λ = 1,5418 Å, sous une tension de 30 kV et une intensité de 15 mA. La vitesse de balayage est de 0,033 °/s et l'angle de diffraction 2θ comprise entre 5-80° au CSIR – Center Leather Research Institute, Chennai, India.

II-3-1-2. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) des matériaux

L'analyse des matériaux par spectroscopie infrarouge a été réalisée au sein du Laboratoire de Chimie analytique, Département de Chimie Inorganique, Université de Yaoundé I, afin d'identifier les principales fonctions chimiques présentes à la surface des matériaux. En tant que méthode non destructive, le principe de fonctionnement de la spectroscopie infrarouge est basé sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques. La Figure 29 représente le schéma du principe de la spectroscopie infrarouge.

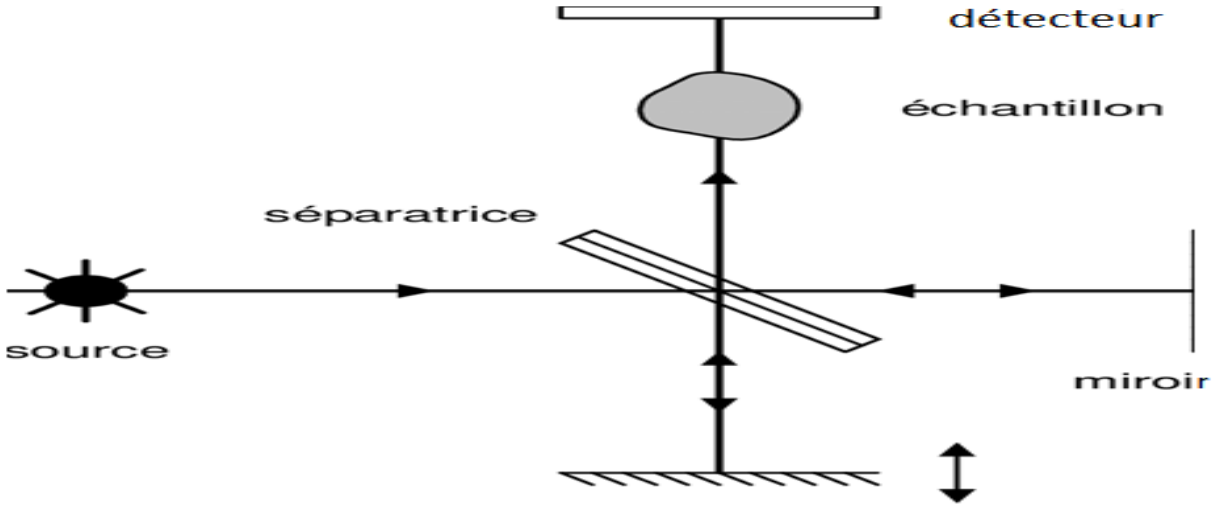


Figure 29 : Schéma du principe de fonctionnement de la spectroscopie infrarouge **(Lékéné, 2019)**

Les échantillons ont été préparés en les mélangeant à l'un des sels suivants (potassium bromure (KBr), sodium chlorure (NaCl) et césium iodure (CsI)) avec des limites de transmission en cm^{-1} respectives de 650, 400 et 150, passés dans une presse pour former un film et placés dans le spectroscope. Au cours de cette analyse, le KBr a été mélangé avec les matériaux. L'analyse a été effectué à l'aide d'un spectromètre de type Vertex 70v (résolution spectrale 4 cm^{-1}) équipé de fenêtres en KBr (Annexe E_6). La gamme ou le domaine de nombres d'onde est situé entre 400 et 4000 cm^{-1}. Les spectres sont enregistrés en mode transmission sur des pastilles obtenues à partir d'un mélange intime d'échantillon tamisé à 100 µm (0,001 g) et de KBr (0,1 g) en poudre sous une pression de $4{,}5.10^8$ Pa.

II-3-1-3. Mesure de la surface spécifique (BET) et de la distribution de la taille des pores

La surface spécifique ou aire massique d'une poudre est la surface totale par unité de masse. Elle régit les propriétés d'échange et permet l'étude des propriétés catalytiques et des phénomènes d'adsorption des argiles. La détermination expérimentale de la surface spécifique repose sur le principe d'adsorption d'azote à basse température. A partir de la quantité d'adsorbât, de la dimension des molécules adsorbées et de leurs possibilités d'arrangement, il est possible d'évaluer la surface sur laquelle les molécules d'adsorbât sont fixées en utilisant le modèle de calcul dit de BET (Brunauer-Emmett-Teller). La méthode BET nécessite un pré-traitement des échantillons (dégazage et déshydratation entre 150°C et 300°C) afin d'évacuer tous les gaz préalablement adsorbés.

L'appareil utilisé dans le cadre de cette étude pour mesurer l'aire de surface, la taille des pores, ainsi que le volume des pores des poudres et des matériaux poreux est un analyseur d'adsorption de haute performance de type Micrometrics ASAP 2020 V3.00 H. Il est important d'indiquer que par cette méthode, seule la surface spécifique externe accessible aux molécules de l'adsorbât est prise en compte. La distribution de la taille des pores a été calculée par la méthode de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

II-3-2. Analyse du comportement thermique : Analyse thermogravimétrique (TG) et analyse thermique par calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

La plupart des phénomènes physiques, chimiques ou physico-chimiques se caractérisent par des variations de masse des échantillons réactifs lorsque ces échantillons sont soumis à, un changement de température. Une substance soumise à un traitement thermique peut subir des modifications de ses propriétés physico-chimiques. L'analyse thermique permet donc d'observer ces modifications en fonction de la température. La thermogravimétrie est donc

basée sur la mesure et l'enregistrement de la variation de la masse de l'échantillon au cours de son chauffage suivant une loi de chauffe précise. La thermogravimétrie (TG) consiste à mesurer la différence de température (ΔT) entre l'échantillon à étudier et un échantillon de référence inerte. Ceci permet de déceler des pics de transformations endothermiques et exothermiques.

La calorimétrie à balayage différentiel (DSC) quant à elle est une technique de caractérisation qui consiste à suivre en continu la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Dans notre étude, l'analyse thermique TG/DSC a été réalisée au Laboratoire de Chimie des Matériaux Minéraux. Les échantillons ont été chauffés à partir de la température ambiante jusqu'à 800 °C avec une rampe de 10 °C. min^{-1} dans l'air atmosphérique.

Le principe de la DSC est de mesurer la différence de flux de chaleur qui s'établit entre l'échantillon (E) et la référence (R) inerte, lors d'un chauffage ou d'un refroidissement tout en maintenant leurs températures égales. Ce flux de chaleur est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau considéré. Si un processus endothermique ou exothermique se manifeste au cours de la manipulation, une variation du flux est observée par un pic sur le thermogramme. Dans notre travail, les analyses thermogravimétriques ont été effectuées à l'aide d'un appareil analyseur thermogravimétrique modèle Mettler Toledo (Annexe E_7).

II-3-3. Caractérisation microstructurale

II-3-3-1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière capable de produire des images en haut résolution de la surface de l'échantillon. Le schéma du principe de la microscopie électronique à balayage (Figure 30) **(Duval et Bouquillon, 2020)** consiste à balayer par un faisceau d'électrons la surface de l'échantillon à l'aide des lignes successives et transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est parfaitement synchronisé avec celui de l'échantillon.

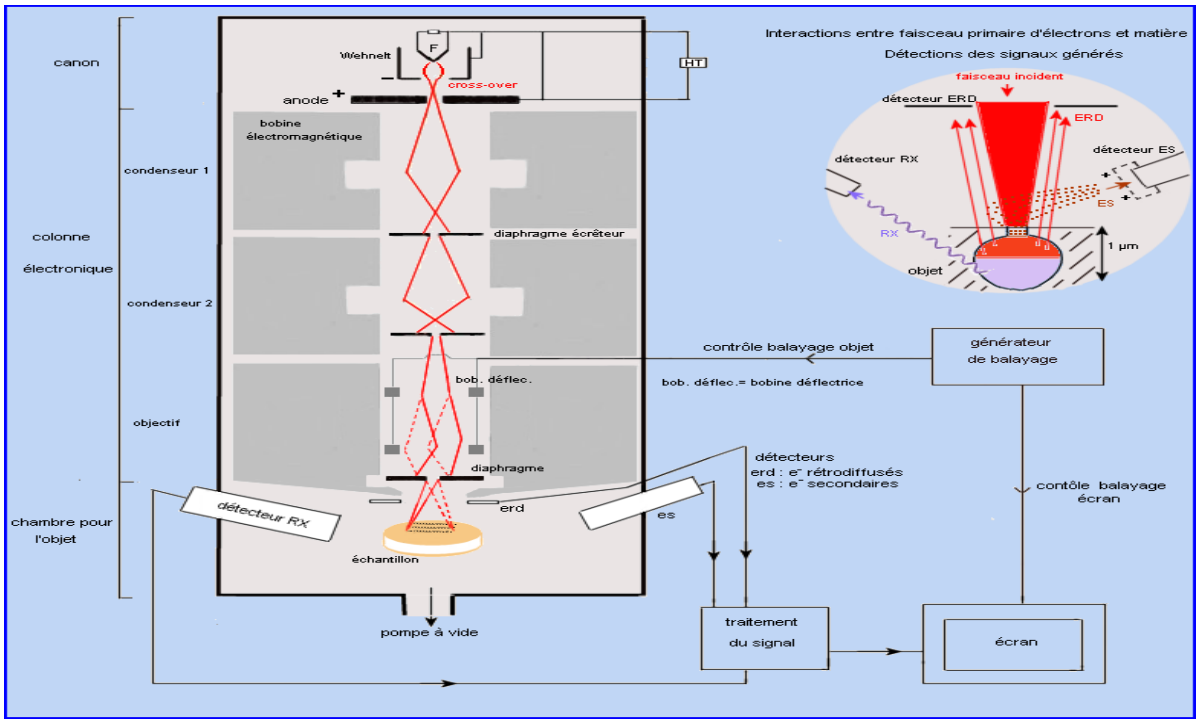


Figure 30 : Schéma du principe d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X « EDX »

(Duval et Bouquillon, 2020)

Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique, dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompe à vide. Les images MEB ont été obtenues à l'aide d'un appareil de type JEOL JBN-5600 (Annexe E_1) équipé d'une platine peltier motorisée (-5°C + 55 °C), d'une caméra infra rouge, d'un micro-injecteur et d'un micro-manipulateur. C'est un microscope électronique environnemental. La résolution des images peut aller jusqu'à 3584 x 3094 pixels (16 bits).

II-3-3-2. Spectroscopie à dispersion d'énergie de rayons X (EDX)

L'analyse quantitative, de la composition élémentaire de la surface des matériaux argileux examinés a été réalisée par spectroscopie à dispersion d'énergie de rayons (EDX) associée à un microscope électronique à balayage. L'analyse EDX permet de recueillir des informations à caractère chimique. D'autres techniques plus globales, parfois quantitativement plus précises ou plus sensibles et très souvent simples à mettre en œuvre telles que la diffraction X, l'analyse chimique classique (spectroscopie d'émission ou d'adsorption atomique) et la photoluminescence peuvent également être utilisées pour fournir les mêmes informations.

La réalisation des tests en microanalyse X sur ces échantillons s'est effectuée à l'aide de l'appareil de marque JEOL JBN-5600.

II-4. Méthodes d'analyse du polluant

La spectrophotométrie d'absorption, qu'elle soit atomique ou moléculaire est basée sur la loi de Beer-Lambert. Lorsqu'un faisceau de rayonnement monochromatique incident d'intensité I_o traverse une substance colorée, une absorption d'énergie a lieu de sorte que l'intensité du faisceau incident émergent I_1 est plus faible. Dans le cadre de ce travail, la méthode directe a été utilisée car la substance à doser est colorée c'est-à-dire possède un pic d'absorption caractéristique dans le visible ou dans l'ultraviolet (UV). Cette méthode consiste à mesurer l'absorbance A et à calculer la concentration résiduelle (C) ou nécessite la connaissance du coefficient d'extinction molaire (ε) de la substance à doser à la longueur d'onde λ choisie, et de bien caler le monochromateur, car ε varie avec λ. Cette absorption monochromatique suit la loi de Beer Lambert qui s'exprime comme suit :

$$A = \log_{10}\frac{I_0}{I_1} = \varepsilon . C . l \quad \text{.....(65)}$$

A : absorbance (sans unité) ; $\mathbf{I_1}$: intensité du faisceau lumineux transmis ou émergent (A) ; $\mathbf{I_0}$: intensité du faisceau lumineux incident (A) ; **ε** : coefficient d'absorption moléculaire ou coefficient d'extinction molaire ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$ ou $cm^2.mol^{-1}$) ; **C** : concentration de la substance dans la solution (mol. L^{-1}) et **l** : épaisseur de la cuve ou trajet optique (cm).

Du point de vue pratique, le faisceau optique est très convergent au niveau de l'échantillon et la géométrie du récepteur doit en tenir compte pour ne pas avoir d'effet néfaste lors de l'utilisation de la loi de Beer-Lambert qui ne s'applique que pour une solution totalement transparente et donc non diffusante. La Figure 31 représente le schéma du principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-visible.

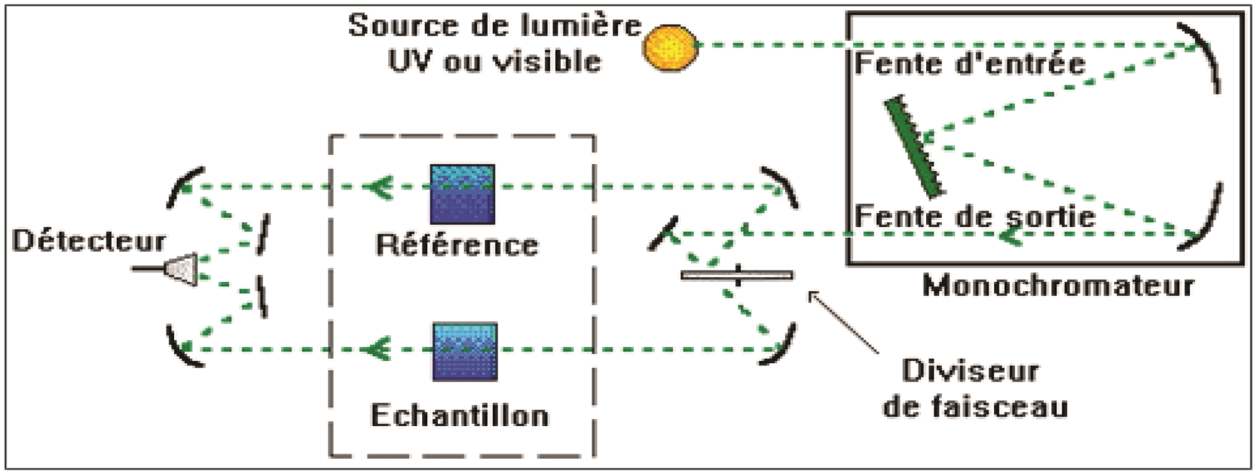


Figure 31 : Schéma du principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-visible **(Khalfaoui, 2012)**

Pour ce qui est de l'adsorption d'Acide Orange 52, le spectrophotomètre UV-Visible Model-S23A de marque Techmel-Techmel USA utilisé pour l'analyse de la solution afin de déterminer la concentration résiduelle est représenté à l'Annexe E_8. Tout d'abord, il a été effectué un balayage systématique pour déterminer la longueur d'onde (λmax) du maximum d'absorption.

II-5. Détermination du point de charge nulle (pH_{PCN})

Pour déterminer les propriétés d'adsorption des échantillons, il est primordial de connaître le point isoélectrique qui est définie comme étant le pH ou les charges positives sont égales aux charges négatives. Autrement dit, le point de charge nulle pH_{PCN} apparaît donc comme le pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. La méthode adoptée pour déterminer le pH_{PCN} des échantillons des matériaux d'altération, est décrite par **(Gouttal, 2019)**. Cette méthode consiste à ajouter une solution d'acide chlorhydrique (1 N) ou de soude (1 N), à 50 mL d'une solution de NaCl (0,01 M), contenue dans une cellule thermostatée maintenue à 25°C. À la stabilisation du pH de la solution de NaCl, on additionne 0,2 g d'adsorbant (matériau d'altération). Le mélange est laissé sous agitation pendant 6 heures, on note alors le pH final. Le tracé graphique du pH final en fonction du pH initial, permet d'obtenir le pH_{PCN} (le point d'intersection entre le tracé et la bissectrice).

II-6. Réactifs utilisés

Les différents réactifs utilisés dans cette étude sont consignés dans le tableau XV.

Tableau XV : Origine et pureté des différents utilisés **(Mohammed, 2014)**

Réactifs	Marque et pureté (Company)
Sodium carbonate (Na_2CO_3)	Solide blanc pur (Analar)
Sodium hydroxyde (NaOH)	Solide blanc ; 99 % (Fluka)
Acide chlorhydrique (HCl_{aq})	Incolore ; 33% (Fluka)
Calcium hydroxyde ($Ca(OH)_2$)	Solide blanc ; 98% (BDH)
Dolaflux ($C_9H_8Na_2O_4$)	

II-7. Préparation des solutions

Préparation de la solution mère

Le colorant Acide Orange 52 étant pur, pour déterminer sa masse **m** à peser, nous avons utilisé la formule :

m = C.V.M……(66)

Avec : **C** : la concentration de la solution ; **V** : le volume de la solution à préparer ; **M** : la masse molaire moléculaire du colorant.

Préparation des solutions filles

Dans cette étude, la technique de dilution a été utilisée pour préparer les différents volumes **(V_f)** connus de solutions filles par variation de concentration pondérale **(P_f)** de 1 à 12 ppm (mg/L) à partir de la solution-mère de concentration pondérale (**P_i**) connue. Soit **(V_i)**, le volume de la solution mère à prélever pour préparer chaque volume de solution fille donnée. Au cours de la dilution il y a conservation de la quantité de matière, d'où :

$V_i = \frac{P_f V_f}{C_i}$……..(67)

A l'aide d'une micropipette, des petits volumes V_i (mL) de solution-mère ont été prélevés et introduits dans une fiole jaugée, compléter avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge puis agiter pour homogénéiser. Après cette opération, la courbe d'étalonnage a été établie.

Le graphe ci-dessous montre la variation de l'absorbance (A) en fonction de la concentration initiale Co (A = f(Co)) à pH = 5,34 à 25°C.

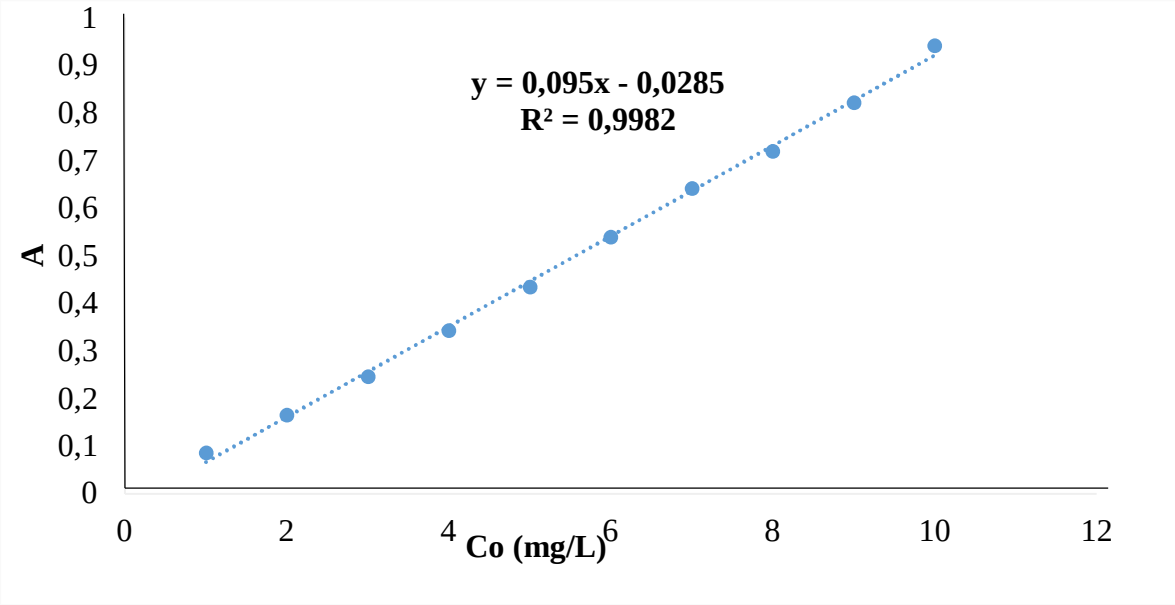


Figure 32 : Courbe d'étalonnage du colorant Acide Orange 52

Préparation de la solution d'acide chlorhydrique (HCl_{aq})

Pour ajuster le pH de ces solutions à des valeurs moins élevées, nous avons utilisé des solutions d'acide chlorhydrique (HCl_{aq}) 0 ,1 N.

Soit V_O, le volume d'acide chlorhydrique de pourcentage massique W à prélever pour préparer un volume Vs de solution de concentration molaire C_S, V_O est donné par la relation :

$$V_O = \frac{C_S.V_S.M}{d.\rho_{eau}.W} \quad \text{.....(68)}$$

Où, **M** : masse molaire de l'acide chlorhydrique (36,5 g/mol); **d** : densité de la solution mère (d=1,17) ; **W** : pourcentage massique en HCl de cette solution mère (36%) ; **Vs** : volume de la solution à préparer (mL) ; ρ_{eau} : masse volumique de l'eau (1000g.L^{-1}).

II-8. Protocole d'adsorption du colorant Acide Orange 52 sur les matériaux argileux

II-8-1. Adsorption du colorant Acide Orange 52

L'étude de l'adsorption de la molécule d'Acide Orange 52 par les matériaux argileux a été effectuée suivant l'expérience dite de type « batch » (technique du réacteur fermé). Pour chaque expérience, le solide est mis au contact d'une solution d'eau distillée dans laquelle le colorant a été dissout. Nous avons traité des volumes de solutions identiques (20 mL) et de concentrations en colorant égales à 10 mg/L. Le mélange est agité à l'aide d'un agitateur multiposte rotatif pendant un temps donné à température ambiante avec une vitesse de 250 rpm préalablement réglée par l'expérimentateur. A la fin du processus d'adsorption, la suspension a été filtrée à travers un papier filtre de marque Watman N°1. Les filtrats obtenus sont analysés et la concentration résiduelle du colorant a été mesurée par le spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde du maximale de 465 nm.

II-8-1-1. Cinétique d'adsorption du colorant Acide Oorange 52 par les matériaux argileux

0,1 g de chaque matériau argileux est introduite dans un erlenmeyer de 250 mL servant de réacteur batch contenant au préalable 20 mL d'Acide Orange 52. Les rapports solides-liquides utilisés sont de 5 g.L^{-1} pour tous les matériaux argileux. Les concentrations initiales d'Acide Orange 52 utilisées sont de 10 mg. L^{-1} pour tous les matériaux argileux. L'étude cinétique a été effectuée après ajustement du pH à 2. Les suspensions ont été agitées à l'aide d'un agitateur multiposte rotatif réglé à la vitesse de 250 rpm pour une durée de 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30 et 40 minutes. Le surnageant obtenu après centrifugation a été filtré puis analysé à l'aide du spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde maximale de 465 nm.

II-8-1-2. Effet du pH

Dans un réacteur batch, on met en contact 0,1 g de chaque matériau argileux avec 20 mL (5 g/L) de la solution de 10 mg/L d'Acide Orange 52. La température de la solution est maintenue à 25°C et on fait varier le pH de 2 à 12. La solution est agitée pendant le temps nécessaire à l'équilibre à l'aide d'un agitateur magnétique multiposte à la vitesse de 250 rpm. L'acidification et l'alcalinisation des solutions sont effectuées en ajoutant des solutions d'acide fort (acide chlorhydrique (HCl_{aq})) ou de base forte (soude (NaOH)) 0,1N. La concentration

résiduelle d'AO52 est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde maximale λ= 465 nm.

II-8-1-3. Effet de la température

L'effet de la température sur l'adsorption d'Acide Orange 52 par les matériaux argileux a été étudié en variant les températures de 25, 30, 40 et 60°C suivant la procédure : dans un réacteur batch ; 0,5 g de chaque matériau argileux a été portée en suspension dans 100 mL (5 $g.L^{-1}$) de 10 $mg.L^{-1}$ d'Acide Orange 52 après ajustement du pH à 2 et en utilisant un bain marie jouant le rôle de chambre thermostatée puis porté en agitation à une grande vitesse au temps de contact correspondant à celui d'équilibre de chaque échantillon.

II-8-1-4. Effet de la concentration initiale de l'Acide Orange 52

L'étude de l'effet de la concentration initiale Co sur l'adsorption d'Acide Orange 52 par la kaolin d'Ourlago, la montmorillonite sodique, les formulations F13 et F23 a été effectuée en utilisant le rapport solide-liquide de 5 $g.L^{-1}$ à concentration initiale d'acide orange 52 comprise entre 4 mg. L^{-1} - 12 mg. L^{-1}. Les expériences d'adsorption ont été menées en maintenant le pH de la solution à sa valeur optimale obtenue précédemment et à température de 25°C (pH = 2). Le mélange est agité à l'aide d'un agitateur magnétique multiposte à la vitesse de 250 trs/min pendant le temps optimal obtenu (temps d'équilibre). Les filtrats obtenus après filtration ont été analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à 465 nm afin d'évaluer la concentration résiduelle du polluant.

II-8-1-5. Effet du rapport solide-liquide

L'effet du rapport solide-liquide (allant de 5 g/L à 40 g/L) a été effectué suivant la procédure suivante : Dans chaque réacteur batch de 250 mL contenant au préalable 20 mL de 10 mg. L^{-1} d'Acide Orange 52, les masses respectives de chaque matériau argileux 0,1 g ; 0,2 g ; 0,4 g ; 0,6 g et 0,8 g ont été ajoutées puis porté en agitation au temps d'équilibre de chacun d'eux. Les filtrats obtenus ont été dosés par spectrométrie UV-visible à 465 nm.

II-8-1-6. Régénération des matériaux modifiés

Les matériaux élaborés ont été réutilisés plusieurs fois. 200 mg d'adsorbant sont mélangés à 250 tr/min avec 100 mL d'une solution d'Acide Orange 52 de concentration 10 mg/L pendant une heure. Après centrifugation, le surnageant est séparé puis dosé et le solide est lavé en utilisant successivement 100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$) et 100 mL d'eau distillée pendant une heure. Après chaque test d'adsorption, les adsorbants sont séchés à l'étuve à 110°C pendant 24 heures.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les différents résultats obtenus au cours de ce travail. La première partie de ce chapitre porte essentiellement sur la caractérisation des matériaux d'altération de base utilisés et leurs dérivés obtenus suite à différentes formulations par plusieurs techniques énumérées au chapitre II sous section II-3, ceci dans l'optique de passer en revue l'aspect morphologique, les groupements fonctionnels présents à la surface, le pourcentage de quelques éléments en présence, les différentes phases cristallines, la stabilité thermique, la surface spécifique, la porosité et le volume des pores. Ces méthodes permettent de comprendre en détail l'importance et l'intérêt à porter sur l'usage des matériaux d'altération de cette partie du territoire national, tant dans leur état naturel que formulé utilisés dans ce travail de par leurs propriétés physico-chimiques intéressantes. La deuxième partie consacre un intérêt particulier à l'utilisation de ces différents échantillons dans le cadre de l'assainissement de l'environnement en mettant en exergue leurs propriétés adsorbantes en mode classique couramment appelé : le « mode batch » c'est-à-dire en système fermé ou expérience par immersion. Il est mis en évidence ici, l'importance de la technique utilisée dans l'étape de la purification de la fraction argileuse ainsi que le suivi de l'étape de formulation par apport limité au travers de la source de calcium agissant à la fois comme stabilisateur chimique et saturateur d'échange cationique des matériaux d'altération de base, dans l'optique d'améliorer ou accroître remarquablement leur capacité d'adsorption. Au-delà de nombreux types de liaisons pouvant s'établir en solution aqueuse, le processus d'adsorption est modélisé par différents aspects ou situations mathématiques à savoir : les modèles cinétiques, d'isotherme et des paramètres qui découlent des études thermodynamiques. Les fonctions d'erreur ne sont pas en reste pour évaluer la fiabilité des résultats obtenus.

III-1. Caractérisation des échantillons

III-1-1. Mesure du pH

D'une manière générale les montmorillonites ont un pH basique. Les mesures de ce paramètre ont été faites sur des suspensions de kaolinite d'Ourlago, montmorillonite sodique (Na-MMT) et les formulations F1 et F2 traitées à 300°C (F13) et (F23) respectivement. Ici, le système argile - colorant acide orange 52 joue un rôle primordial sur les procédés d'adsorption.

- Au cours du temps, l'évolution du pH d'une suspension de 10 $g.L^{-1}$ sous forte agitation mécanique diminue significativement au bout de 40 min environ (0,6 pour Kao ; 0,7 pour Na-MMT ; 0,9 pour F13 et 1,2 pour F23). Après ce temps, le pH devient stable. La faible

variation de pH observée pour le kaolin d'Ourlago peut être due à ses propriétés amphotères qui facilitent ainsi la neutralisation de la solution. La Figure 33 donne la variation du pH au cours du temps d'agitation d'une suspension d'argile de 10 $g.L^{-1}$.

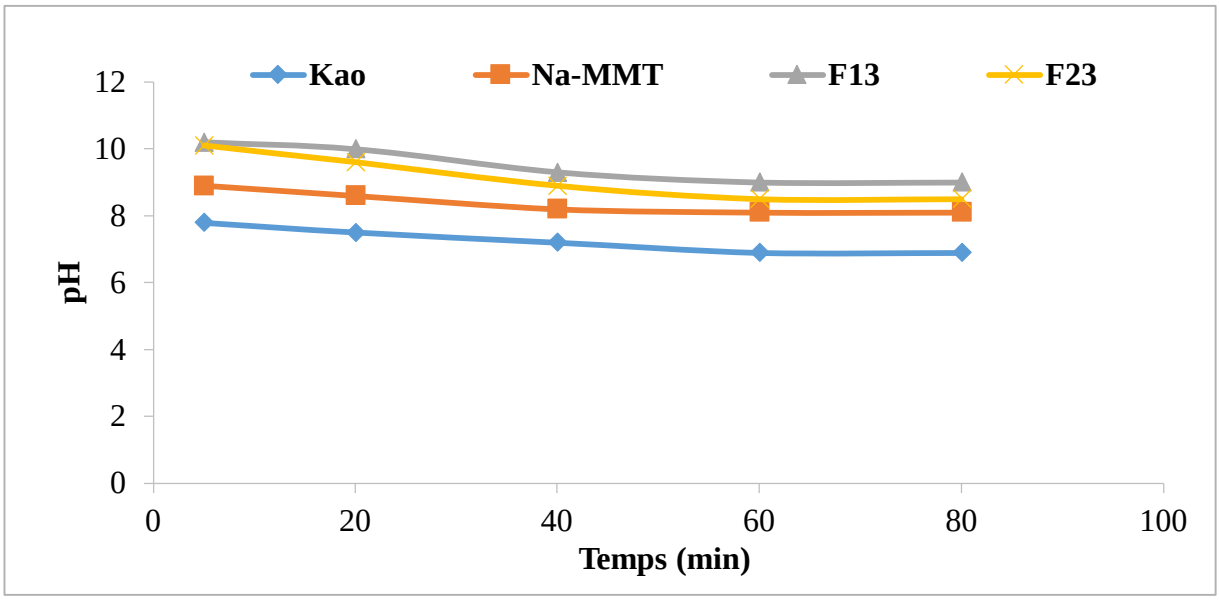


Figure 33 : Variation du pH au cours du temps d'agitation d'une suspension d'argile de 10 $g.L^{-1}$

D'après ce qui précède, il est à noter que la diminution du pH des suspensions des matériaux argileux peut être due au faite qu'il y ait migration en solution des protons contenus à leur surface ou entre feuillets.

- Le pH du kaolin d'Ourlago, de la montmorillonite sodique et des formulations F1 et F2 traités à 300°C en suspension dans l'eau distillée augmente au fur et à mesure que leur masse augmente. Au-delà de 10 g. L^{-1}, le pH semble néanmoins se stabiliser. Le pH de l'eau distillée est égal à 6,5 à 25°C, ceci suppose qu'elle contient probablement du dioxyde de carbone (CO_2) dissout.

La figure 34 donne la variation du pH en fonction du rapport suspension d'argile/eau distillée.

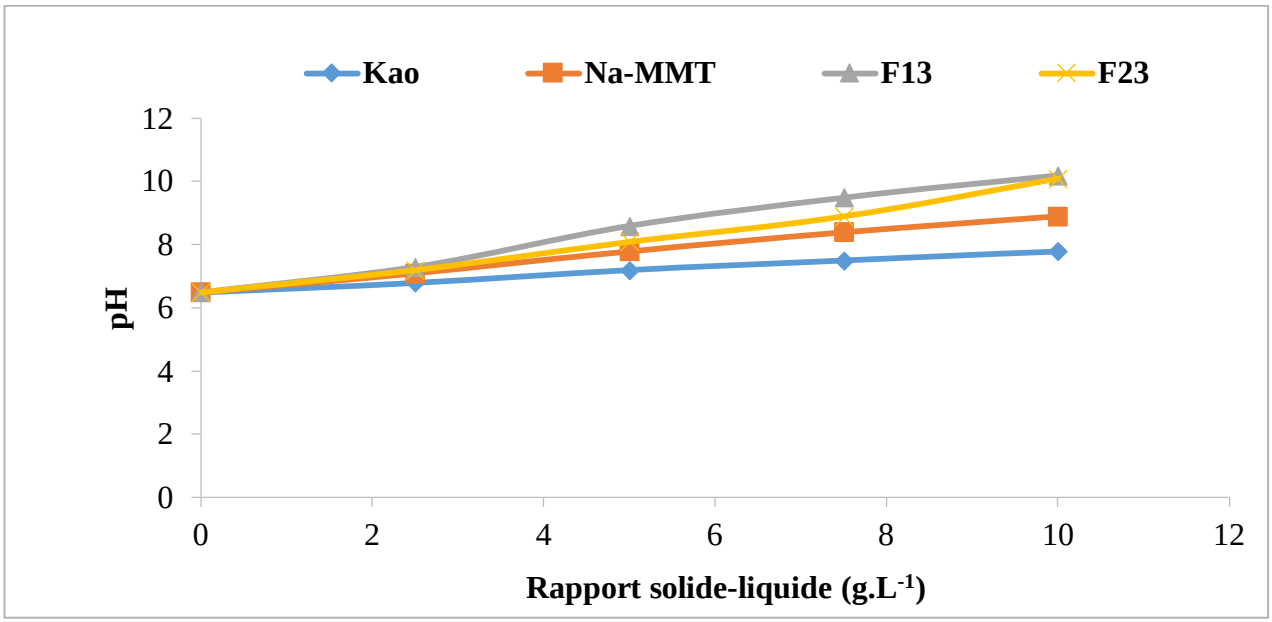


Figure 34 : Variation du pH en fonction du rapport solide-liquide

III-1-2. Le taux d'humidité

L'humidité est l'un des facteurs environnementaux ou climatiques les plus difficiles à contrôler dans une serre et dépend de la variation de la température. Pour déterminer ce paramètre, nous avons procédé par la méthode de **(Inglethorpe, 1993)** complétée par **(Chossat, 2005)** qui consistait à sécher 10g d'argile dans une étuve à une température de 110°C pendant 24 heures jusqu'à ce que son poids reste constant. L'humidité (H) en pourcentage massique (%) est donc donnée par la formule suivante :

$$H\ (\%) = \frac{m_{eau}}{m_s} . 100 = \frac{m_t - m_s}{m_s} \quad \text{.....(69)}$$

$\mathbf{m_{eau}}$: masse d'eau (g) ; $\mathbf{m_t}$: masse de l'échantillon humide ou avant étuvage (g) et $\mathbf{m_s}$: masse de l'échantillon après étuvage ou masse des particules solides (g).

Le Tableau XVI représente les valeurs de taux d'humidité obtenues.

Tableau XVI : Valeurs des taux d'humidité des différents matériaux argileux

Matériaux argileux	Taux d'humidité H (%)
Kao	1,57
Na-MMT	1,82
F13	1,41
F23	1,40

D’après le Tableau XVI, le taux d’humidité de nos matériaux argileux varie autour d’une moyenne de 1,55 %. Cette teneur très faible pourrait s’expliquer par le phénomène d’évapotranspiration et leur caractère non hygroscopique **(Qlihaa et *al.*, 2016)**.

III-1-3. Détermination du pH du point de charge nulle des matériaux bruts et élaborés

L’altération des couches des matériaux d’altération induit également celle de leur charge de surface. Les matériaux élaborés doivent leur charge de surface d’une part à la substitution cationique entre les cations compensateurs des matériaux d’altération et les ions Ca^{2+} issus de la solution saturée et d’autre part à la modification de la structure des feuillets. La Figure 35 résume les différentes valeurs des échantillons des matériaux bruts et élaborés.

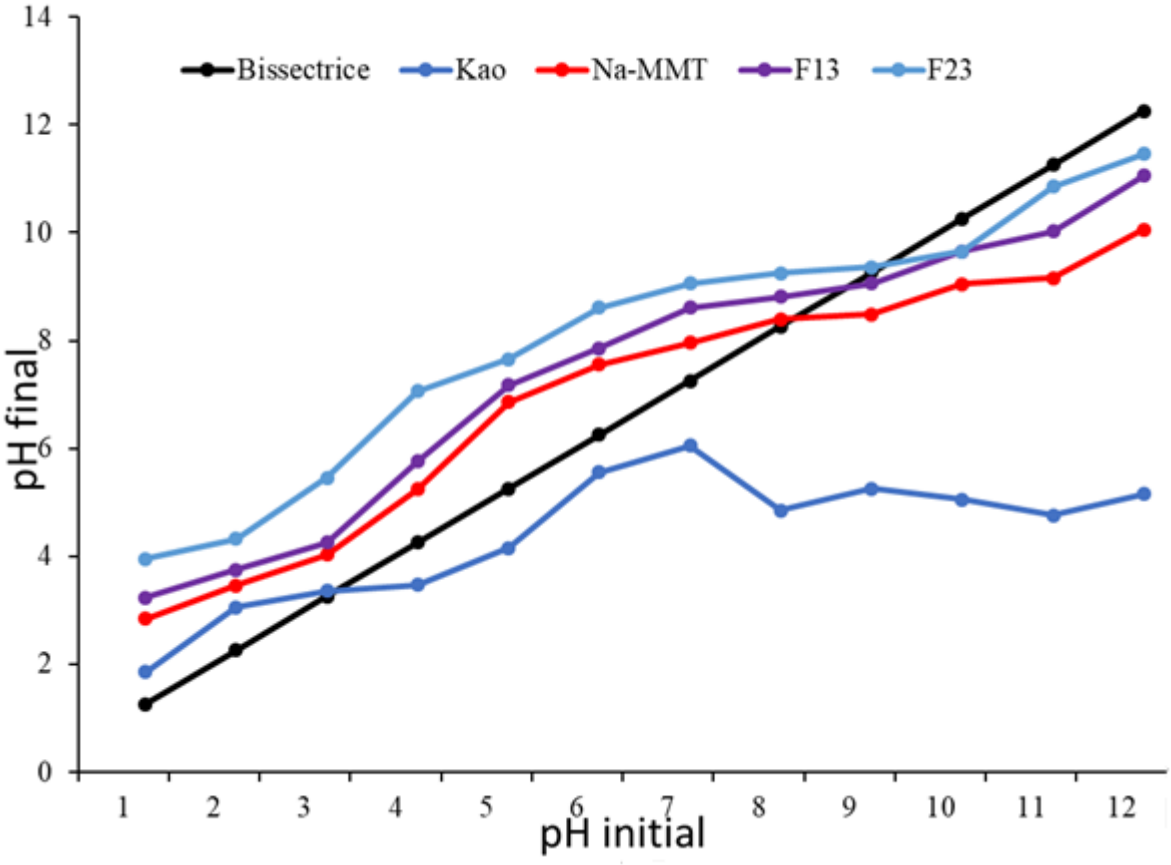


Figure 35 : pH du point de charge nulle des différents échantillons

Les résultats obtenus montrent que les valeurs du pH_{PCN} pour Kao, Na-MMT, F13 et F23 sont égales à 3,6 ; 8,2 ; 8,9 et 9,3 respectivement. Ces résultats sont en accord avec ceux rencontrés le plus souvent dans la littérature. En effet, selon cette dernière, le pH_{PCN} dépend plus de la méthode utilisée pour sa détermination. Le pH_{PCN} de la kaolinite est comprise entre 3,1- 4,4 et celui de la montmorillonite sodique oscillant autour de 8,11. Suite au traitement de nos échantillons bruts par la dibase forte de pH = 12,4 ; il y a eu augmentation du pH, ayant

pour conséquence immédiate la transformation de la charge de surface des matériaux élaborés négativement à cause de la rétention ou l'adsorption des ions OH^- au niveau de leur surface. Les valeurs très élevées des pH_{PCN} des formulations F13 et F23 pourraient s'expliquer par le fait qu'après le processus de calcination, il s'est formé dans ces matériaux de l'oxyde de calcium par élimination d'une molécule d'eau. Lorsque le pH est supérieur au pH_{PCN}, la charge globale du matériau est négative tandis que s'il est inférieur au pH_{PCN}, le matériau possède une charge globale positive.

III-1-4. Diffraction des rayons X des différents échantillons

III-1-4-1. Diffraction des rayons X du kaolin d'Ourlago (Kao)

La Figure 36 représente le diffractogramme des rayons X du Kaolin d'Ourlago. La kaolinite est la phase minérale prédominante dans ce matériau d'altération brut. D'autres minéraux s'y sont associés dans des proportions variables, influençant directement les propriétés de cette argile, tels que l'illite (fondant), la montmorillonite (améliore la plasticité) ou les hydrates d'alumine (améliore le caractère réfractaire). Ce diffractogramme montre que les principales raies de diffraction caractéristiques de la kaolinite sont obtenues à : $2\theta = 12,36°$ (d = 7,17Å) ; 19,94° (d = 4,4 Å) ; 24,90° (d = 3,59 Å) ; 35,98° (d = 2,5 Å) ; 38,46° (d = 2,33 Å) ; 45,66° (d =1,99 Å) ; 55,12° et 62,34° (d =1,49 Å) contenues dans la base des données (PDF-01-089-6538) **(Nandi et *al.*, 2009b)**. On note aussi dans ce matériau argileux, la présence des impuretés à savoir la maghémite ($Fe_3O_4\gamma$) dont la raie de diffraction caractéristique est obtenu à $2\theta = 35,71°$ (d = 2,51 Å) **(Konan et *al.*, 2006)** et les différentes phases cristallines suivantes **(Mahammedi, 2017)** : le quartz (SiO_2) dont les raies de diffraction caractéristiques sont obtenues à : $2\theta = 20,89°$ (d = 4,23 Å) et 73,67° (1,28 Å) et l'illite $[(K,H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2]$ dont la raie de diffraction caractéristique est obtenu à : $2\theta = 34,65°$ (d = 2,58 Å).

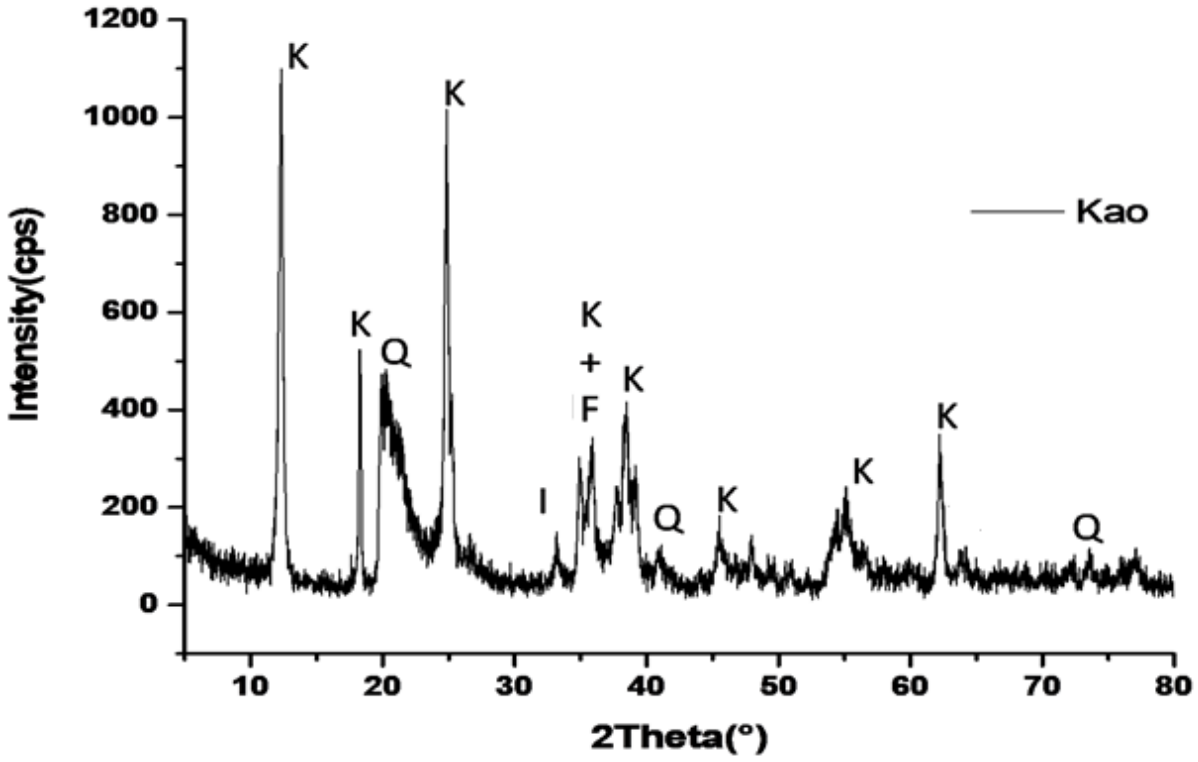


Figure 36 : Diffractogramme des rayons X du Kaolin d'Ourlago (raie Kα du cuivre, lame mince orientée séchée à l'air)

K : Kaolinite ; **Q** : Quartz ; **F** : Maghémite ; **I** : Illite

III-1-4-2. Diffraction des rayons X de la montmorillonite calcique

La Figure 37 représente le diffractogramme des rayons X de la montmorillonite calcique qui tout comme le kaolin d'Ourlago est l'un des matériaux d'altération de base utilisé dans ce travail pour l'élaboration des différentes formulations. De l'analyse par diffraction aux rayons X, il ressort que la montmorillonite est le principal constituant de cette argile. Les pics caractéristiques de la montmorillonite sont observés sur le diffractogramme aux angles de réflexion respectifs de : 2θ = 6 ; 24 ; 23,62 ; 25,91 ; 27,88 ; 34,65 ; 41,37 et 62,07° correspondants aux différentes distances interfoliaires d(Å) caractéristiques respectives : 15,037 ; 4,50 ; 3,76 ; 3,44 ; 3,19 ; 2,58 ; 2,16 et 1,49. Il est également à noter dans ce matériau, la présence d'autres phases cristallines telles que : quartz; dolomite ($MgCa(CO_3)_2$; illite; calcite ($CaCO_3$) ; muscovite observées aux pics caractéristiques correspondants aux angles de réflexion de 2θ égaux à : 20,89 ; 36,55 ; 40,34 ; 45,85 ; 68,34 et 73,67° pour différentes distances inter réticulaires d(Å) de : 4,23 ; 2,45 ; 2,23 ; 1,97 ; 1,45 ; 1,37 et 1,28 respectivement pour le quartz; 2θ = 22,10° ; 30,92° ; 59,97° à d(Å) égales à : 4,02 ; 2,89 et 1,54 pour le

dolomite; 2θ = 29,99 ; 39,58° à d(Å) de 2,99 et 2,27 **(Mahammedi, 2017)**. La muscovite apparaissant dans ce matériau comme impureté est observée à : 2θ = 45,61° (d = 1,99 Å)

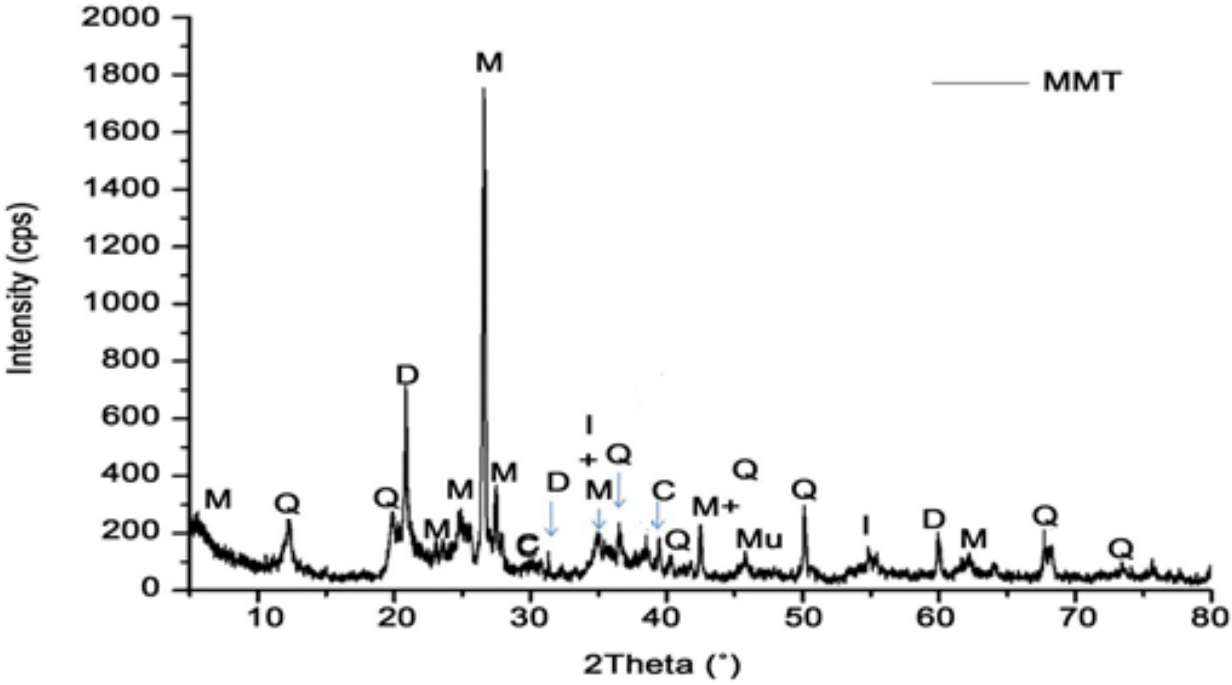


Figure 37 : Diffractogramme des rayons X de la montmorillonite calcique (raie K_α du cuivre, lame mince orientée séchée à l'air)

M : Montmorillonite ; **Q** : Quartz ; **D** : Dolomite ; **C** : Calcite ; **Mu** : Muscovite ; I : Illite

III-1-4-3. Diffraction des rayons X des formulations F13 et F23

Les Figures 38 et 39 représentent respectivement les diffractogrammes des rayons X des formulations F13 et F23 ; De ceux-ci, il ressort que des nouvelles phases cristallines ont été détectées après traitement. C'est ainsi que pour ces deux matériaux dérivés des matériaux d'altération, on note des réflexions caractéristiques d'angles de diffraction (2θ) et des distances inter-réticulaires (d(Å)) des phases cristallines suivantes :

- ✓ La glauconite qui est un phyllosilicate de fer et de potassium de formule (K, Na) $(Fe^{3+}, Al, Mg)_2$ $(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$: 2θ = 50,07° et 55,29° correspondants aux d(Å) respectives de 1,82 et 1,66 ;
- ✓ Les hydroxydes de silicates de potassium, de magnésium et d'aluminium *(potassium, magnesium, aluminium silicate hydroxide)* : 2θ = 8,88° ; 19,85° et 37,69° à d(Å) respectives de : 9,94 ; 4,46 et 2,38 ;

- ✓ La sanidine constituée d'environ de 0,46 g calcium : 2θ = 26, 75° à d=3, 33 Å **(Mahammedi, 2017)** ;
- ✓ Orthoclase qui est un aluminosilicate potassique de formule $KAlSi_3O_8$ à : 2θ = 13, 32° à d = 6, 63 Å) **(Dal Negro et *al.*, 1978)** ;
- ✓ La chaux (CaO) à : 2θ = 37, 43° à d = 2,77 Å **(Sadeghi et *al.*, 2013)** ;
- ✓ Les oxydes de silice, d'aluminium et de sodium **(***sodium aluminium silicon oxide*) à : 2θ = 19,71 et 20,04° respectivement à d(Å) : 4,50 et 4,42 (**Comadi et Zanazzi, 2000)**.

Il ressort au regard de ce qui précède que, de ces deux diffractogrammes F13 et F23, la présence des pics de réflexion supplémentaires du glauconite, des oxydes de silice, d'aluminium et de sodium sur F13 et des hydroxydes de silicates de potassium, de magnésium et d'aluminium sur F23 d'intensités non négligeables et la diminution du pourcentage de quartz (SiO_2) sur les deux diffractogrammes comparé à celui des matériaux d'altération de base traduisent à suffisance le degré et à la qualité du traitement opérés au cours de ce travail. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux de la microanalyse X et FTIR de F13 et F23.

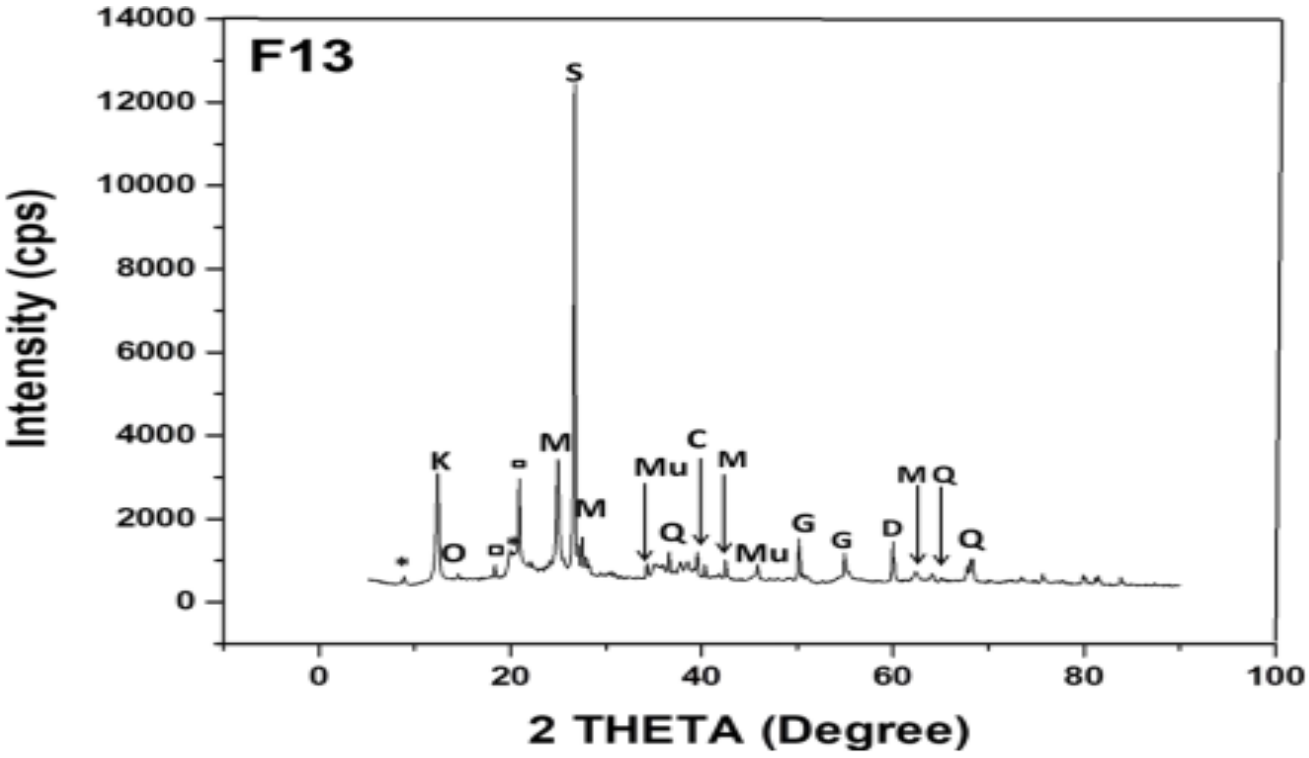


Figure 38 : Diffractogramme des rayons X de la formulation F13 (raie Kα du cuivre, lame mince orientée séchée à l'air)

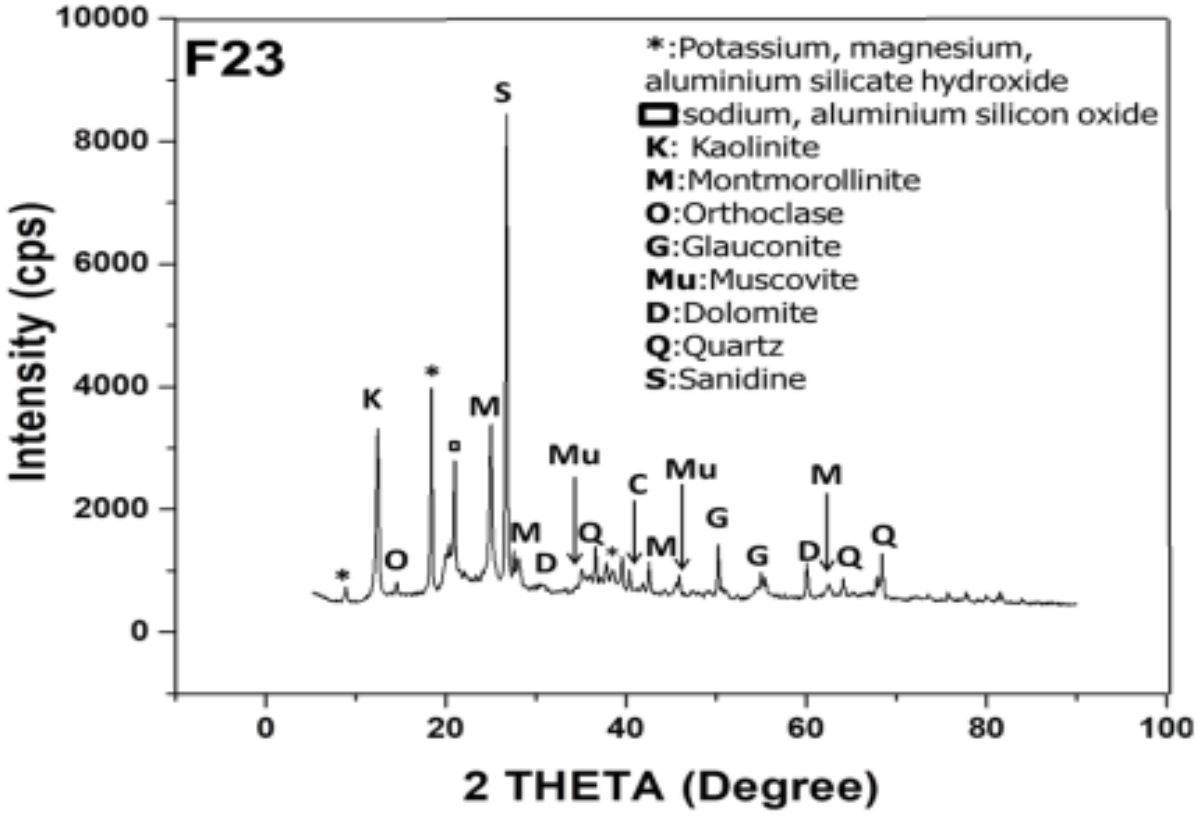


Figure 39 : Diffractogramme des rayons X de la formulation F23 (raie Kα du cuivre, lame mince orientée séchée à l'air)

III-1-5. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Les Figures 40 (a), (b), (c) et (d) représentent les spectres infrarouges du kaolin d'Ourlago (Kao), de la montmorillonite sodique (Na-MMT), des formulations F1 traitée à 300°C (F13) et celle de F2 traitée à 300°C (F23) respectivement. Les bandes d'absorption qui apparaissent dans la région 3700-3620 cm^{-1} correspondent aux vibrations des groupements hydroxyles (OH) structurels caractéristiques de la kaolinite **(Farmer, 1974)**. Il est judicieux de noter ici qu'en fonction de la nature des liaisons des molécules, on assiste aussi à la variation de la position exacte des différentes bandes et intensités. Les bandes d'absorption qui apparaissent de façon approximative autour de 3630 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations d'élongation et de déformation du groupement hydroxyle (OH) de l'eau adsorbée **(Bellamy, 1975)**.

L'examen du spectre IR du kaolin d'Ourlago représenté par la Figure 40(a), montre que les bandes d'absorption détectées dans la zone des hautes fréquences à 3694 et 3620 cm^{-1} dans le domaine des vibrations de valence sont attribuées aux vibrations des hydroxyles (O-H) de la couche intermédiaire caractéristiques des minéraux dioctaédriques particulièrement la kaolinite **(Benosman et *al.*, 2004)** et la bande située à 3433,14 cm^{-1} correspond plutôt aux

liaisons hydroxyles (O-H) pointant dans les couches vers les feuillets tétraédriques **(Irfan, 2017)**. De plus, la bande d'absorption autour de 1636 cm^{-1} peut être due à l'eau interfoliaire accentuée dans l'échantillon. Les bandes d'absorption à 993,33 cm^{-1} et 433,90 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des liaisons d'élongation Si-O et de déformation Si-O-Si dissociés dans les feuillets tétraédriques respectivement, tandis que la bande d'absorption détectée à 523,28 cm^{-1} caractérise la liaison Al-O-Si de la kaolinite. La bande d'absorption de très faible intensité située à 795,22 cm^{-1} montre la présence du quartz dans les matériaux argileux. La bande d'absorption à 909,40 cm^{-1} correspond à la vibration du groupe aluminol (Al-Al-OH) des feuillets octaédriques.

La Figure 40(b) représente le spectre IR de la montmorillonite sodique. De ceci, il ressort que les bandes caractéristiques des vibrations de déformation de la liaison Si-O du quartz se manifestent autour de 524,75 cm^{-1} et 644,75 cm^{-1} ; 690,50 et 419,39 cm^{-1} **(Boulingui et *al.*, 2015)**. En ce qui concerne la liaison O-H, Les spectres IR montrent trois bandes d'adsorption situées entre 3000 et 3700 cm^{-1} et entre 1600 et 1700 cm^{-1}. Sur cette figure, la bande d'absorption à 3696,53cm^{-1} peut être attribuée à la vibration d'élongation du groupe hydroxyle (O-H) interne situé sur les bords des couches octaédriques. Cette bande correspond au mode de vibration de la liaison Al_2OH provenant de cette argile. Les bandes d'absorption détectées à 3619,87 et 1631,75 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations d'élongation et de déformation du groupement hydroxyle (O-H) de constitution plus les vibrations de liaison de la molécule d'eau (H_2O) adsorbée (entre les feuillets) de la montmorillonite sodique. La vibration des liaisons Si-O et Si-O-Si sont attribuées aux bandes d'absorption situées à 996, 16 cm^{-1} et 419, 39 cm^{-1} respectivement **(Chen et *al.*, 2011)**. La bande d'adsorption détectée à 774,28 cm^{-1} correspond au groupe -AlFe-OH réfléchissant la substitution partielle de l'aluminium (Al) octaédrique par le fer (Fe). La bande d'absorption à 910,41 cm^{-1}correspond à la vibration du groupe aluminol (-Al_2-OH) contenue dans les feuillets octaédriques. Les bandes de vibrations de déformation liées avec des cations apparaissent entre (500 et 950 cm^{-1}). Ces dernières confirment les substitutions dans la couche octaédrique **(Hamdaoui *and* Neffrechoux, 2007)**.

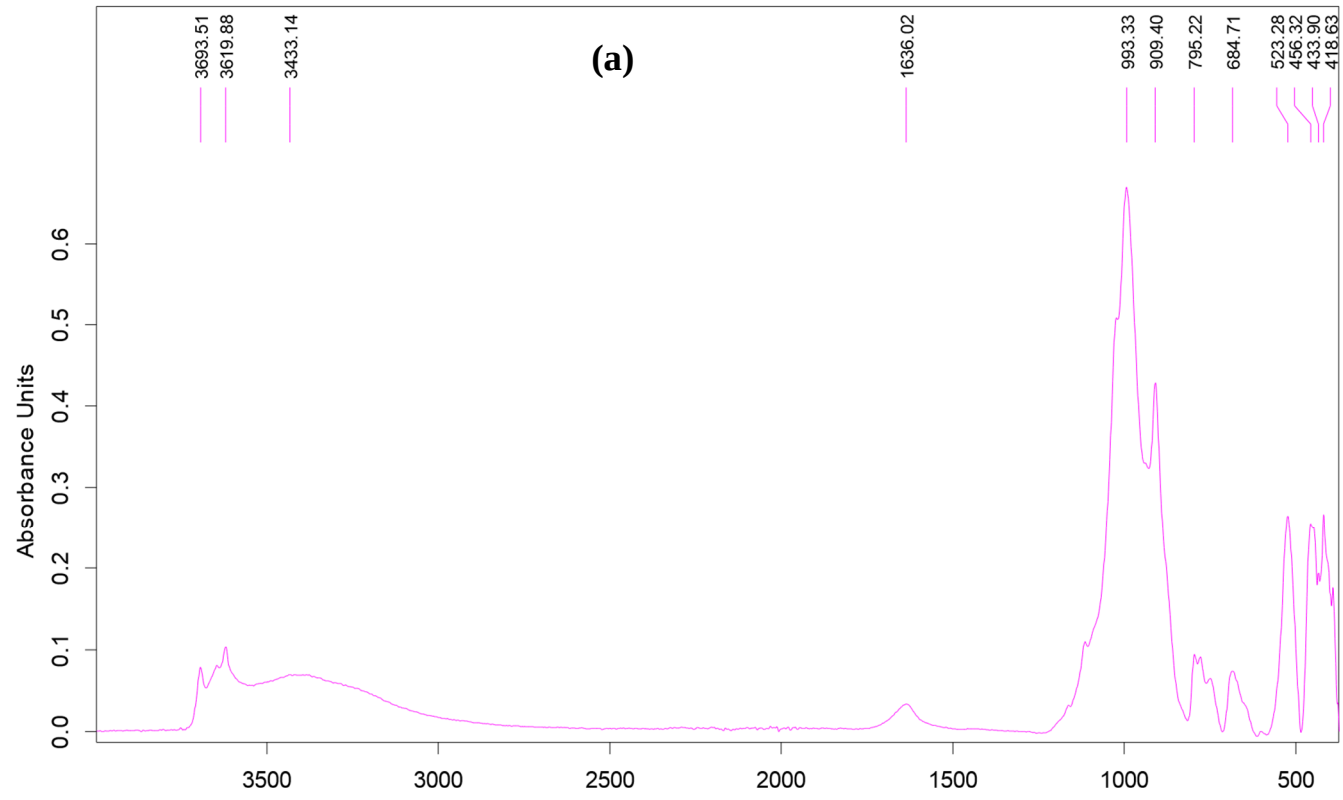
La Figure 40(c) représente le spectre IR de la formulation F13. L'examen de ce spectre montre que les deux bandes d'absorption détectées à 3620, 02 cm^{-1} et 1626, 56 cm^{-1} sont attribuées aux modes de vibration de valence des groupements hydroxyles (OH) des molécules d'eau qui sont présents dans l'argile. La première caractérise l'eau interparticulaire et la deuxième correspond aux vibrations de déformation H-O-H des molécules d'eau **(Tamayo et *al.*, 2012)**. La bande d'absorption détectée à 3691,44 cm^{-1} peut être attribuée au groupe hydroxyle (O-H) intercalaire. Cette bande correspond au mode de vibration de la liaison Al_2OH

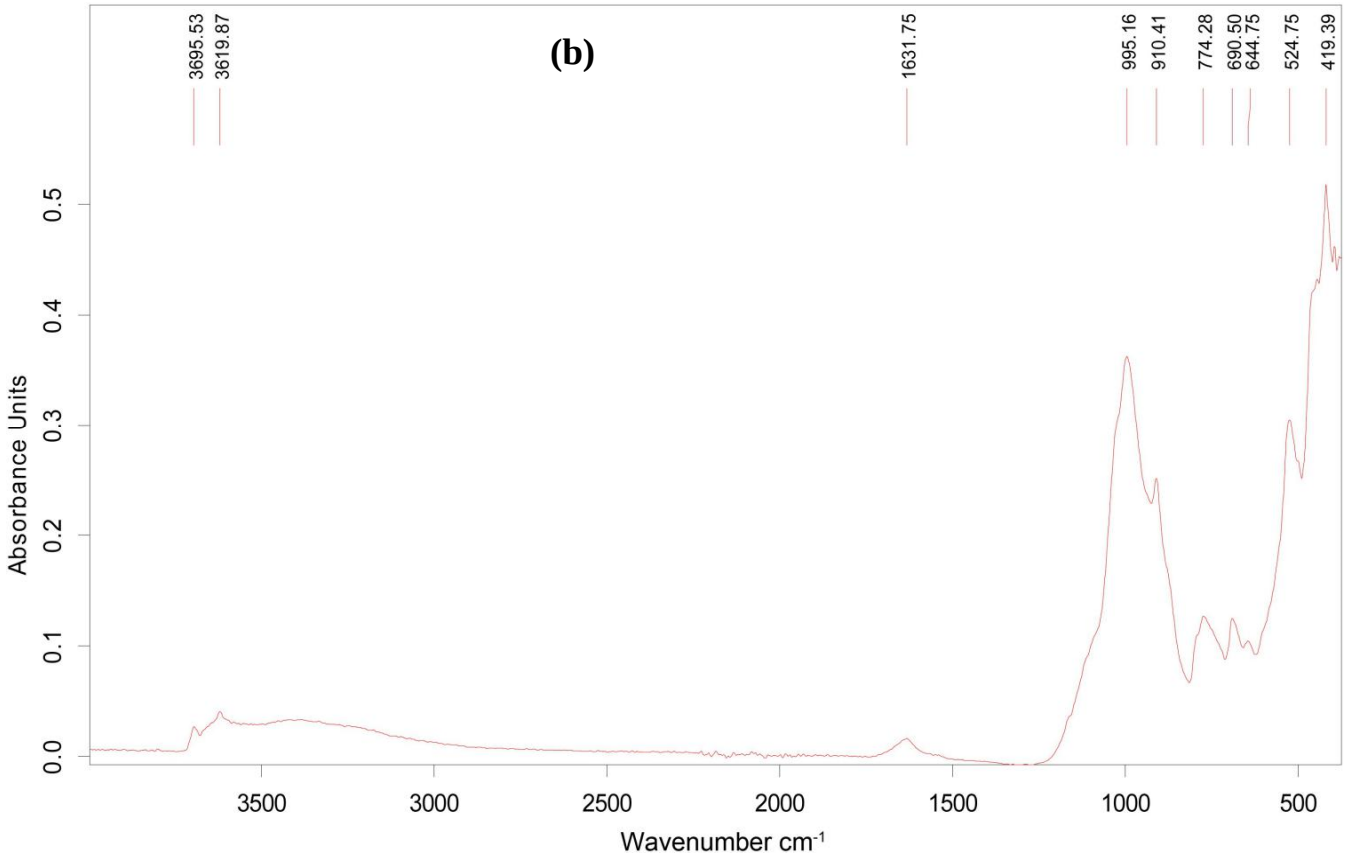
provenant de la kaolinite et la montmorillonite. Sur cette figure, les pics caractéristiques situés autour de 730 cm^{-1} centré à 750,87 cm^{-1} et le dernier large pic et de forte intensité à environ 500 cm^{-1} centré à 529, 51 cm^{-1} correspondent aux vibrations de déformation des liaisons Ca-O. Les bandes d'absorption les plus intenses détectées à 1026, 94 et 1001, 15 cm^{-1} sur le spectre IR de F13 correspondent aux vibrations d'élongation de groupe Si-O-Si de la kaolinite ou de quartz. La bande caractéristique de la vibration de déformation de la liaison Si-O du quartz se manifeste à 461,94 cm^{-1}. La bande d'absorption à 909,38 cm^{-1} correspond à la vibration du groupe aluminol (-Al_2-OH) contenue dans les feuillets octaédriques.

La Figure 40(d) représente le spectre IR de la formulation F23. L'examen de ce spectre montre deux bandes d'absorption situées entre 3200-3800 cm^{-1} et entre 1600-1700 cm^{-1}.

- ✓ La bande qui s'étale entre 1600-1700 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution, en plus des vibrations de liaisons de l'eau adsorbée situées à 1627, 27 cm^{-1}.
- ✓ La bande qui s'étale entre 3200-3800 cm^{-1} située à 3619, 79 cm^{-1}, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH internes. De ce qui précède, il ressort que ces deux bandes d'absorption sont attribuées aux modes de vibration des groupements hydroxyles (O-H) des molécules d'eau qui sont présents dans l'argile (**Tamayo et *al*., 2012 ; Qlihaa et *al*., 2016)**.

Cette figure montre que la bande d'absorption à 3421,72 cm^{-1} peut être attribuée aux liaisons du groupe hydroxyle (O-H) présent dans les couches tétraédriques. La bande la plus intense qui s'étale entre (900-1200 cm^{-1}) et centre vers 1003, 20 cm^{-1} sur le spectre de F23 correspond à la vibration de valence de la liaison Si-O de la couche des feuillets tétraédriques **(Qlihaa et *al*., 2016)** et celle à 461 cm^{-1} attribuée à la vibration de déformation de la liaison Si-O-Si. La bande caractéristique située à 909,34 cm^{-1} observée sur ce spectre, est liée à la vibration –Al_2-OH.


(a)
3693.51
3619.88
3433.14
1636.02
993.33
909.40
795.22
684.71
523.28
456.32
433.90
418.63
Absorbance Units
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500


(b)
3695.53
3619.87
1631.75
995.16
910.41
774.28
690.50
644.75
524.75
419.39
Absorbance Units
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavenumber cm-1

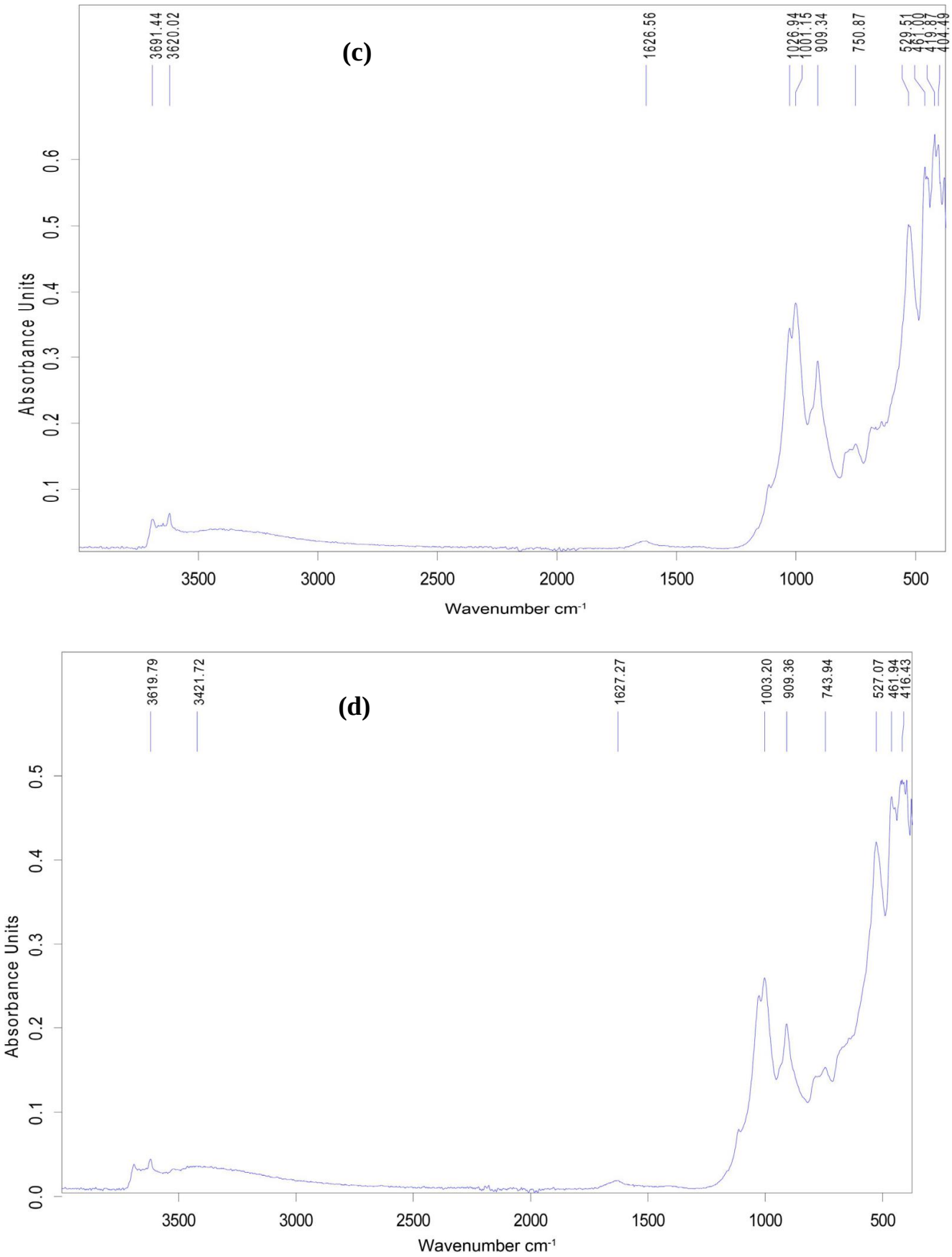


Figure 40 : Spectres FTIR du Kao (a) ; Na-MMT (b) ; F13 (c) et F23 (d) de 400 – 4000 cm^{-1}

Sur cette figure, les pics caractéristiques détectés aux environs de 730 cm^{-1} centré à 743,94 cm^{-1} et un autre pic plus large de forte intensité à environ 500 cm^{-1} centré à 527, 07 cm^{-1} sont attribués à la vibration de déformation de la liaison Ca-O.

Nous constatons que d'après une observation globale et minutieuse menée sur les résultats des analyses obtenues par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier sur ces matériaux argileux, qu'ils sont en parfait accord avec ceux révélés par les analyses de diffraction aux rayons X sur des argiles naturelles (Figures 40 (a) et (b)) dont dérivent les formulations étudiées. La présence de la kaolinite a été confirmée dans le kaolin d'Ourlago, et celle de la montmorillonite dans l'argile de Touksou. Le quartz a été détecté dans tous les matériaux argileux. Dans l'optique de valider la formation des formulations matériaux d'altération – portlandite F13 et F23, les Figures 40 (a) et (b) représentant les spectres IR du kaolin d'Ourlago et de la montmorillonite sodique ont été exploitées. De celles-ci, il ressort que la mise sur pied de ces formulations à été effective. Ceci est confirmé par la disparition des bandes d'absorption de 684,71 cm^{-1} pour Kao et 690,50 cm^{-1} pour Na-MMT. De plus, il apparait une réduction de l'intensité de la liaison d'élongation Si-O du quartz dans le plan sur les spectres IR de F13 et F23. Au regard de tout ce qui précède, les Figures 40 (a), (b), (c) et (d) présentent des profils bien distincts, preuve que ces différents matériaux ne renferment pas les groupements fonctionnels identiques de surface. Le Tableau XVII représente les principales bandes d'absorption infrarouge (IR) en cm^{-1} des matériaux argileux étudiés.

Tableau XVII : Principales bandes IR (cm^{-1}) des matériaux argileux

Attribution	**Matériaux argileux**			
	Kao	**Na-MMT**	**F13**	**F23**
υ_{OH} élongation (H_2O)	3693	3695	3691,44	3619,79
	3623	3621	3620,02	3421,72
δ_{OH} déformation (H_2O)	1626	1632	1626,56	1627,27
$\upsilon_{Si\text{-}O}$ élongation dans le plan	1029,3	1030	1026,94	1003,20
			1001,15	
$\delta_{Al\text{-}OH}$	909,40	910,41	909,34	909,36
$\delta_{Si\text{-}O\text{-}M^{VI}}$	456	420	461	419
Quartz	795,22	690,5	750,87	743,94
Vibration Si-O-Al	523,28	524,75	529,51	527,07

υ: Elongation ; **δ** : Déformation ; l'exposant VI désigne les métaux situés en position octaédrique.

III-1-6. Analyse du comportement thermique : Analyse thermogravimétrique (TG) et analyse thermique par calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

Le comportement et la stabilité thermique des argiles ont été suivis par analyse thermogravimétrique (TG) couplée à l'analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) qui permettent de suivre la perte de masse ainsi que la nature des pertes de masse associées de l'échantillon en fonction de la température. D'une manière générale, l'eau physiquement adsorbée à la surface des particules, éliminée à des températures inférieures à 300°C correspond statistiquement à environ deux couches d'eau adsorbées sur les surfaces externes des particules **(Cases et François, 1982)**. Cette eau physiquement adsorbée à la surface des particules est désorbée, à pression atmosphérique, à des températures généralement inférieures à 100°C tandis que de l'eau résiduelle plus fortement liée peut-être libérée à de plus hautes températures comprises entre 100 et 300°C. La Figure 41 représente les courbes ou thermogrammes TG-DSC des quatre matériaux argileux étudiés dans ce travail.

La Figure 41(a) représente les courbes d'analyse thermogravimétrique (TG) couplée à l'analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) du kaolin d'Ourlago (Kao). Une perte de masse de 4,9 % a été observée dans l'intervalle de température de 20°C à 200°C associée à un premier pic endothermique à 59°C. Elle correspond à la perte d'eau d'humidité ou physisorbée ou l'eau hygroscopique. Dans l'intervalle de température de 350°C à 620°C, une perte de masse de 5,02 % a été détectée associée à un second pic endothermique centré à 485°C. Elle est attribuée à une déshydroxylation irréversible de la kaolinite **(Konan et *al.*, 2006 ; Ptáček et *al.*, 2010**), selon l'équation bilan suivante :

$Si_2Al_2O_5(OH)_4 \longrightarrow Si_2Al_2O_7 + 2H_2O$……..……(70)

(Kaolinite) (Métakaolinite)

Le pic exothermique qui apparaît autour de 800°C plus précisément à 792°C, n'est associé à aucune perte de masse. Ceci est caractéristique d'une réorganisation structurale de la métakaolinite pouvant s'expliquer par l'évolution de l'aluminium vers la coordinence VI la plus stable **(Pask et Tomsia., 1991)**.

La Figure 41(b) représentant les thermogrammes TG-DSC de Na-MMT montre la présence de trois pertes de masse associées à deux pics endothermiques et un pic exothermique. D'après cette figure, dans l'intervalle de température de 20°C et 200°C, il apparaît un premier pic endothermique centré à 53°C sur le thermogramme DSC associé à une perte de masse de 3,58 %. Ceci peut être due au départ de l'eau physiquement adsorbée au niveau de la surface du matériau argileux et les molécules d'eau qui se trouvent autour de l'ion sodium sur les sites

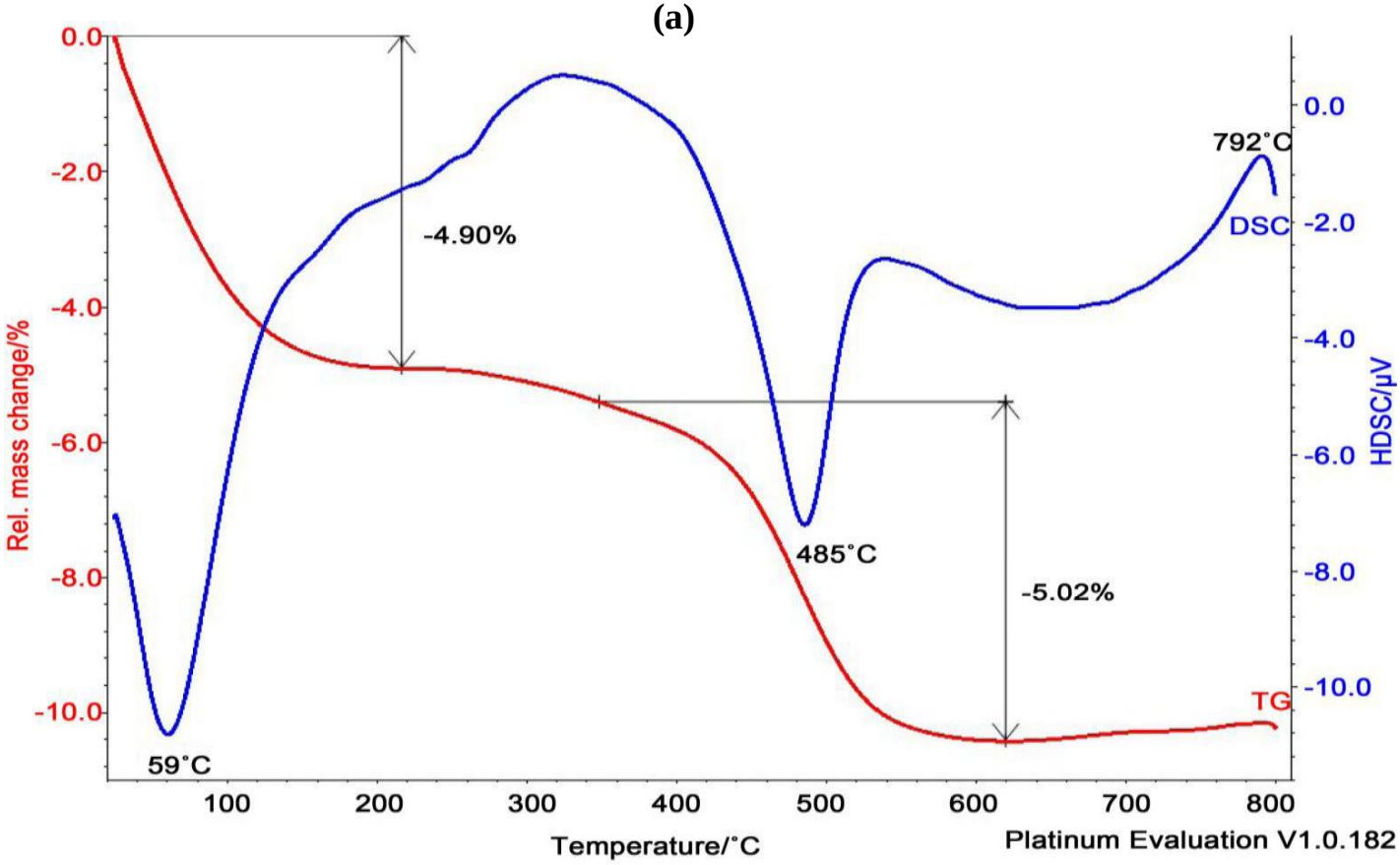
ou l'échange est possible sur la montmorillonite (MMT) **(Chen et *al.*, 2011)**. La forte intensité du pic dans cet intervalle de température indique la présence d'une phase gonflante interstratifiée **(Gourouza et *al.*, 2013)**. De ces thermogrammes TG-DSC, il ressort également la présence d'un pic exothermique entre 300°C et 330°C centré à 325°C associé à une perte de masse de 0,29 % qui est concomitante à la combustion de la matière organique **(Laibi et *al.*, 2017*)***. Le deuxième pic endothermique observé entre 400-600°C centré à 483°C accompagné d'une perte de masse de 1,56 % est associé à une déshydroxylation des feuillets suivant la réaction **(Wolters *and* Emmerick, 2007)** :

$$2\,(OH) \longrightarrow H_2O + Or\ (r, résiduel) \quad \text{……..(71)}$$

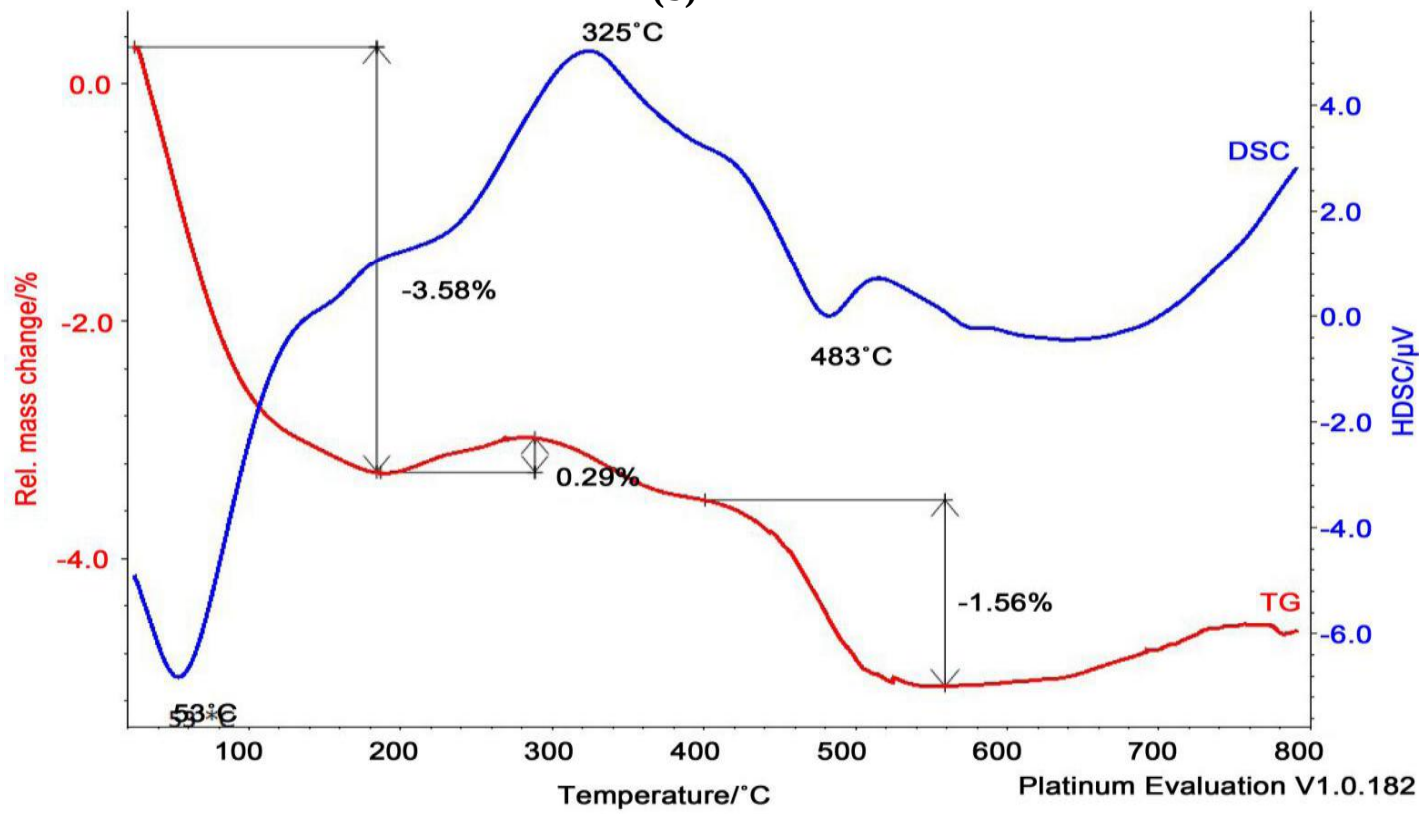
La Figure 41(c) représente les thermogrammes d'analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse thermique par calorimétrie à balayage différentiel (TG-DSC) de la formulation F13. De ceci, il est à noter qu'entre 20°C et 200°C, il apparaît un premier pic endothermique centré à 65°C accompagné d'une perte de masse de l'ordre de 4,9 % relative à l'eau d'humidité ou à une déshydratation du minéral. Le deuxième pic endothermique de faible intensité observé dans l'intervalle de température de 200°C à 400°C centré à 267°C n'est associé à aucune perte de masse. Le troisième pic endothermique centré à 503°C associé à la perte de masse remarquable de 6,36 % qui se manifeste dans l'intervalle de température de 400°C à 650°C correspond à une déshydroxylation de la kaolinite ainsi qu'à la décomposition du calcium d'hydroxyde contenu dans la formulation **(Konan et *al.*, 2006 ; Ptáček et *al.*, 2010**).

Les courbes d'analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse thermique par calorimétrie à balayage différentiel (TG-DSC) de la formulation F23 est présentée sur la Figure 41(d). Entre 20°C et 200°C, il existe un premier pic endothermique centré à 65°C associé à une première perte de masse de l'ordre de 4,54 % relative à l'eau d'humidité. Le deuxième pic endothermique observé dans l'intervalle de température de 100°C à 300°C centré à 273°C associé à une perte de masse de 2,24 % à été détectée. Elle est attribuée à l'eau adsorbée et à l'eau interfoliaire. Le troisième pic endothermique centré à 501°C associé à la perte de masse de 4,60 % qui se manifeste dans l'intervalle de température de 400°C à 650°C correspond à une déshydroxylation de la kaolinite contenue dans la formulation **(Konan et *al.*, 2006)**.

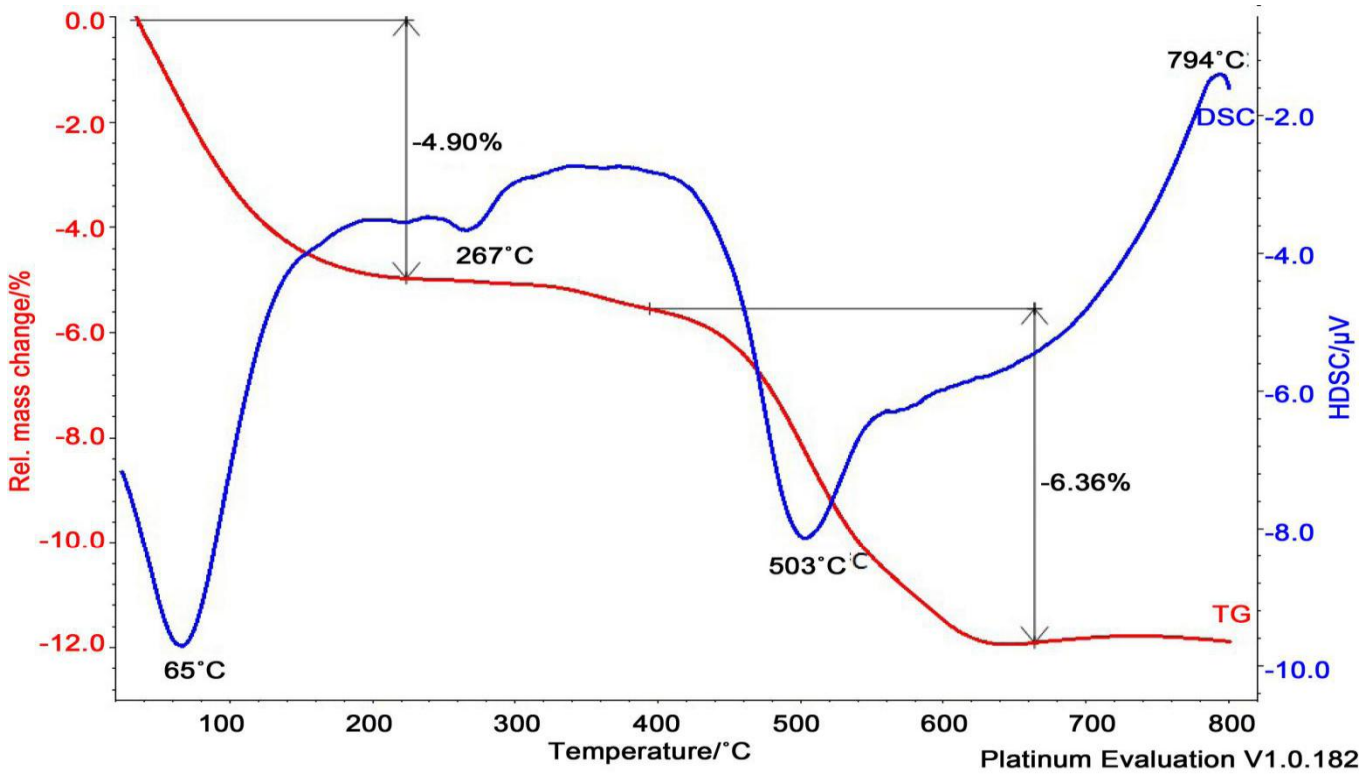
(a)


0.0
-2.0
-4.0
-6.0
-8.0
-10.0
Rel. mass change/%
0.0
-2.0
-4.0
-6.0
-8.0
-10.0
HDSC/µV
792°C
DSC
-4.90%
485°C
-5.02%
TG
59°C
100
200
300
400
500
600
700
800
Temperature/°C
Platinum Evaluation V1.0.182

(b)


325°C
0.0
-2.0
-4.0
Rel. mass change/%
4.0
2.0
0.0
-2.0
-4.0
-6.0
HDSC/µV
DSC
-3.58%
483°C
0.29%
-1.56%
TG
53°C
100
200
300
400
500
600
700
800
Temperature/°C
Platinum Evaluation V1.0.182

(c)



(d)

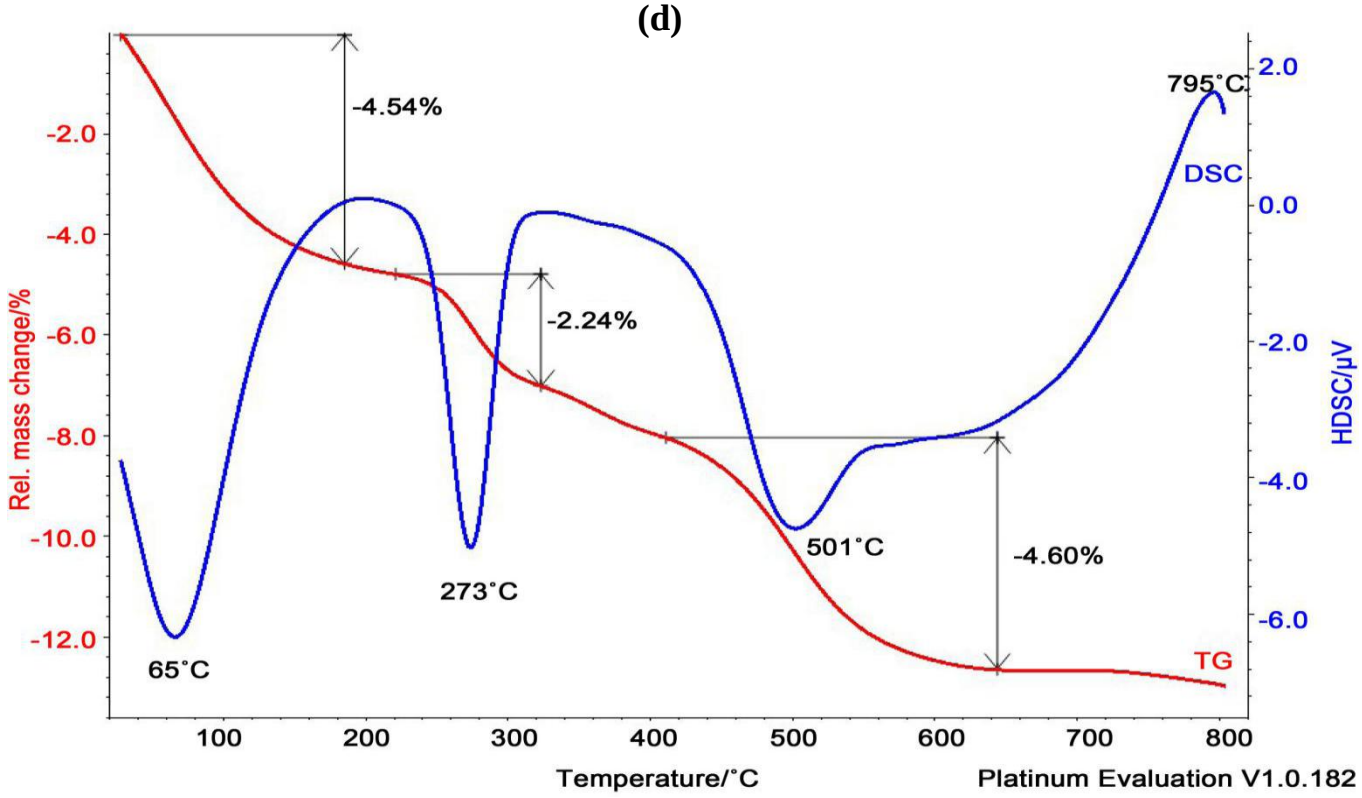


Figure 41 : Thermogrammes TG-DSC à 800°C du : Kao (a) ; Na-MMT (b) ; F13 (c) et F23(d)

Le Tableau XVIII représente la perte de masse des différents matériaux argileux à différents intervalles de température.

Tableau XVIII : Pertes de masse des matériaux argileux à différents intervalles de température

Intervalle de température	**Pertes de masse (%) des matériaux argileux**			
	Kao	**Na-MMT**	**F13**	**F23**
20-200°C	4,90	3,58	4,90	4,54
200-600°C	5,02	1,85	6,36	6,84
600-800°C	/	/	/	/
Total	**9,92**	**5,43**	**11,26**	**11,38**

D'après le Tableau XVIII, il ressort que les pertes de masse des matériaux élaborés F13 (11,26%) et F23 (11,38%) sont relativement faibles car ne se dégradent pas à température élevée, montrant ainsi une bonne stabilité de ces matériaux et par conséquent facilement régénérables. Il ressort également de ce Tableau que les deux formulations F13 et F23 ont des comportements thermiques similaires et qu'il existe une parfaite synergie entre les différents constituants de ces mélanges. Au regard de ces résultats, nous pouvons conclure que le choix de la température de 300°C pour le traitement de nos matériaux argileux élaborés est confirmé car comprise dans l'intervalle de température 200-600°C. Cette perte négligeable de masse peut être aussi due en partie à la décomposition de certains minéraux à l'instar des carbonates issus de la réaction de la chaux hydratée contenue dans le mélange et le dioxyde de carbone. De plus, entre 600-800°C, on observe un pic endothermique détecté à 792°C pour tous les matériaux, ne correspondant à aucune perte de masse ou l'évolution de masse est négligeable. Les tableaux récapitulatifs résumant les valeurs des températures des pics ainsi que la nature des phénomènes associés issues des analyses thermiques des différents échantillons sont présentés à l'Annexe D.

III-1-7. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'observation microscopique a été faite par la MEB. Cette dernière a été utilisée pour observer la texture des matériaux argileux avant et après adsorption du colorant (Figures 42 et 43). Les images MEB des différents matériaux argileux avant adsorption du colorant étudiés sont présentées sur les Figures 42(a), (b), (c) et (d). Sur les Figures 42(a) et (b) représentant les images MEB de Kao et Na-MMT, les points lumineux montrent la surface rugueuse et poreuse des matières premières, qui constitue l'un des facteurs déterminants qui contribue à l'augmentation du rendement de préparation des différentes formulations. Les Figures 42(c) et

(d) montrent les micrographes des formulations F13 et F23. De ces images transmises par les électrons secondaires, il ressort une structure assez irrégulière des matériaux argileux et un désordre dans la distribution des pores ne présentant aucune forme particulière pouvant faciliter ainsi une bonne diffusion intraparticulaire des molécules d'Acide Orange 52. D'après ces images MEB, il est également à noter que pendant le processus de traitement thermique, le calcium d'hydroxyde contenu dans les mélanges d'argiles a été déshydraté et converti en en oxyde calcium, tout ceci conduisant à la formation des matériaux poreux à base de calcium qui sont à l'origine d'une élimination efficace des colorants acides. Des résultats similaires ont été rapportés par **(Vimonses et *al.*, 2010)**.

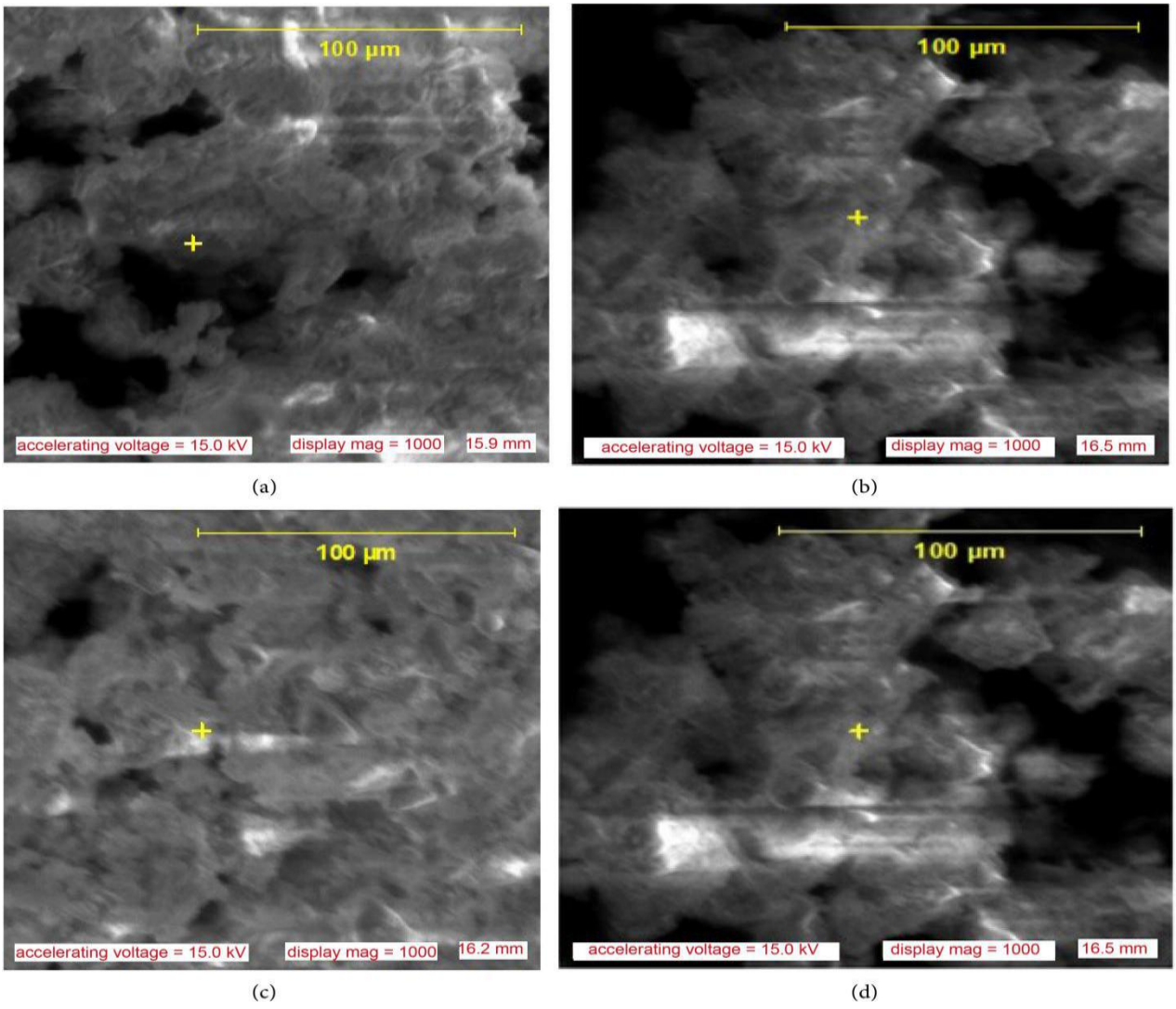


Figure 42 : Micrographes des matériaux argileux avant adsorption du colorant par Kao (a) ; Na-MMT (b) ; F13 (c) et F23 (d)

Les observations faites au microscope électronique à balayage sur les matériaux argileux après le processus d'adsorption du colorant (Figures 43(a), (b), (c) et (d)) montrent la présence

d’agrégats sous forme de film recouvrant les différents échantillons en fonction de leur affinité avec le colorant **(Meroufel et *al*., 2013)**.

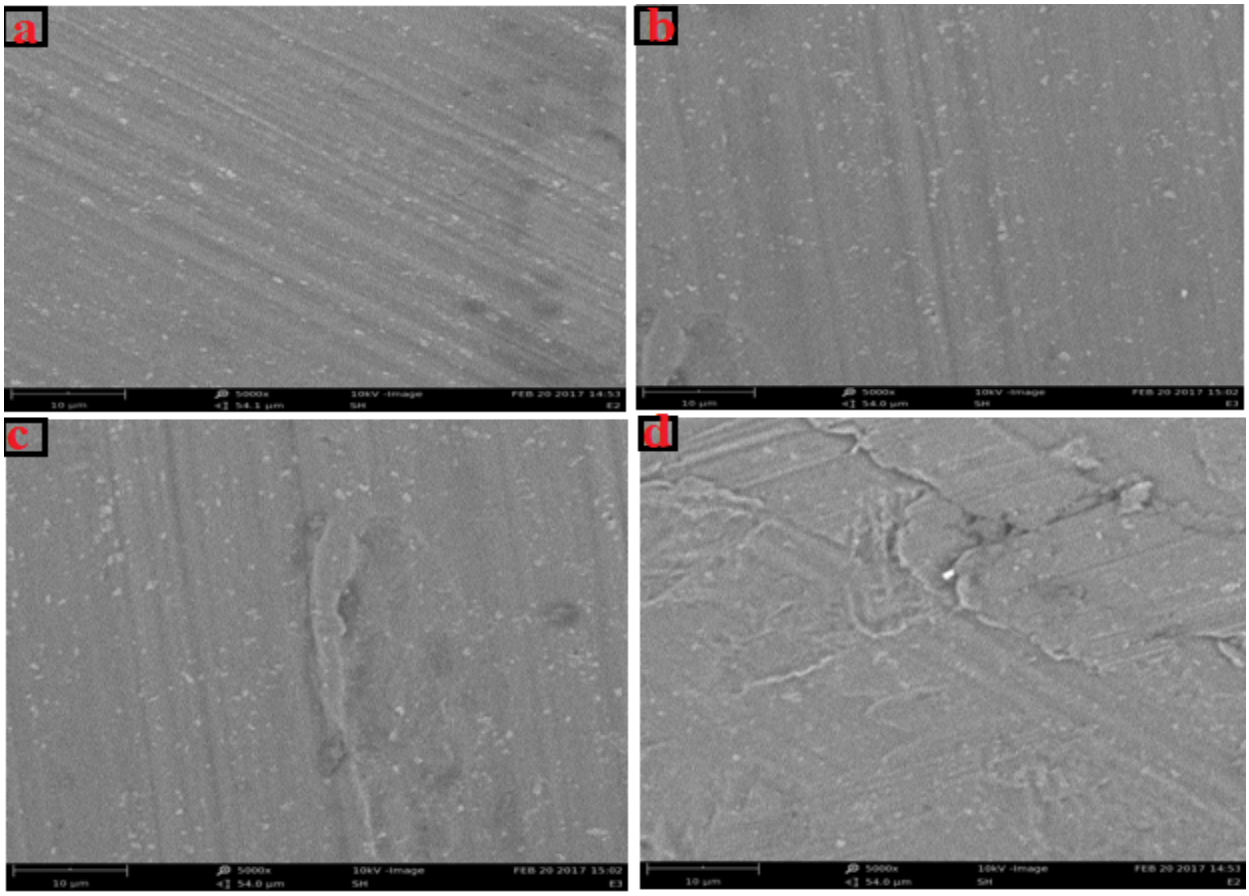


Figure 43 : Micrographes des matériaux argileux après adsorption du colorant par Kao (a) ; Na-MMT (b) ; F13 (c) et F23 (d)

De ce qui précède, il apparaît clairement une grande différence d’aspect morphologique et de rugosité des matériaux d’altération avant et après adsorption du colorant à savoir visibilité des grains ainsi que les espaces inter agrégats des échantillons avant traitement. En revanche, les MEB de Kao et Na-MMT montrent qu’après adsorption de ce colorant sous forme de film peu épais entourant les agrégats, la porosité inter agrégat n’est pas masquée. Ceci pourrait s’expliquer par une presque quasi-uniformisation de la texture. Par contre, les MEB de F13 et F23 après adsorption, montrent un enrobage plus épais englobants plusieurs agrégats et masquant la rugosité et la porosité.

III-1-8. Spectroscopie de rayons X à dispersion d’énergie (EDX)

Les Figures 44 (a), (b), (c) et (d) représentent les spectres de dispersion en énergie (EDX) de Kao, Na-MMT, F13 et F23. Les analyses EDX effectuées sur les particules de

matériaux argileux, nous ont permises de distinguer les pics suivants, caractéristiques des aluminosilicates :

Sur la Figure 44(a), présentant le spectre EDX du kaolin d'Ourlago (Kao), on retrouve des cristallites correspondantes à la silice SiO_2 (pic prédominant Si K_α à 1,80 keV), la présence de silicium induit également celle du quartz **(Mahammedi, 2017)** ; un pic d'aluminium Al (pic Al K_α à 1,40 keV), du potassium K (pic K K_α à 3,30 keV) et des traces ou agrégats d'oxydes de fer (pic Fe K_α à 6,30 keV et pic K_β à 7,06 keV).

La Figure 44(b) représente le spectre EDX de la montmorillonite sodique (Na-MMT). Il ressort de ceci, des cristallites correspondantes à la silice SiO_2 (pic prédominant Si K_α à 1,80 keV) de forte intensité et un pic d'aluminium Al (pic Al K_α à 1,40 keV) ; la trace ou agrégat d'oxyde de fer (pic Fe K_α à 6,30 keV). L'homoionisation de ce matériau a engendrée la disparition des traces d'oxyde de fer (pic Fe K_β à 7,06 keV) et la formation de la trace d'un métal alcalin, le sodium (Na) à 1,0 keV.

Les Figures 44(c) et (d) représentent les spectres de dispersion en énergie de F13 et F23. De ces spectres, il ressort des cristallites correspondantes à la silice SiO_2 (pic prédominant Si K_α à 1,80 keV) ; un pic d'aluminium Al (pic Al K_α à 1,40 keV), du potassium K (pic K K_α à 3,30 keV) et la trace ou l'agrégat d'oxyde de fer (pic Fe K_α à 6,30 keV).

Les Figures 44(a), (c) et (d) montrent que les principaux éléments contenus dans les échantillons de Kao, F13 et F23 sont le silicium (Si), l'oxygène (O), le fer (Fe), le potassium (K) l'aluminium (Al). La figure 44(b) montre que les principaux éléments constitutifs de Na-MMT sont le silicium (Si), l'oxygène (O), le fer (Fe), le sodium (Na) et l'aluminium (Al). De ces différents résultats, il ressort que tous les échantillons renferment majoritairement du quartz qui se manifeste par la forte présence d'un pic très remarquable du silicium (Si) sur les quatre spectres, présentant ainsi le quartz comme la source de silice libre **(Laibi et *al.*, 2017)**. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux issus des analyses infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) et ceux de la diffraction de rayons X (DRX) sur poudre obtenus dans des sections précédentes qui ont révélé que nos matériaux d'altération sont constitués d'un ensemble d'oxydes (Al_2O_3, SiO_2, Fe_2O_3, K_2O, Na_2O etc.) qui en solution s'hydratent et forment des hydroxydes amphotères de type SOH. Les réactions de protonation et de déprotonation peuvent être écrites sous les formes suivantes **(Kallay *and* Zalac, 2000)** :

$SOH + H^+ \longrightarrow SOH^+_2$ et $SOH \longrightarrow SO^- + H^+$. Nous constatons aussi que, du point de vue morphologique, les spectres EDX des deux formulations F13 et F23 élaborées ne présentent aucune différence. Au vu donc de ces différents spectres, nous pouvons établir que la présence du pic de potassium (K) sur les spectres des échantillons F13 et F23 est

issu de la kaolinite apportée dans le mélange, ceci confirme donc que le kaolin d'Ourlago provient de l'altération d'un feldspath potassique qui est le microcline suivant l'équation (1) représentée au chapitre I.

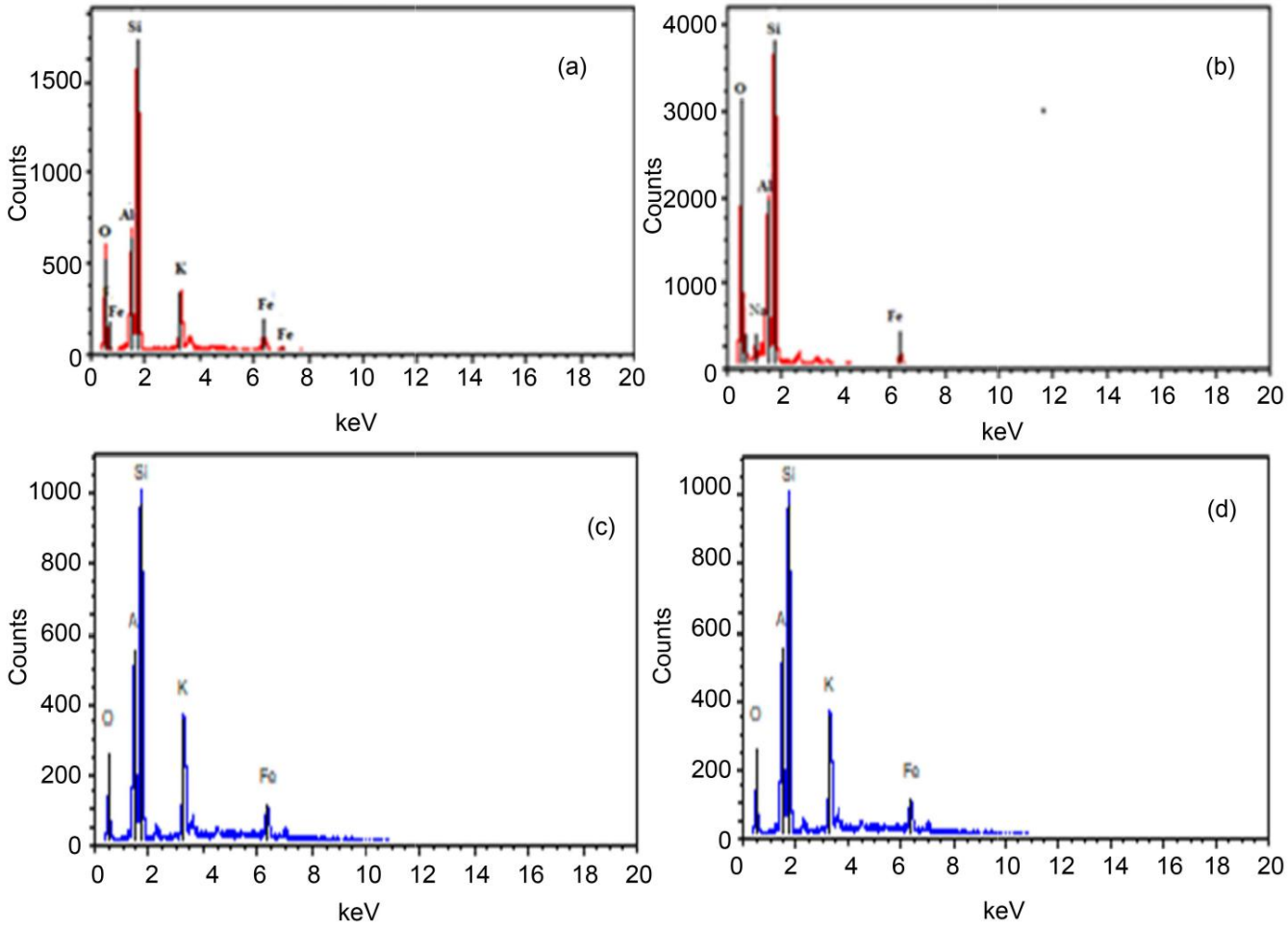


Figure 44 : Spectres EDX de : Kao (a) ; Na-MMT (b) ; F13 (c) et F23 (d)

Le Tableau XIX donne la composition atomique dans les matériaux argileux utilisés dans ce travail.

Tableau XIX : Composition atomique (% At) dans les matériaux argileux

Matériaux	**Kao**	**Na-MMT**	**F13**	**F23**
	Composition atomique (% At)			
Eléments				
Si	30,5	34,1	30,2	29,8
Al	4,2	5,5	6,2	5,9
Fe	10,1	6,1	11,4	14,7
K	7,5	/	12	14
Na	/	4,6	/	/

Le rapport Alumine/Silice (Al/Si) obtenu de la composition atomique présentée dans le Tableau XIX, renseigne sur la perméabilité du matériau vis-à-vis de l'humidité, plus ce rapport est grand, plus la perméabilité est importante **(Jarraya et *al.*, 2010)**. Le calcul des rapports Al/Si pour les différents échantillons Kao, Na-MMT et les formulations (F13 et F23) sont respectivement : 0,138 ; 0,161, 0,205 et 0,197. Dans le cas présent, bien que ces rapports soient faibles, il ressort que ceux des matériaux élaborés F13 et F23 sont plus élevés comparés à ceux des matériaux bruts Kao et Na-MMT responsable de leur grand pouvoir adsorbant observé dans la partie application (III-2). Ce résultat est en accord avec les faibles valeurs de taux d'humidité à savoir 1,57% ; 1,82% ; 1,41% et 1,4% obtenues (confère Tableau XVI), respectivement pour la Kao, Na-MMT et les formulations (F13 et F23) **(Jarraya et *al.*, 2010)**. Au regard des valeurs précédentes, il est à noter que le taux d'humidité élevé du Na-MMT comparé aux trois autres échantillons est dû également à ses propriétés gonflantes induisant ainsi sa faible perméabilité **(Myriam, 2020)**. Le Tableau XIX montre aussi que le rapport Al/Si est au moins 1,5 fois plus grande pour le Na-MMT que pour les autres matériaux argileux à savoir : Kao, F13 et F23. L'étape de purification de la montmorillonite naturelle pourrait expliquer cette observation. De l'analyse de ces données, il ressort que la silice et l'alumine sont les oxydes majeurs dans ces échantillons, traduisant ainsi que ces matériaux argileux sont des aluminosilicates **(Laibi et *al.*, 2017)**. La teneur élevée de l'oxyde de fer (Fe_2O_3) qui a un rôle colorant et la forte teneur de silice libre sous forme de quartz observées d'après les résultats de l'analyse EDX de nos matériaux, sont à l'origine du dégraissage de nos matériaux d'altération bruts favorisant ainsi leur utilisation comme matières premières dans l'élaboration des éco-matériaux tels que les briques et tuiles **(Laibi et *al.*, 2017)**.

III-1-9. Surface spécifique

Dans de nombreux domaines d'application telles que catalytique, adsorption et antimicrobienne, la porosité des matériaux argileux représente l'un des paramètres très capital. Dans ce travail, la surface spécifique et le volume des pores de nos différents matériaux argileux mesurés sont consignés dans le Tableau XX. Ce tableau montre les valeurs permettant de comparer la porosité des matériaux de base et ceux modifiés. De ce dernier, il ressort que les formulations F13 et F23 se caractérisent par une grande surface spécifique (133,0071 et 132,3481 m^2/g), soit environ 4,4 à 9,6 fois plus grandes que celles de Kao (13,8351 m^2/g) et Na-MMT (30,4331 m^2/g). Ceci se justifie d'une part par la présence majoritaire dans ces mélanges, de la montmorillonite riche en cations interfoliaires hydratés et d'autre part au silicate de calcium ($CaO.SiO_2$. y H_2O) très poreux obtenu suite à la réaction entre les ions calcium

(Ca^{2+}) apportés par une source limitée de calcium hydroxyde avec la silice libre (SiO_2) présente dans les matériaux d'altération suivie d'un traitement thermique **(Vimonses et *al.*, 2010)**.

Le Tableau XX montre également une diminution du rayon moyen des pores déterminé par la méthode Barrett-Joyner-Halenda (BJH) et une augmentation du volume des pores. Ceci pourrait s'expliquer par la formation des nouveaux pores sur des argiles modifiées suite à la procédure de synthèse. Au regard de ces résultats, il ressort que nos matériaux argileux sont mésoporeux d'après la classification de l'UICPA relative à la porosité des matériaux, le rayon moyen de leurs pores est compris entre de 2 et 50 nm. D'où leur bonne affinité avec les polluants organiques. Ce résultat est en parfait accord avec ceux obtenus par les analyses ATG/DSC ; FTIR ; DRX qui stipule la stabilité des matériaux suite à l'insertion du calcium dans la matrix.

Tableau XX : Caractéristiques de la porosité des matériaux argileux

Propriétés	**Matériaux argileux**			
	Kao	**Na-MMT**	**F13**	**F23**
Surface spécifique (m^2/g)	13,84	30,43	133,01	132,35
Volume des pores (cm^3/g)	0,069501	0,088159	0,262011	0,249102
Rayon moyen des pores (2V/A) (Å)	112,536	67,831	51,316	54,193

III-1-10. Capacité d'échange cationique (CEC) des matériaux argileux bruts

La mesure de la capacité d'échange cationique de nos deux matériaux bruts a été effectuée par la méthode dite *American Standard for Testing Materials* C837-09 et a conduit aux valeurs égales à 11,2 meq/100g pour le Kao et 95,8 meq/100g pour l'argile de Touksou (la montmorillonite calcique (Ca-MMT)). La première conclusion qu'on peut tirer au regard de ces résultats est que les différentes valeurs de CEC des matériaux naturels sont en parfait accord avec les caractérisations physico-chimiques des argiles déterminées et interprétées dans la partie résultats et discussions. La valeur de CEC élevée (95,8 meq/100g) pour l'argile de Touksou justifie son caractère gonflant, tandis que celle relativement faible attribuée au kaolin d'Ourlago justifie plutôt la présence dans son réseau, des minéraux non gonflants tels que la kaolinite, l'illite.

III-2. Applications des matériaux argileux à l'adsorption d'un colorant acide azoïque modèle : Acide Orange 52

III-2-1. Choix de deux meilleurs adsorbants parmi les différentes formulations élaborées

Plusieurs formulations ont été élaborées à partir des rapports massiques et présentées dans le Tableau XIV du chapitre deux (II) intitulé matériels et méthodes expérimentales. Après réalisation des tests de rétention sur ces matériaux argileux, seules les formulations F13 et F23 ont été retenues, ceci à cause de leur pouvoir adsorbant remarquable. Les Figures 45 et 46 représentent les graphes donnant les pourcentages d'adsorption du colorant Acide Orange 52 par les deux formulations F13 et F23. A 25°C, le pH de la solution neutre étant de 7, nous avons réalisé les essais à deux pH distincts en fonction que la solution soit acide (pH < 7) ou basique (pH > 7).

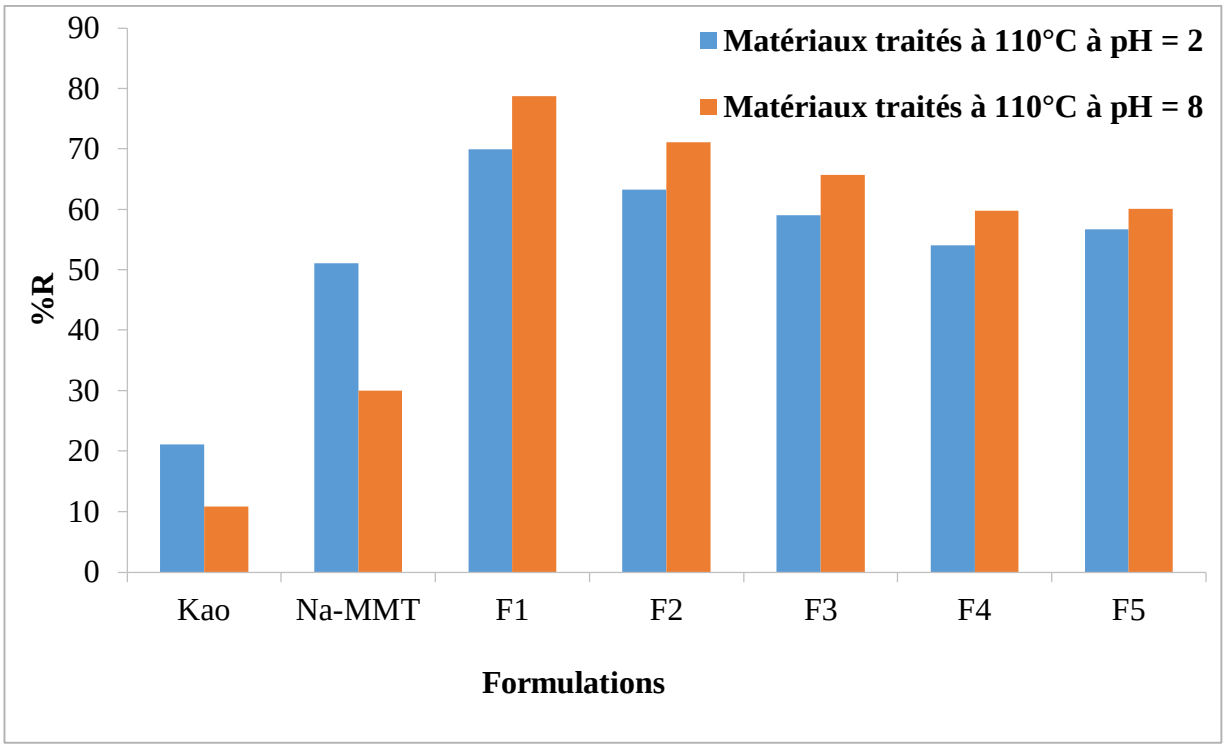


Figure 45 : Essais d'adsorption d'AO52 à pH = 2 et pH = 8 sur les matériaux traités à 110°C

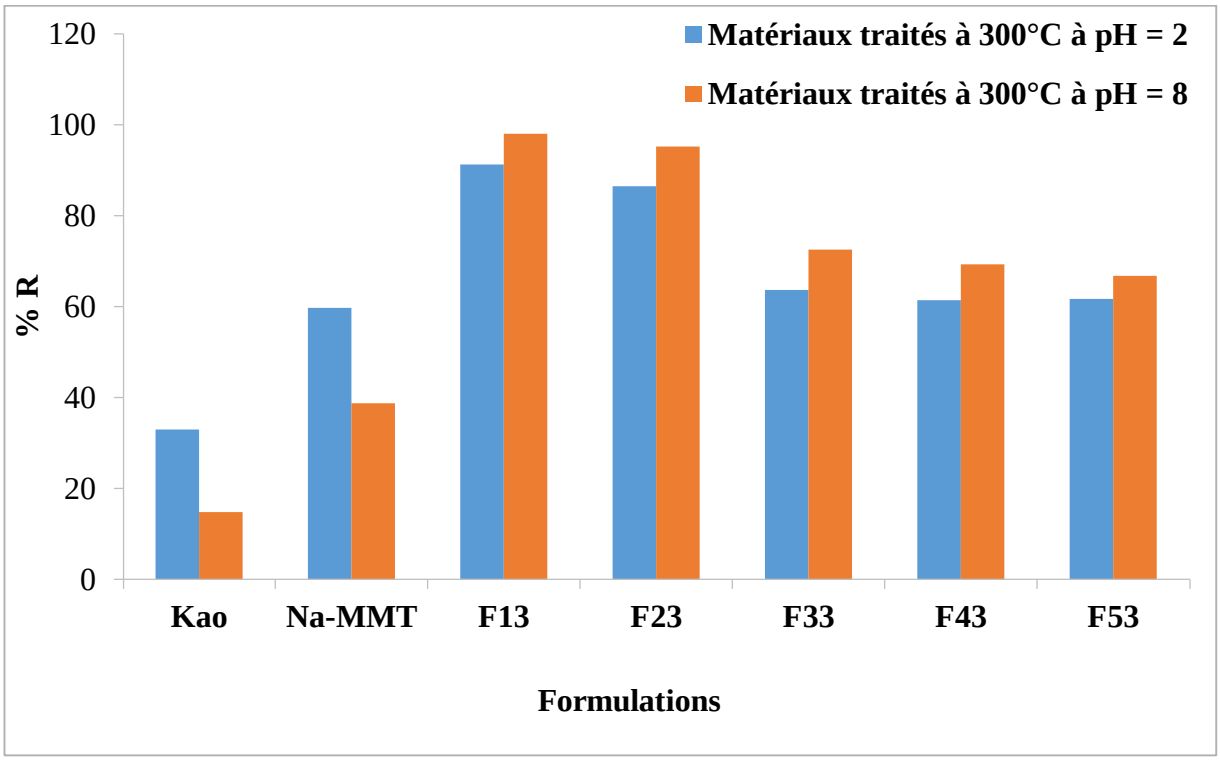


Figure 46 : Essais d'adsorption d'AO52 à pH = 2 et pH = 8 sur les matériaux traités à 300°C

Le Tableau XXI montre les pourcentages d'adsorption d'AO52 sur les deux formulations retenues dans le cadre de ce travail.

Tableau XXI : Pourcentages d'adsorption d'AO52 sur les deux formulations F13 et F23 retenues

Formulations	**Pourcentage de rétention (%)**	
	pH = 2	pH = 8
F1	69,92	78,68
F2	63,26	71,03
F13	91,21	98,01
F23	86,43	95,26

III-2-2. Cinétique d'adsorption d'Acide Orange 52 par Kao, Na-MMT, F13 et F23.

III-2-2.1. Influence du temps d'agitation sur l'adsorption d'Acide Orange 52 par Kao, Na-MMT, F13 et F23.

Afin d'évaluer la capacité d'adsorption de nos matériaux argileux, des tests d'adsorption ont été réalisés. Dans ce cas, l'expérience s'effectue dans un rapport solide – liquide égal à 5 g/L et dans l'intervalle de temps de (0-40) minutes. D'après la Figure 47 représentant

l'influence du temps d'agitation sur l'adsorption d'AO52 par Kao, Na-MMT, F13 et F23, il ressort que dans l'intervalle (0-3) minutes, la rétention du polluant augmente très rapidement de (0-0,3502) mg/g ; (0-0,801) mg/g ; (0-2,9726) mg/g et (0-1,3347) mg/g respectivement pour chacun de ces adsorbants, puis se stabilise progressivement autour de 5 minutes pour Kao (0,43 mg/g) et F23 (1,3263 mg/g); 10 minutes pour Na-MMT (0,796 mg/g) et F13 (3,1158 mg/g), preuve que tous les sites actifs à la surface de ces matériaux argileux préalablement disponibles et accessibles ont été saturés par les molécules de colorant d'AO52, d'où l'atteinte du point d'équilibre. La Figure 47 montre que la capacité de rétention du polluant augmente davantage après modification des matériaux argileux naturels. La montée en agitation et la vitesse d'adsorption pourraient induire une diminution de la résistance de la couche limite, le transport du colorant d'AO52 de la solution vers les sites actifs des surfaces adsorbantes, la migration du colorant AO52 à l'interface adsorbant - solution ainsi que sa diffusion intraparticulaire dans les pores internes des adsorbants au cours d'un processus d'adsorption. Des résultats similaires ont été reportés par **(Abbas et *al.*, 2012**).

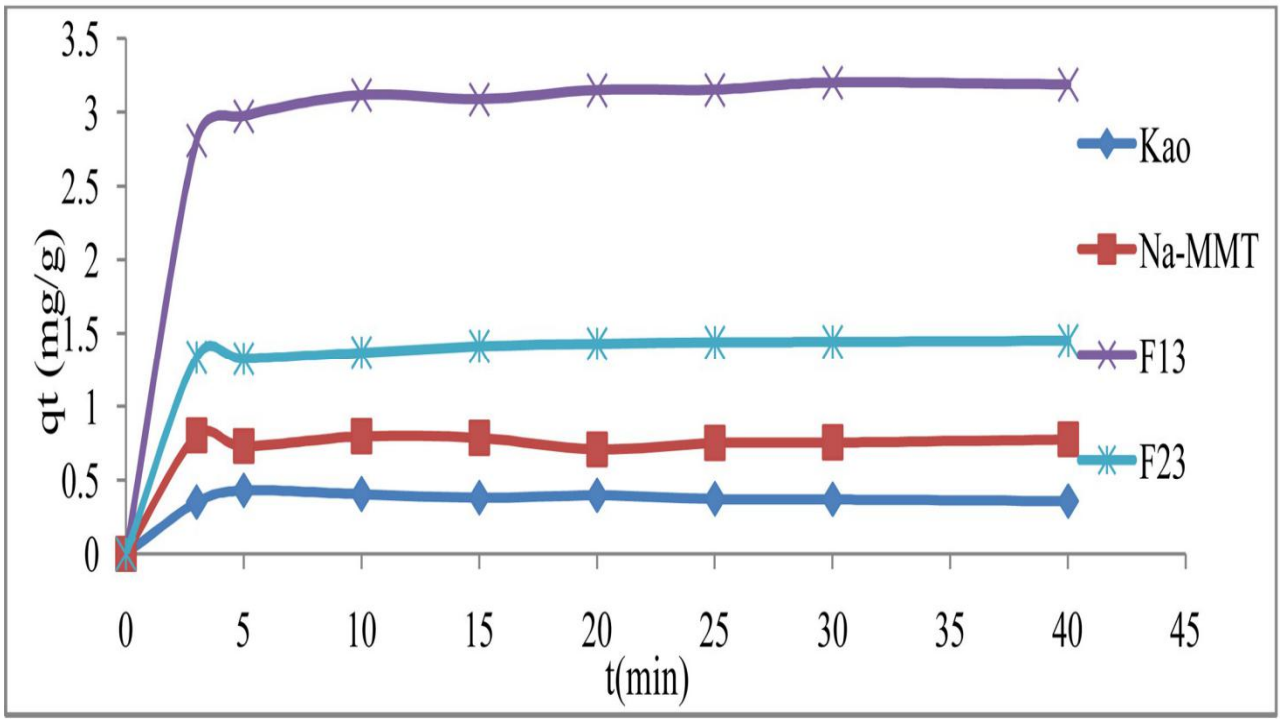


Figure 47 : Influence du temps d'agitation sur l'adsorption d'AO52 par les adsorbants (pH = 2, R = 5g/L, Co = 10 mg/L, T = 25°C, Vitesse d'agitation = 250 trs/min, τ = 80 µm)

L'exploitation de cette figure nous a permis de déterminer les différentes vitesses d'adsorption instantanées et moyennes d'AO52 sur nos échantillons en utilisant les formules consignées à l'annexe A, aux temps d'équilibre et entre deux instants. Les vitesses d'adsorption

instantanées obtenues à la date $t_{éq}$ = 5 min sont : 0,05806 mg. g^{-1}.min^{-1} pour Kao et 0,17439 mg. g^{-1}.min^{-1} pour F23. A la date $t_{éq}$ = 10 min pour Na-MMT et F13, les vitesses d'adsorption instantanées sont de 0,05273 mg. g^{-1}.min^{-1} et de 0,04041 mg. g^{-1}.min^{-1} respectivement.

Les différentes vitesses d'adsorption moyenne d'AO52 par Kao, NaMMT, F13 et F23 sont de - 0,00077 ; - 0, 0034 ; 0,00357 et 0,00273 mg. g^{-1}.min^{-1} respectivement. La valeur négative des vitesses moyennes d'AO52 par la Kao et Na-MMT montre qu'au fur et à mesure que le temps d'agitation augmentait, il s'est produit dans le milieu réactionnel, un phénomène de désorption.

III-2-2-2. Influence du pH sur l'adsorption d'AO52 par Kao, Na-MMT, F13 et F23

La Figure 48 représente l'influence du pH sur l'adsorption d'AO52 sur Kao, Na-MMT, F13 et F23. De cette figure, il ressort que le pH joue un rôle primordial sur l'adsorption de colorant direct étudié dans ce travail. Nous constatons d'après cette courbe que lorsque le pH varie de 2 à 12, la capacité d'adsorption d'AO52 par les deux matériaux d'altération bruts est au maximum à pH = 2. À l'équilibre, elle diminue de 0,4995 à 0,0282 mg/g pour la Kao et de 0,6789 à 0,1396 mg/g pour la Na-MMT. Au fur et à mesure que le pH augmente, les forces de répulsions de type électrostatique sont plus élevées entre l'adsorbant et le colorant acide, diminuant ainsi la favorabilité de l'adsorption. L'adsorption plus élevée d'acide orange 52 sur les argiles naturelles pourrait également être attribuée à l'interaction hydrophile, la charge positive des sites de bordure de la surface des matériaux argileux améliore l'interaction ou l'attraction électrostatique et la paire d'électrons isolée sur l'atome d'azote peuvent être attirées vers les surfaces des échantillons chargés positivement à de faibles pH **(Zhang et *al.*, 2009)**. A l'inverse c'est-à-dire à pH basique, la quantité du colorant AO52 adsorbée sur le mélange d'argiles et le calcium d'hydroxyde calciné F13 et F23 augmente lorsque le pH augmente. D'après l'équation suivante :

$SiO_2(s) + xCa^{2+}(aq) + 2xOH^-(aq) + (y-x)\ H_2O \longrightarrow xCaO.SiO_2.\ y\ H_2O$; avec x comprise entre 0,8 – 1,5 et y entre 0,5 – 2,5 ; lorsque la concentration en ions OH^- est plus élevée, la silice (SiO_2) contenue dans la structure de l'argile se dissout et se combine avec les ions calcium (Ca^{2+}) pour former des silicates de calcium qui sont des matériaux ayant une structure poreuse et une grande surface spécifique **(Vimonses et *al.*, 2010)**. Les matériaux poreux obtenus dans ce milieu améliorent l'adsorption des molécules d'AO52. De plus, à des valeurs élevées de pH, il ressort également que la solution qui est en contact avec l'oxygène de la surface basale de la couche tétraédrique devrait contenir un excès de groupements hydroxyles (-OH) et par conséquent cette surface générerait une capacité d'échange cationique (CEC) **(Aderonke et *al.*,**

2017). Cette constatation s'expliquerait aussi par le faite que malgré la présence des ions OH^-, il existe toujours une attraction entre le colorant, F13 et F23 et par conséquent, il y aurait une faible compétition entre les ions OH^- et les anions de colorant à pH basique. D'autre part, le processus de complexation dans le système matériaux d'altération-colorant pourrait expliquer également cette efficacité forte d'adsorption d'AO52 par F13 et F23. Ceci pourrait se traduire par le mécanisme suivant :

Matériau d'altération (fraction minérale) chargée négativement (-) ⟵ ions minéraux chargés positivement (+) ⟶ colorant (fraction organique) chargée négativement (-).

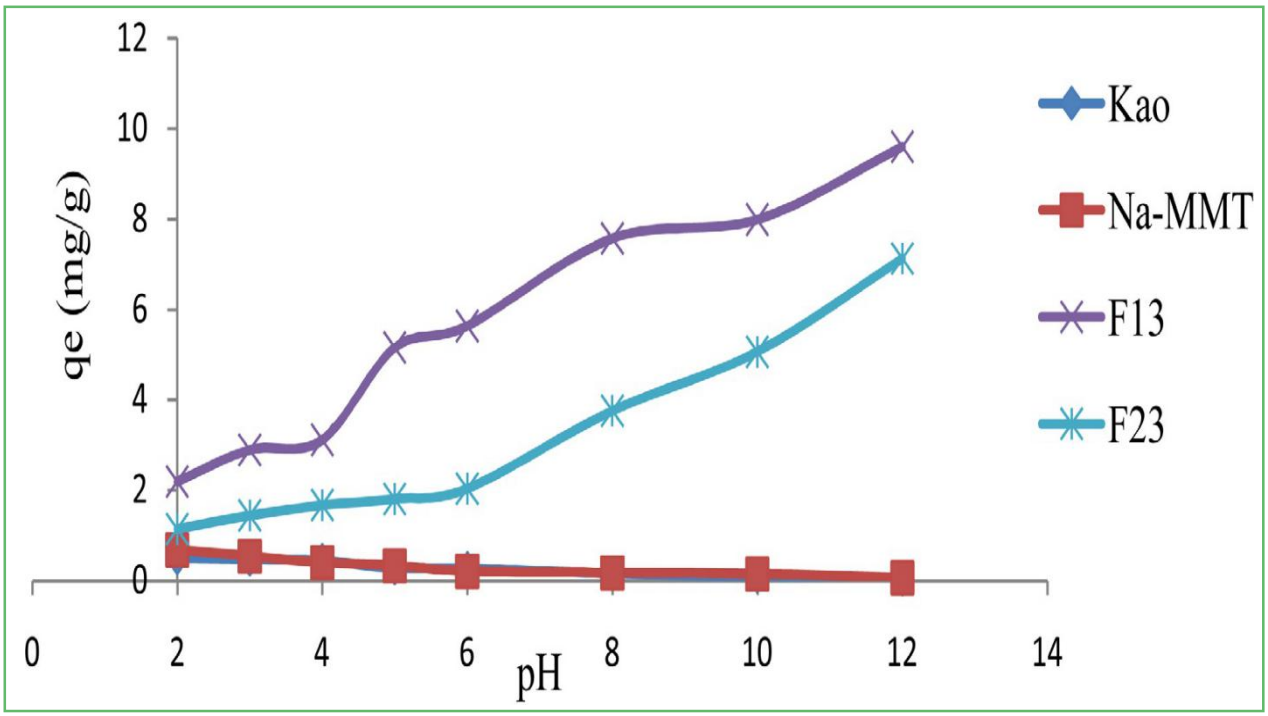


Figure 48 : Influence du pH sur l'adsorption de AO52 sur Kao, Na-MMT, F13 et F23 (R=5g/L ; vitesse d'agitation = 250 trs/min ; Co = 10 mg/L ; T = 25°C, τ = 80 µm)

III-2-2-3. Influence de la dose de Kao, Na-MMT, F13 et F23 sur l'adsorption des molécules d'AO52

La Figure 49 représente l'influence de la dose des adsorbants sur l'adsorption d'AO52. De cette figure, il ressort que la capacité d'adsorption du colorant acide orange 52 diminue lorsque la masse des adsorbants varie de 0,1- 0,8 g/ 20 mL (5 g/L à 40 g/L). Soit de 0,5780 à 0,2288 mg/g pour Kao ; de 0,8899 à 0,5157 mg/g pour Na-MMT ; de 5,1579 à 1,4122 mg/g (64,47 à 88,26%) pour F13 et de 2,0589 à 0,6635 mg/g (51,47 à 82,94%) pour F23 au temps d'équiibre de chacun des matériaux argileux. Cette diminution de la capacité d'adsorption à l'équilibre

(q_e) pourrait s'expliquer par la variation du pH de la solution, ainsi qu'une réaction possible d'échanger d'anion avec le colorant acide et les groupes fonctionnels actifs présents à la surface du matériau **(Saad et *al.*, 2010)**. L'augmentation du pourcentage d'adsorption du colorant AO52 avec celle de la masse des adsorbants est due à l'accroissement de la vitesse d'adsorption ainsi qu'à la surface de transfert du matériau, des micropores et par conséquent la disponibilité des sites actifs vacants. Un résultat similaire a été obtenu par (**Bendaho et *al.*, 2015)**. Au regard de ces résultats, il ressort aussi que la présence de la forte teneur de montmorillonite dans la formulation F13 comparée à F23 en tant que nanocharge, bon agent plastifiant et à cause de son caractère hydrophile favoriserait son pouvoir adsorbant.

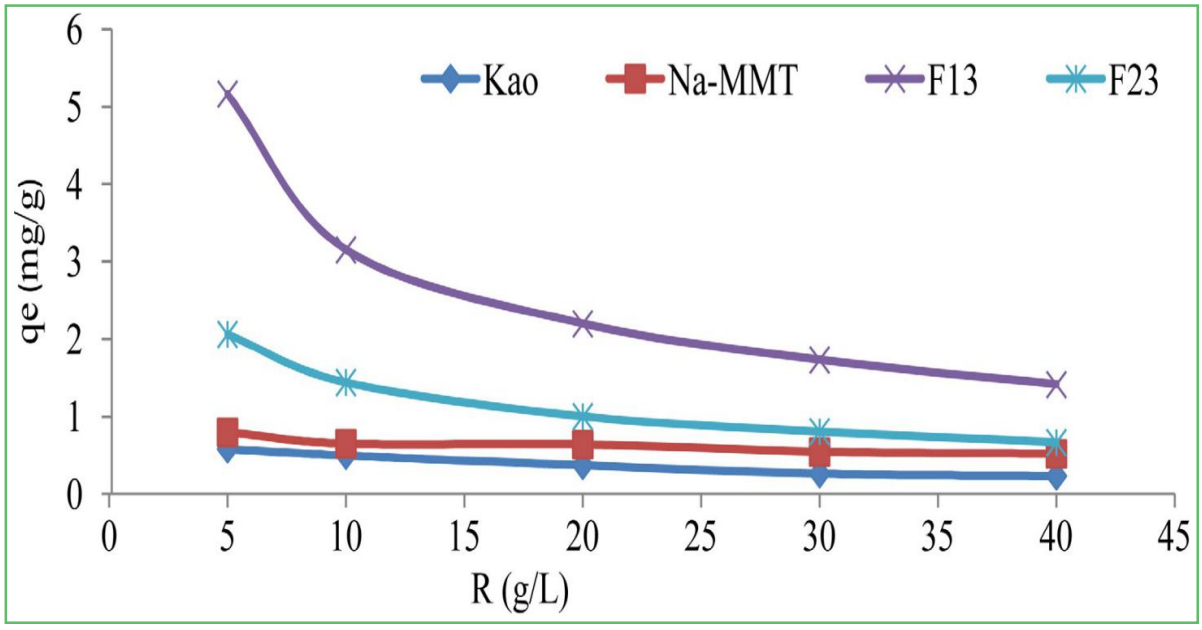


Figure 49 : Influence de la dose des adsorbants sur l'adsorption d'AO52 (T = 25°C ; vitesse d'agitation = 250 trs/min ; pH = 2 ; τ = 80 µm ; Co =10 $mg.L^{-1}$)

III-2-2-4. Influence de la concentration initiale Co d'AO52 sur Kao, Na-MMT, F13 et F23

La Figure 50 représente l'influence de la concentration initiale sur l'adsorption d'AO52 par Kao, Na-MMT, F13 et F23. Cette figure montre que la concentration initiale d'AO52 affecte considérablement sa capacité d'adsorption à l'équilibre. La capacité d'adsorption des matériaux argileux croit au fur et à mesure que la concentration initiale du polluant augmente et il n'y a pas de palier dans la gamme des concentrations initiales étudiées. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le taux de saturation n'est pas encore atteint et que ces échantillons pourraient retenir des quantités d'AO52 plus importantes. Entre 4-12 mg/L, elle varie respectivement de (0,0922 à 0,2604 mg/g) pour la Kao ; de 0,5747 à 1,7705 mg/g (71,84 à 73,77 %) pour la NaMMT ; de 0,5558 à 1,7052 mg/g (69,47 à 73,81 %) pour F13 et de 0,4568 à 1,5254 mg/g (57,1 à 64,38 %)

pour F23. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que l'augmentation de la concentration de AO52 durant sa rétention ou décoloration par nos différents échantillons, augmenterait également sa diffusion autour de la surface des matériaux argileux mis en œuvre, en raison du dépassement de diverses résistances de transfert de masse à l'interface adsorbants – solution, entraînant ainsi de fortes collisions entre le colorant acide et la zone catalytique comme conséquence la facilité de la diffusion résultante de la force de propulsion induite **(Bulut et *al.*, 2008 ; Yike et *al.*, 2013)**.

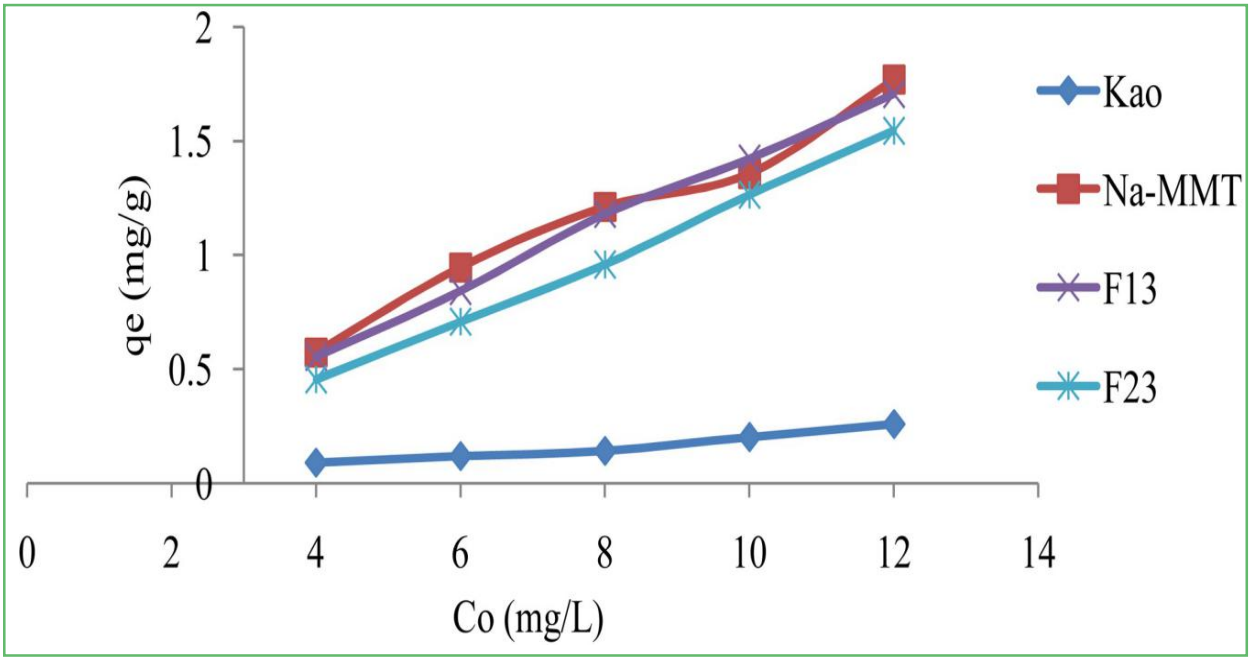


Figure 50 : Influence de la concentration initiale sur l'adsorption d'AO52 par Kao, Na-MMT, F13 et F23 (pH = 2, R = 5g/L, T = 25°C, vitesse d'agitation = 250 trs/min, τ = 80 µm)

III-2-2-5. Influence de la température sur les équilibres d'adsorption des molécules d'AO52 par Kao, Na-MMT, F13 et F23

La température est l'un des paramètres cinétiques qui augmente à travers la couche externe et les couvains internes des matériaux adsorbants, la diffusion des molécules adsorbées. La Figure 51 montre la variation de la quantité d'AO52 adsorbée à l'équilibre en fonction de la température du milieu réactionnel. La température accroît la diffusion des molécules d'adsorbats à travers les surfaces interne et externe des pores des particules adsorbantes **(Chen et *al.*, 2011)**. D'après cette figure, il ressort qu'une augmentation de la température qui aurait pour incidence de déstabiliser les forces physiques mises en jeu, provoque une diminution dans la capacité d'adsorption du colorant à l'équilibre pour Kao, F13 et F23 utilisés. La diminution d'adsorption dans l'intervalle de température 298- 333 K, signifie que le processus d'adsorption

d'AO52 par Kao, F13 et F23 est de nature exothermique. Cette figure indique également que les capacités d'adsorption à l'équilibre des matériaux diminuent de 0,3815 à 0,0715 mg/g ; 3,1158 à 0,5052 mg/g et 1,4105 à 0,941 mg/g respectivement lorsque la température augmente de 298 à 333K et le phénomène d'adsorption est contrôlé par un processus exothermique. La diminution de la capacité de rétention d'acide orange 52 par les matériaux argileux avec l'augmentation de la température du milieu réactionnel pourrait s'expliquer par l'amélioration du degré de désorption au cours du processus d'adsorption ainsi qu'à la diminution de la contrainte d'attraction physique à l'interface de la zone catalytique et des molécules de colorant d'acide orange 52 **(Kumar et Tamilarasan, 2013)**. Des résultats ci-dessus, il ressort que l'adsorption physique pourrait jouer un rôle primordial dans ce système. Des résultats similaires ont été obtenus par **(Chen et *al.*, 2011)**.

De cette figure, il est également à noter que, la capacité d'adsorption du colorant AO52 sur le Na-MMT augmente de 0,792 à 1, 9468 mg/g lorsque la température augmente de 298 à 333K. Ceci pourrait être dû à la grande mobilité des molécules de colorant, facilitant ainsi leur pénétration et leur accessibilité au niveau de la zone catalytique de la surface poreuse de ce dernier. Cela se traduirait également par la suppression de l'énergie d'activation et par l'augmentation de la vitesse de diffusion intraparticulaire. Des résultats similaires ont été rapportés par **(Silva et *al.*, 2012**).

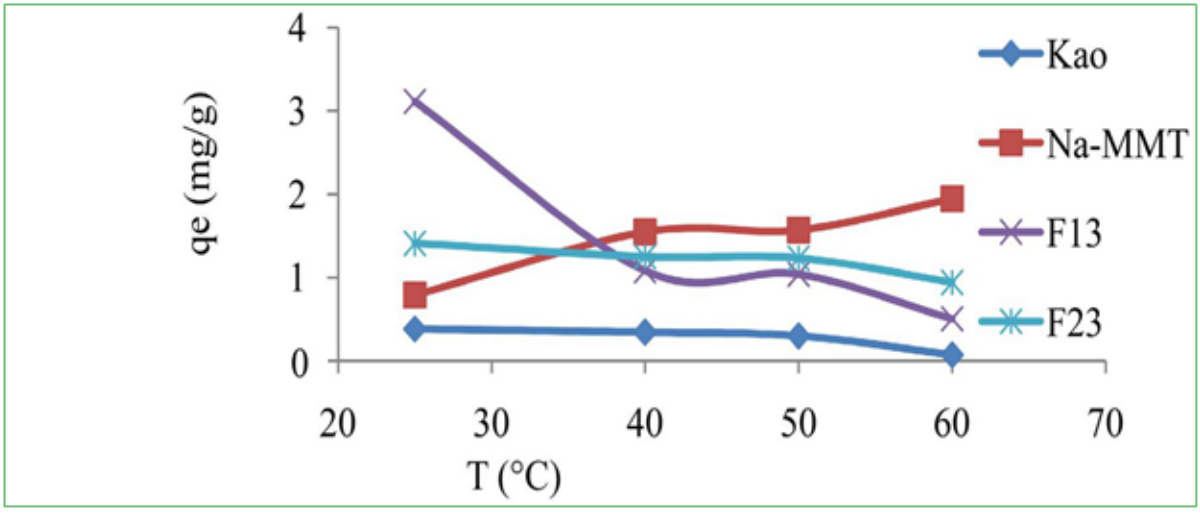


Figure 51 : Influence de la température sur les équilibres d'adsorption d'AO52 sur Kao, Na-MMT, F13 et F23 (pH = 2, R = 5g/L, Co = 10 mg/L, τ = 80 µm)

III-2-2-6. Etude de la régénération des matériaux élaborés

Dans l'optique d'étudier la réutilisabilité des matériaux F13 et F23, des tests d'adsorption-régénération cyclique ont été effectués. La Figure 52 montre le profil de

régénération et les pourcentages d'adsorption (%) sur les deux supports multifonctionnels ou hybrides F13 et F23 pendant plusieurs cycles d'adsorption-régénération. Les capacités de rétention ont nettement diminué durant les deux premiers cycles. Il ressort par la suite, une stabilité relative du pourcentage d'adsorption. Après sept (7) cycles, les pourcentages d'adsorption d'AO52 pour F13 et F23 étaient maintenus (40 et 36%) et entre (38 et 37%) respectivement. De ceci, il ressort que F13 et F23 sont facilement réutilisables au-delà de trois cycles sans perte notoire de performances et qu'il pourrait exister une parfaite synergie entre les différents constituants. Ce résultat est confirmé par les faibles valeurs des pertes de masse induisant ainsi une bonne stabilité de nos matériaux.

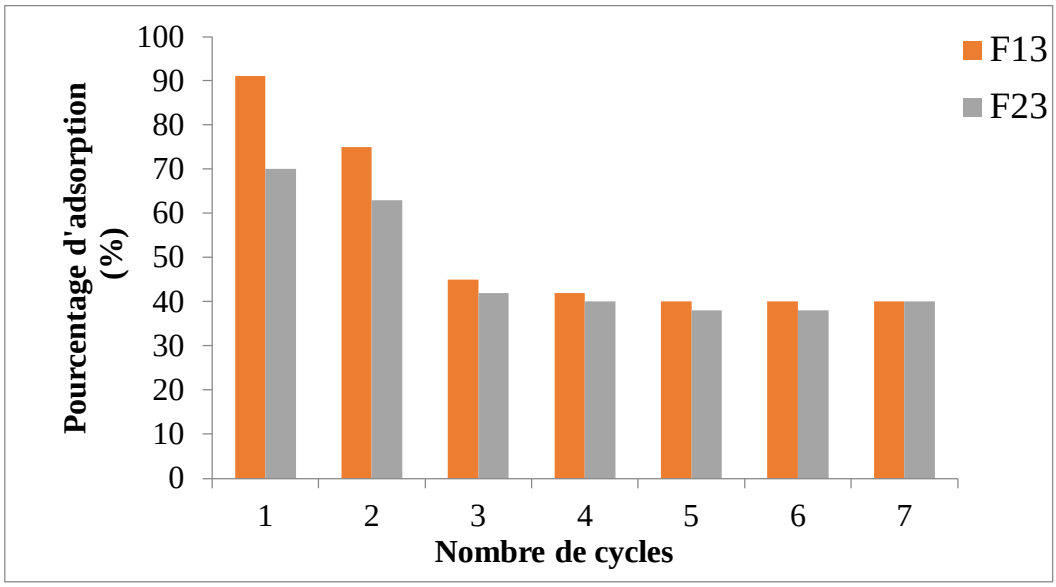


Figure 52 : Régénération de F13 et F23 en solution de colorant AO52 à pH=2 ; V=100 mL ; m_{ads}=0,2 g ; Co=10 mg/L ; t=2h ; lavage (100 mL HCl_{aq} 0,5 M suivi de 100 mL d'eau distillée (1h/1h)) ; T=298K

III-3. Paramètres thermodynamiques d'adsorption d'AO52 par Kao, Na-MMT, F13 et F23

Afin de déterminer les paramètres thermodynamiques ΔG°, ΔH° et ΔS°, la Figure 53 représentant les tracés des graphes donnant la variation de ln K_d en fonction de 1/T pour tous nos matériaux argileux ont été réalisées aux températures 298, 313, 323 et 333 K.

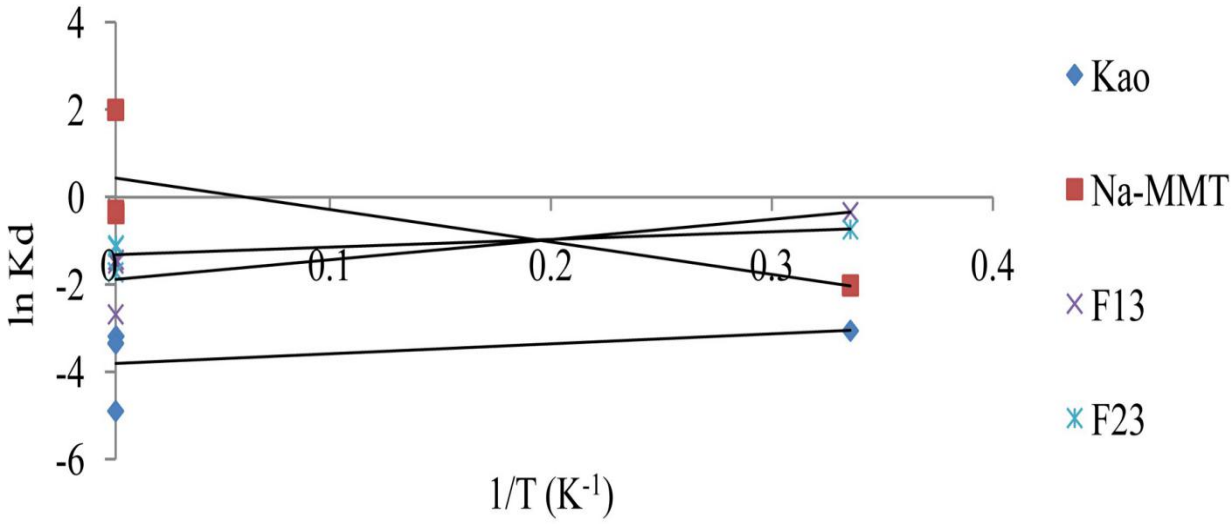


Figure 53 : Variation de ln K_d en fonction de 1/T des différents matériaux argileux

Les différentes valeurs des paramètres thermodynamiques ΔG°, ΔH° et ΔS° pour la rétention des molécules d'AO52 par Kao, Na-MMT, F13 et F23 sont consignées dans le tableau XXII.

Tableau XXII : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption d'AO52 par Kao, Na-MMT, F13 et F23

Matériaux	Température (K)	ΔH° (kJ. mol^{-1})	ΔS° (J.K^{-1}.mol^{-1})	ΔG° (kJ. mol^{-1})
Kao	298	-37,77882	- 149,57	6,79304
	313			9,03659
	323			10,53229
	333			12,02799
Na-MMT	298	85,45961	268,71	-5,38403
	313			-1,3538
	323			- 1,33372
	333			- 4,02082
F13	298	- 50,73203	- 172,93	0,80111
	313			3,39539
	323			5,12436
	333			6,85366
F23	298	- 21,03442	- 76,29	1,70000
	313			2,84435
	323			3,60725
	333			4,37015

D’après le Tableau XXII, la valeur de l’énergie libre de Gibbs obtenue au cours de l’adsorption d’AO52 par la Na-MMT est négative ($\Delta G°<0$). Ce résultat suggère que le mécanisme qui gouverne est une adsorption d’AO52 physique et spontanée très favorisée à des températures élevées. L’enthalpie (ΔH°) se présente comme le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. Au regard du tableau ci-dessus, il est également important de noter dans ce processus d’adsorption d’AO52 par Na-MMT que la valeur positive de l’enthalpie ($\Delta H^{\circ} > 0$) révèle le caractère endothermique du mécanisme d’adsorption. De plus, au cours de ce processus d’adsorption d’AO52 par Na-MMT, il y a augmentation de désordre du milieu réactionnel surtout à l’interface de Na-MMT- molécules de colorant AO52 qui se traduit par la valeur positive de l’entropie ($\Delta S^{\circ}> 0$) obtenue suite à cette expérience **(Khrisna *and* Bhattaryya, 2002)**. Ce résultat montre également que les molécules de colorant adsorbées sur la surface de Na-MMT sont organisées de façon beaucoup plus aléatoire par rapport à la situation dans la phase aqueuse **(Benguella *and* Yacouta-Nour, 2009)**.

Les valeurs négatives de ΔH° confirment que l’adsorption d’AO52 sur la Kao, F13 et F23 est un processus exothermique. Les valeurs faibles de cette chaleur (< 40 kJ/mol) montrent qu’il s’agit d’une adsorption physique. Par contre, la valeur positive de la variation d’énergie libre de Gibbs ($\Delta G^{\circ}> 0$) et celle négative de l’enthalpie ($\Delta H^{\circ} < 0$) obtenues au cours de l’adsorption d’AO52 par les trois autres matériaux argileux à savoir : Kao, F13 et F23 révèlent que le processus d’adsorption est non spontané et exothermique, d’où adsorption physique gouvernée par les forces d’attraction de type Van der Waals. Un résultat similaire avait été obtenu par **(Kausa et *al.*, 2018**). Au cours de l’adsorption d’AO52 par Kao, F13 et F23, la valeur négative de l’entropie obtenue ($\Delta S^{\circ}< 0$) montre qu’il y a diminution de désordre à l’interface adsorbant- solution et aucun changement de la structure interne des adsorbants n’a été observé **(Mehmet et *al.*, 2007)**.

En fonction de la nature de l’adsorbant utilisé, le phénomène d’adsorption peut être endothermique ou exothermique. D’après la littérature, plusieurs valeurs des paramètres thermodynamiques, montrant ces caractères thermiques après adsorption des colorants anioniques par les argiles naturelles ont été récapitulés. Le Tableau XXIII donne le résumé des résultats de quelques travaux effectués pour l’élimination des colorants acides par adsorption sur les argiles.

Tableau XXIII : Autres valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption des colorants anioniques par les argiles naturelles récapitulés d'après la littérature

Références	Colorant	Argile	ΔH°(kJ.mol^{-1})	ΔS°(J. mol^{-1})	ΔG° (kJ.mol^{-1})
(Benguella et Yacouta-Nour., 2009)	Jaune Bezanyl	Bentonite	-4,69	16,07	-9,48
	Rouge Bezanyl	Bentonite	-9,99	10,43	13,1
	Vert Nylomine	Bentonite	-16,02	64,36	35,2
	Jaune Bezanyl	kaolin	-7,17	30,94	16,39
	Rouge Bezanyl	kaolin	-10,3	52,14	25,84
	Vert Nylomine	kaolin	-12,35	56,72	29,25
(Lian et *al.*, 2009)	Congo red	Ca-bentonite	5,13	37,2	6,49
(Vimonses et *al.*, 2009)	Congo red	Na-bentonite	13,021	7,411	15,250
	Congo red	kaolin	16,96	19,72	11,05
(Gupta et *al.*, 2006)	Naphthol red-J	Nontronite (pH= 4)	20,5	76,0	*n.d*
	Naphthol red-J	Nontronite (pH = 9)	4,25	20,0	*n.d*
(Tabak et *al.*, 2009)	Reactive Blue 15	sépiolite	1,95	15,0	- 2,52
(Elsherbiny, 2013)	Acid Fuchsin	Na-montmorillonite	-0,9	-0,59	- 10,12
(Alkan et *al.*, 2004)	Acid Red 57	sépiolite	*n.d*	36,6	-36,8
(Elmoubarki et al., 2015)	Acid Orange 57	illite	-10,0	-0,56	-32,4
	Acid Orange 57	Illite-kaolinite	-33,9	-0,03	-112.9
(De Sales et *al.*, 2015)	Tropaeolin	kaolinite	14,71	-17,76	109,6

n.d **: *non déterminé***

La rétention du colorant AO52 se traduit par différents types d'interactions possibles pour les systèmes Kao, Na-MMT et formulations F13 et F23 - colorant AO52 sont représentées respectivement sur les Figures 54 (a) ; (b) et (c).

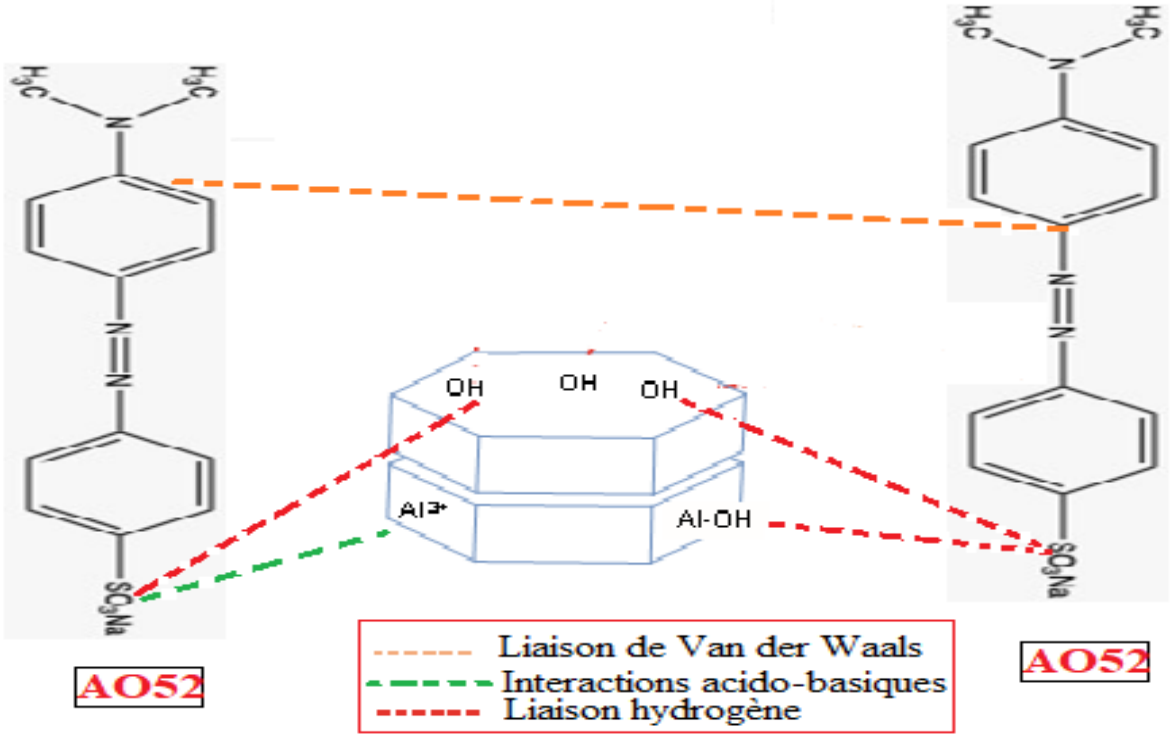


Figure 54(a) : Représentation schématique des interactions dans le système kaolinite d'Ourlago - colorant Acide Orange 52

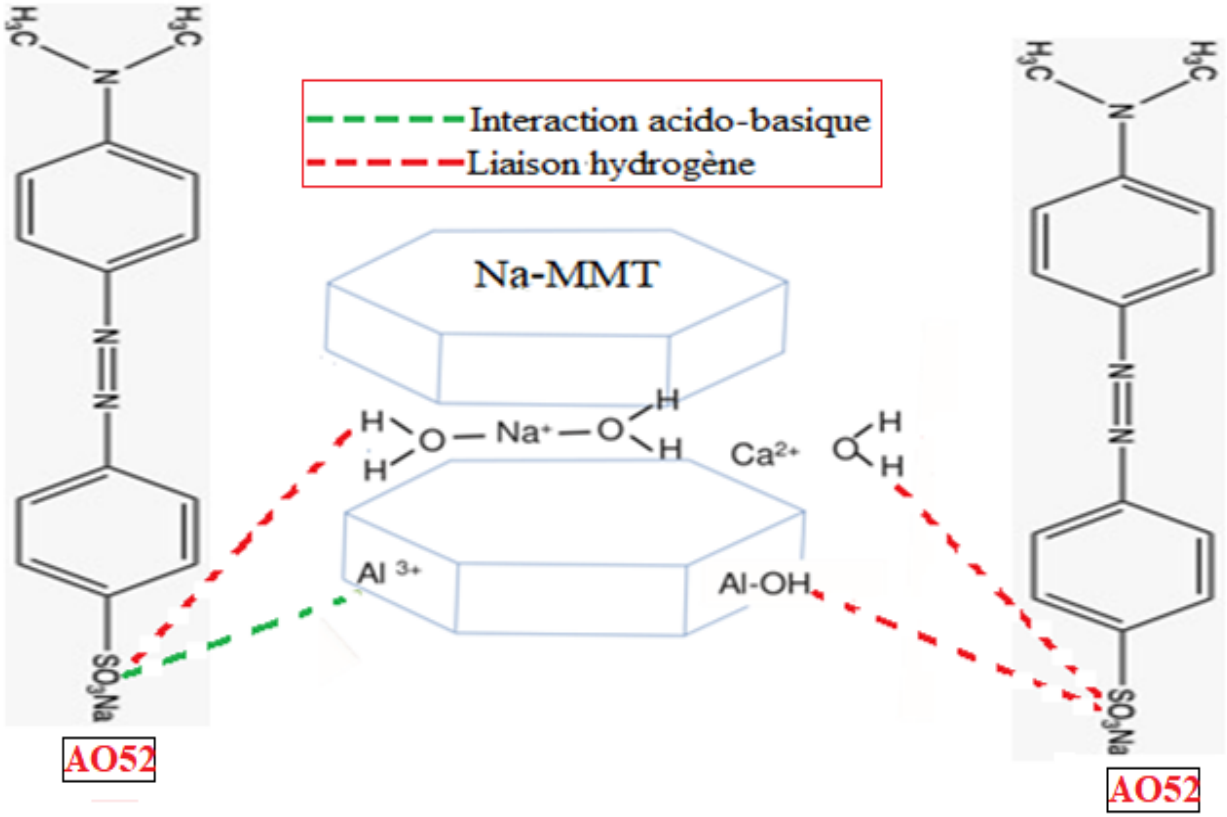


Figure 54(b) : Représentation schématique des interactions dans le système montmorillonite sodique - colorant AO52

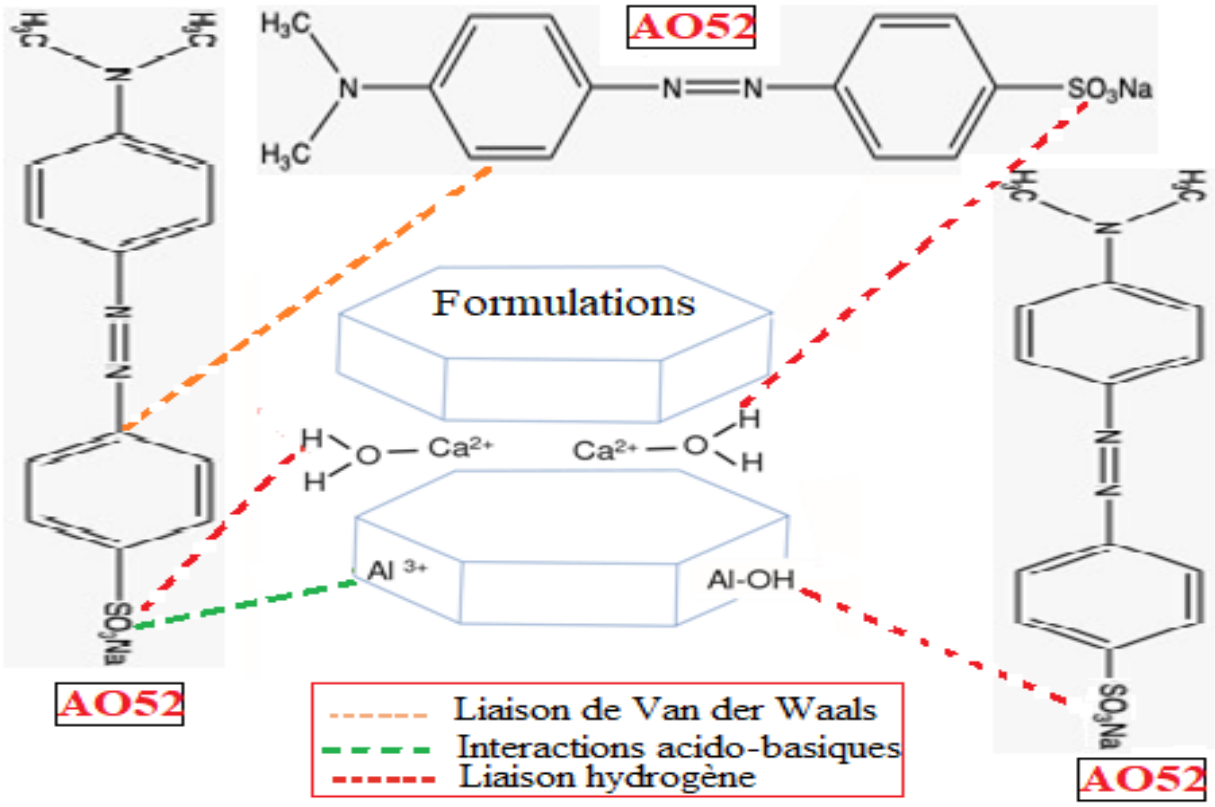


Figure 54(c) : Représentation schématique des interactions dans le système formulations F13 et F23 - colorant AO52

Il ressort de ces différentes représentations schématiques que les principales interactions relativement fortes existant entre ce colorant anionique et les matériaux argileux sont :

- ✓ des liaisons hydrogènes principalement établies entre l'hydrogène de l'aluminol (Al-O-H) issu de la surface de bordure et celui de la surface basale des matériaux argileux et le groupement $-SO_3^-Na^+$ du colorant anionique (liaison Al-OH-colorant)
- ✓ des interactions par liaison hydrogène entre les groupements $-SO_3^-Na^+$ du colorant avec les groupements hydroxyles des couches octaédriques (cations Ca^{2+} hydratés interfoliaires) dans le cas de la montmorillonite sodique conduisant à la formation de la liaison calcium-H_2O-colorant.
- ✓ des interactions par liaison hydrogène entre les groupements $-SO_3^-Na^+$ du colorant anionique et les groupements acides de surface au niveau des plans OH externes de la kaolinite d'Ourlago
- ✓ des liaisons de type Van der Waals établies entre deux doubles liaisons C-C entre les molécules de colorant anionique
- ✓ des interactions acido-basiques formées entre les cations polyvalents Al^{3+} (acide de Lewis), adsorbés spécifiquement sur les sites de bordure du feuillet des matériaux argileux

contribuant ainsi à la composante positive de la charge de surface et le groupement $–SO_3^-Na^+$ (base de Lewis) du colorant anionique (liaison Al^{3+}- colorant)

- ✓ En fonction de la valeur du pH du milieu réactionnel, il y aura également possibilité d'établissement des liaisons électriques entre atomes portant des charges de signe différent. Par exemple, à pH acide, nous pourrons assister à la formation de plusieurs sortes de ponts (entre le groupement $–SO_3^-Na^+$et le site électrophile $-N^+$ crée au niveau de l'azote du groupement azo du colorant anionique par protonation) conduisant à la formation de la liaison colorant-colorant d'une part et d'autre part entre $-N^+$ du colorant et la surface négative Si-O. Comme conséquence, on assistera donc à un phénomène d'adsorption dite non spécifique car résulte des forces électrostatiques. C'est ce qui explique l'influence remarquable de la surface spécifique et du pH dans l'efficacité d'adsorption des molécules de colorant d'AO52 par nos échantillons.

Globalement, il est établit que la capacité d'adsorption des matériaux d'altération en phase liquide des composés organiques suite aux interactions adsorbant/adsorbat dépend d'un certain nombre de paramètres tels que la structure des pores, les groupements fonctionnels de l'adsorbant, la nature de l'adsorbat tels que son pKa, ses groupements fonctionnels présents, sa polarité, sa solubilité dans l'eau, sa taille et sa masse moléculaires **(Zhang et *al*., 2006a)**, en dehors de certaines conditions opératoires à l'instar du pH de la solution, la température et la force ionique **(Al-Degs, 2008)**. Les différentes liaisons probablement multiples dans la porosité ouverte chez les matériaux élaborés F13 et F23 assurent une rétention efficace et relativement forte des molécules de colorant anionique (Figure 54(d)).

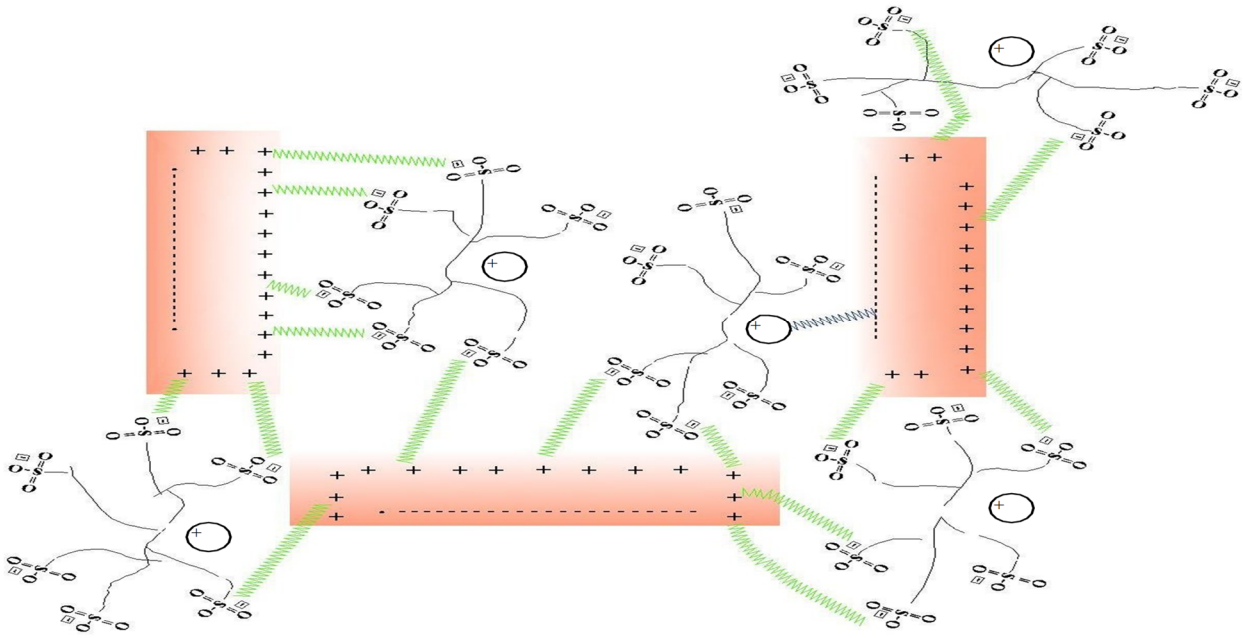


Figure 54(d) : Liaisons probables dans la porosité ouverte chez F13 et F23

De cette figure, il ressort que les interactions reposent essentiellement sur la polarisation électronique (déformation du nuage électronique des atomes) ; ionique (due au mouvement des ions autour de leur position d'équilibre) et interfaciale, d'où une rétention efficace et relativement forte des molécules d'AO52.

III-4. Modélisation des résultats de l'adsorption

III-4-1. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Dans l'optique de connaître le type d'isotherme ainsi que ses différentes caractéristiques, nous avons procédé au tracé des courbes donnant la variation de la quantité d'Acide Orange 52 adsorbée à l'équilibre par chacun de ces adsorbants en fonction de la concentration du polluant à l'équilibre. Les isothermes ont été obtenues en faisant varier la concentration initiale à la température de 298 K. La Figure 55 représente les variations des quantités d'AO52 adsorbées en fonction des concentrations résiduelles à l'équilibre des matériaux étudiés dans le cadre de ce travail.

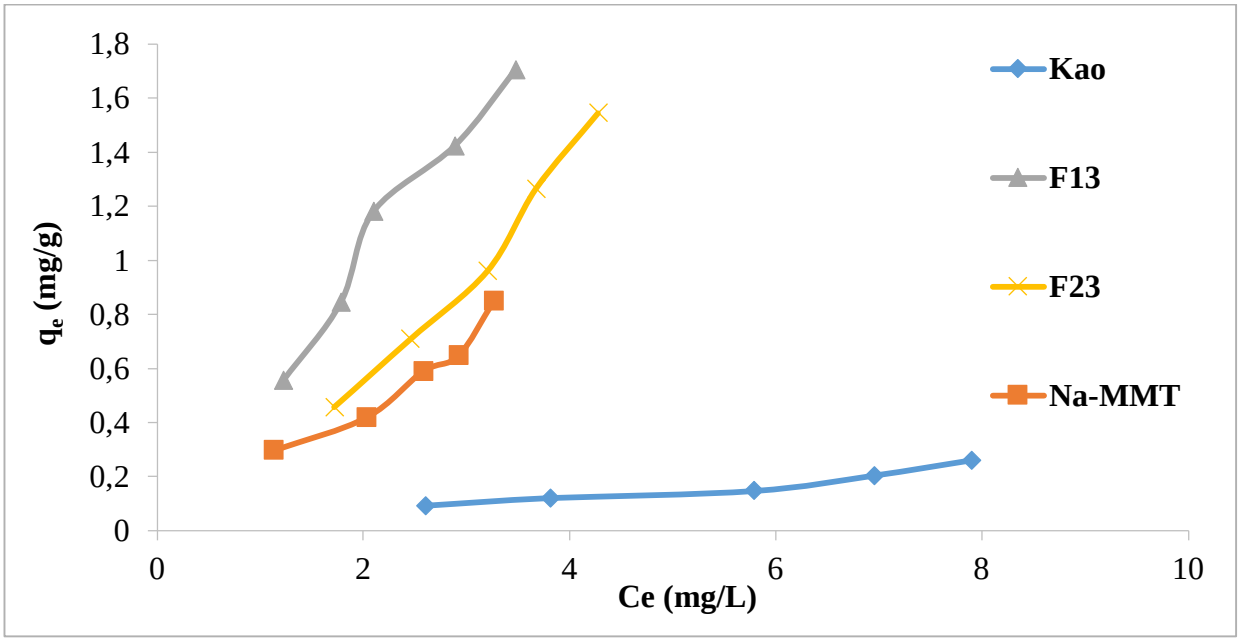


Figure 55 : Isothermes d'adsorption d'AO52 par Kao, Na-MMT, F13 et F23 à l'équilibre

D'après la classification proposée par **(Giles et *al.*, 1974)**, la Figure 55 ci-dessus présente des similarités du point de vue morphologique des allures des courbes des isothermes à savoir le modèle 1 du type L pour la Kao et le modèle 4 du type L pour les matériaux Na-MMT, F13 et F23. Un résultat similaire a été obtenu par **(Abéga, 2019)**.

La Modélisation par les modèles mono-solutés à deux paramètres de l'adsorption d'Acide Orange 52 par Kao, Na-MMT, F13 et F23 dans le cadre de ce travail est représentée

par : Langmuir, Freundlich, Dubinin-Raduskevich, Tempkin, Hasley et Harkins-Jura. Ces derniers sont décrits dans la partie bibliographique. La méthode d'interprétation choisie a été de commencer par de simples tracés (logiciel « Excel ») permettant de linéariser et d'évaluer les valeurs des paramètres des modèles en reprenant les différentes équations déjà présentées dans la partie de la revue bibliographique. Les résultats de la modélisation sont représentés par les Figures 56, 57, 58, 59, 60 et 61.

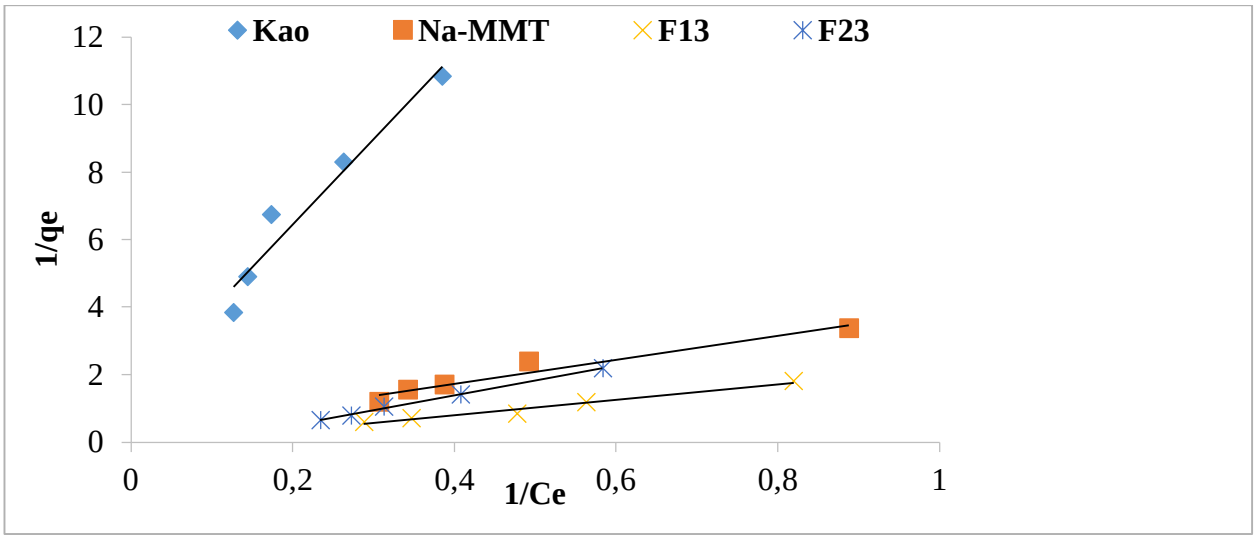


Figure 56 : Tracé des transformées linéaires de l'isotherme de Langmuir de l'adsorption d'AO52 sur les matériaux argileux

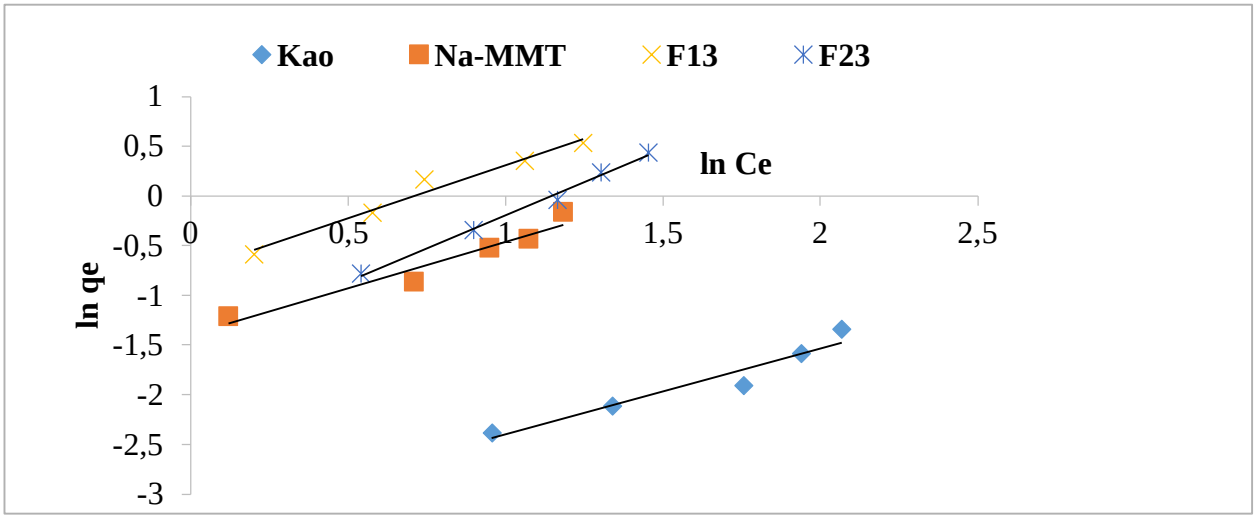


Figure 57 : Tracé des transformées linéaires de l'isotherme de Freundlich de l'adsorption d'AO52 sur les matériaux argileux

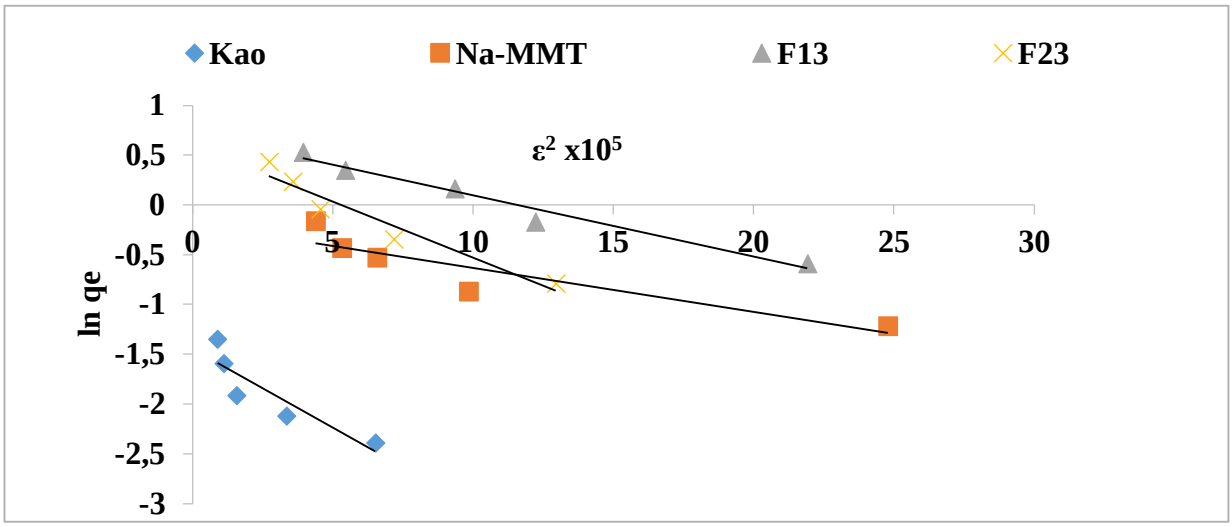


Figure 58 : Tracé des transformées linéaires de l'isotherme de Dubinin-Raduskevich de l'adsorption d'AO52 sur les matériaux argileux

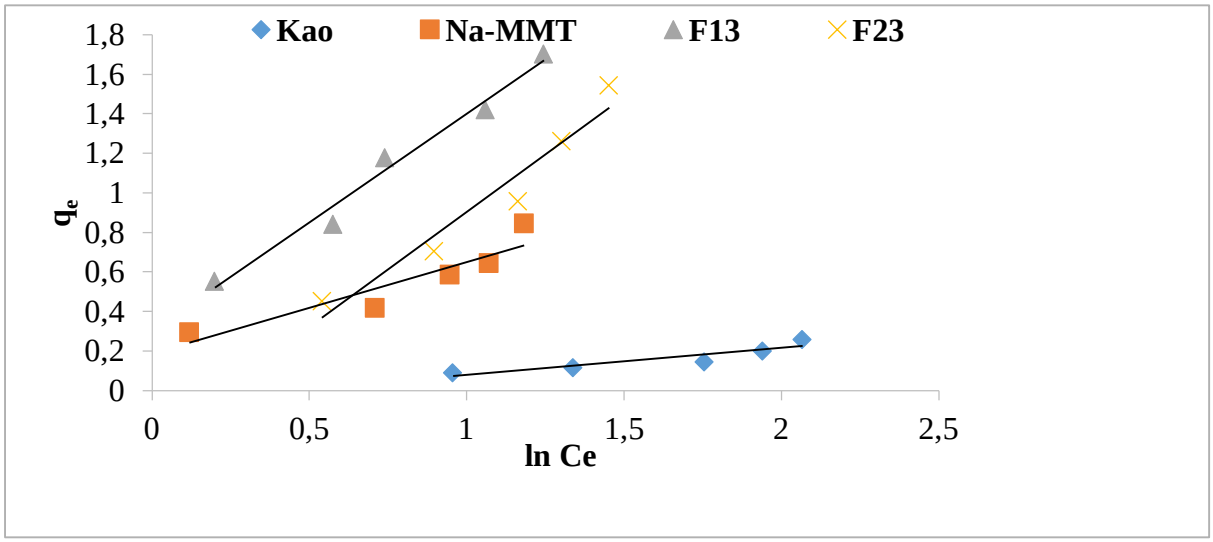


Figure 59 : Transformées linéaires de l'isotherme de Tempkin de l'adsorption d'AO52 sur les matériaux argileux

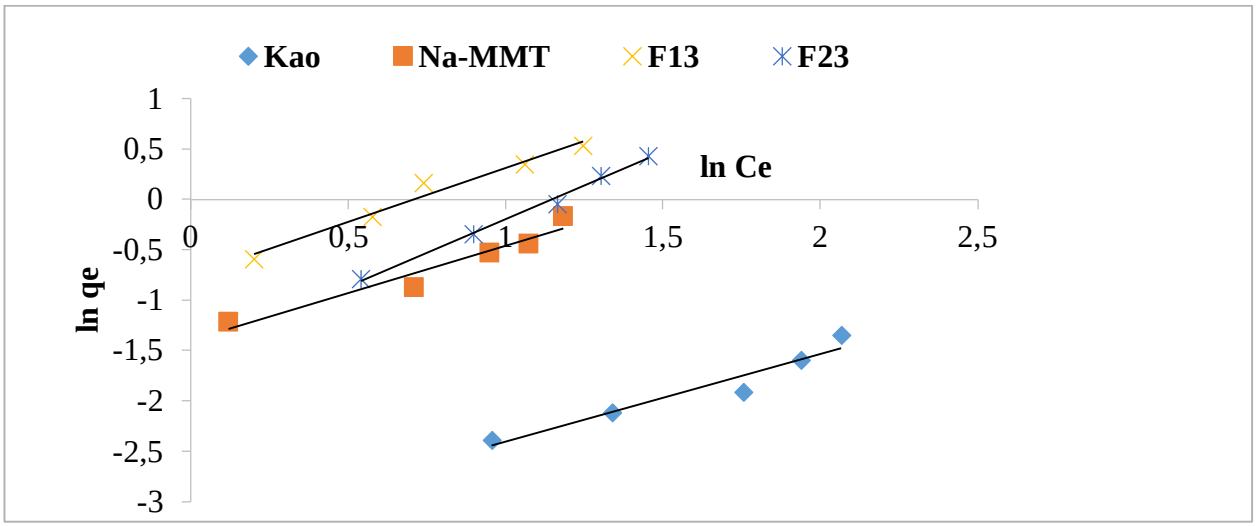


Figure 60 : Tracé de la transformée linéaire de l'isotherme de Hasley de l'adsorption d'AO52 sur les matériaux argileux

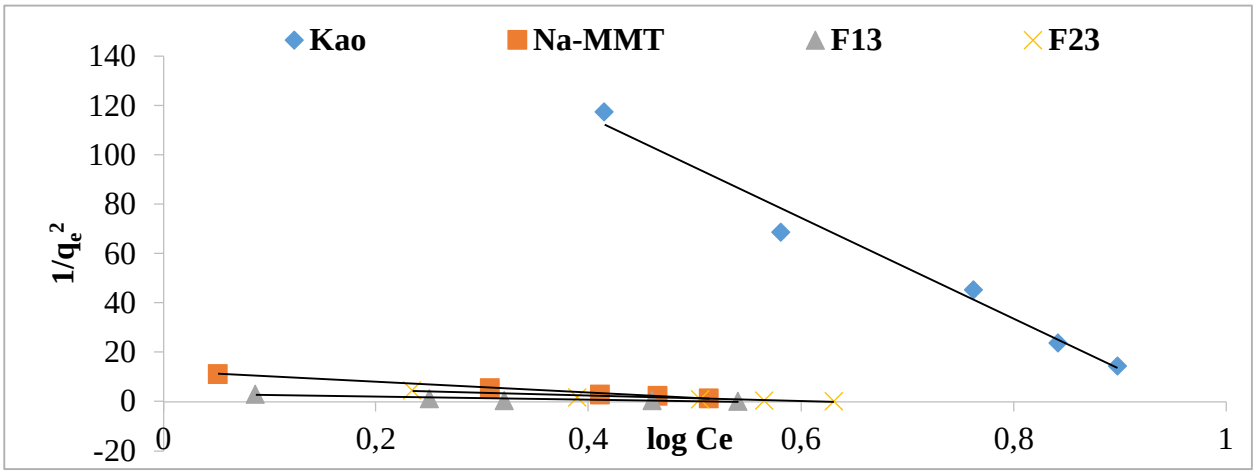


Figure 61 : Tracé des transformées linéaires d'isotherme de Harkins-Jura de l'adsorption d'AO52 sur les matériaux argileux

Le Tableau XXIV représente le récapitulatif des paramètres des différents isothermes d'adsorption.

Tableau XXIV : Récapitulatif des paramètres de différentes isothermes d'adsorption à ~ 25°C et Co = 10 (mg/L)

Isothermes et paramètres		**Matériaux argileux**			
Isothermes	**Paramètres**	**Kao**	**Na-MMT**	**F13**	**F23**
Langmuir	$\mathbf{R^2}$	0,945	0,945	0,977	0,998
	$\boldsymbol{\chi^2}$	0,194	0,136	4,984	0,158
	q_{max} (mg/g)	0,876	2,618	7,874	3,1645
	K_L (L/mg)	0,0451	0,089	0,055	0,0865
	R_L	0,6488	0,4835	0,6024	0,1778
Freundlich	$\mathbf{R^2}$	0,935	0,938	0,971	0,993
	$\boldsymbol{\chi^2}$	0,161	0,014	2,690	0,148
	K_f (mg/g) $(L/mg)^{-1/n}$	0,038	0,248	0,469	0,217
	1/n	1,332	1,069	0,666	0,933
	n	0,7507	0,9354	1,500	1,0718
D.R	$\mathbf{R^2}$	0,803	0,827	0,968	0,933
	$\boldsymbol{\chi^2}$	1,052	1,189	2,888	0,331
	E (kJ/mol)	4,5038	16,071	11,592	6,3135
	q_{max} (mg/g)	0,2353	0,8245	2,0299	1,8167
Tempkin	$\mathbf{R^2}$	0,845	0,847	0,979	0,940
	$\boldsymbol{\chi^2}$	0,342	0,926	9,003	0,232
	B (kJ/mol)	0,135	0,463	1,099	1,163
	A_T (L/mg)	0,6803	1,497	1,316	0,801
Hasley	$\mathbf{R^2}$	0,931	0,938	0,971	0,993
	$\boldsymbol{\chi^2}$	0,374	0,949	4,514	0,221
	n	- 1,1534	- 1,0718	- 0,9354	- 0,7507
	K_H	0,0231	0,2246	0,4925	0,318
Harkins-	$\mathbf{R^2}$	0,979	0,994	0,848	0,930
Jura	$\boldsymbol{\chi^2}$	0,164	1,121	4,528	0,149
	A	$4,885x10^{-3}$	0,04576	0,16276	0,09083
	B	0,9638	0,56613	0,53336	0,62716

D'après le Tableau XXIV, il ressort que l'étude des isothermes d'adsorption du Kao montre que les modèles de Langmuir, Freundlich et Harkins-Jura sont en bon adéquation avec les valeurs expérimentales d'après la comparaison de leurs coefficients de corrélation linéaire R^2.

Le phénomène d'adsorption d'AO52 par les échantillons de Kao, F13 et F23 est mieux décrit par l'isotherme de Langmuir avec des capacités d'adsorption maximales et de valeurs de coefficient de corrélation R^2 de 0,876 mg/g (R^2 = 0,945) pour Kao ; 7, 874 mg/g (R^2 = 0,977) pour F13 et 3,1645 mg/g (R^2 = 0,998) pour F23. Un résultat similaire avait été obtenu par **(Sarwa *et al.*, 2014)**.

L'adsorption d'AO52 par la Na-MMT est mieux décrite par l'isotherme de Harkins-Jura qui stipule une adsorption multicouche avec une distribution poreuse hétérogène à la surface de ce matériau **(Moradi, 2016)**.

De plus, le processus d'adsorption d'AO52 par les matériaux élaborés F13 et F23 est bien qu'étant mieux décrite par l'isotherme de Langmuir, dépasse la capacité d'adsorption d'AO52 dans un système monocouche. Ceci est confirmé par l'isotherme d'Hasley qui n'est pas en reste (R^2 = 0,971 et R^2 = 0,993 pour F13 et F23 respectivement) impliquant que ces matériaux solides ont une hétérotope surface **(Basar, 2006)**. C'est la raison pour laquelle soit une adsorption multicouche à large distance de surface est envisageable, soit un autre mécanisme tel que la précipitation s'est produit au cours de ce processus.

Les valeurs des caractéristiques essentielles (R_L) de Langmuir issues de l'adsorption d'Acide Orange 52 (Co = 10 mg/L) sur Kao, Na-MMT, F13, F23 montrent que le processus d'adsorption du colorant C.I Acide Orange 52 à (~25°C) par les quatre échantillons est favorable car $0 < R_L < 1$. Ces faibles valeurs de R_L montrent aussi que les interactions qui existent entre les molécules de C.I Acide Orange 52 et les matériaux argileux utilisés dans ce travail sont fortes. Un résultat similaire a été obtenu par (**Kumar et Tamilarasan, 2013**).

Les échantillons F13 et F23 présentent les valeurs de n supérieure à 1, montrant une adsorption favorable du C.I Acide Orange 52 sur ces matériaux argileux, une augmentation de leur capacité d'adsorption et la formation des nouveaux sites d'adsorption **(Moradi, 2016)**, ce qui est bien en accord avec les caractéristiques de la porosité présentées dans le Tableau XX de la section III-1-8. Ces résultats sont aussi en adéquation avec ceux obtenus par **(Ozacar et Ayhan, 2005)** lors de l'adsorption d'un colorant sur la sciure de pin. Il est donc possible de conclure que le modèle d'isotherme de Freundlich permet de mieux décrire ce processus d'adsorption **(Vimonses et *al.*, 2010)**, par conséquent, il existe effectivement une affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Comme l'énergie libre d'adsorption (E) est inférieure à 8 $kJ.mol^{-1}$ ($E < 8$ $kJ.mol^{-1}$), la physisorption domine le mécanisme de sorption du colorant C.I Acide Orange 52 par la Kao et la formulation F23. Pour une énergie comprise entre $8 < E < 16$ $kJ.mol^{-1}$, l'échange ionique (la chimisorption) est le facteur dominant du mécanisme de sorption du colorant C.I Acide Orange

52 par F13. Dans le cas où E >16 kJ.mol^{-1}, la sorption du colorant Acide Orange 52 par Na-MMT est dominée par la diffusion intra particule **(Gherbi, 2008)**.

III-4-2. Modélisation de la cinétique d'adsorption d'Acide Orange 52 par les matériaux argileux

Au cours de ce travail, afin de décrire le phénomène d'adsorption d'AO52 qui se produit sur nos différents matériaux argileux, plusieurs modèles cinétiques à l'instar des modèles de réaction de surface (pseudo premier ordre, pseudo second ordre et Elovich) et le modèle de diffusion intra-particulaire ont été mis en évidence. Les Figures 62, 63, 64 et 65 représentent les tracés des modèles cinétiques du pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, Elovich et diffusion intra-particulaire respectivement à une température ~ 25°C.

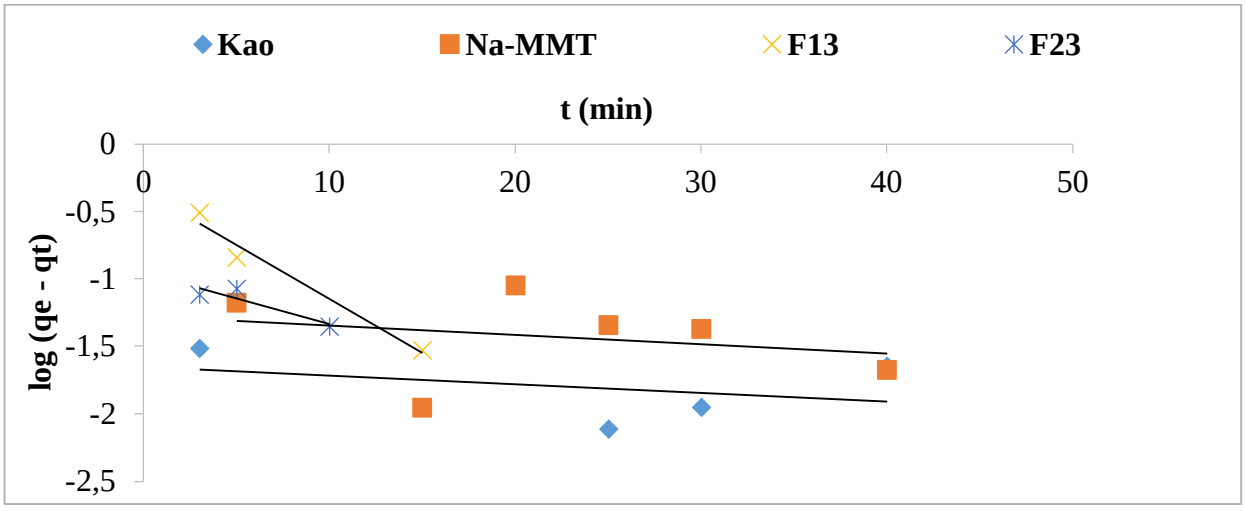


Figure 62 : Tracé de (log ($q_e - q_t$) = f(t)) pour l'adsorption d'AO52 par les matériaux argileux à 298K

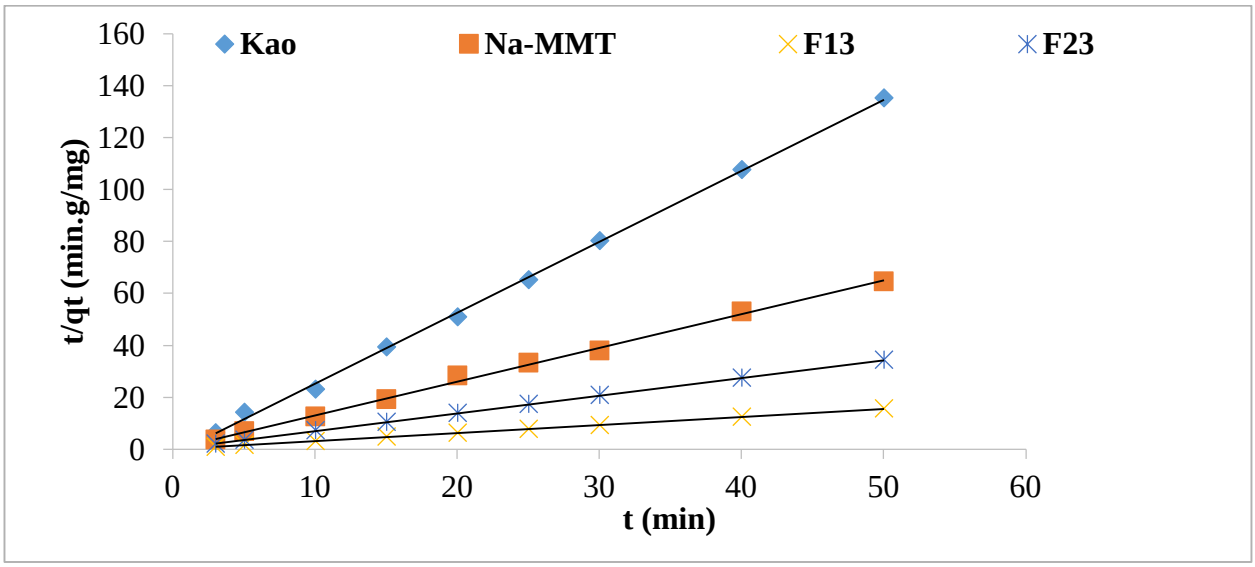


Figure 63 : Tracé de $\frac{t}{q_t}$ = f(t) pour l'adsorption d'AO52 par les matériaux argileux à 298K

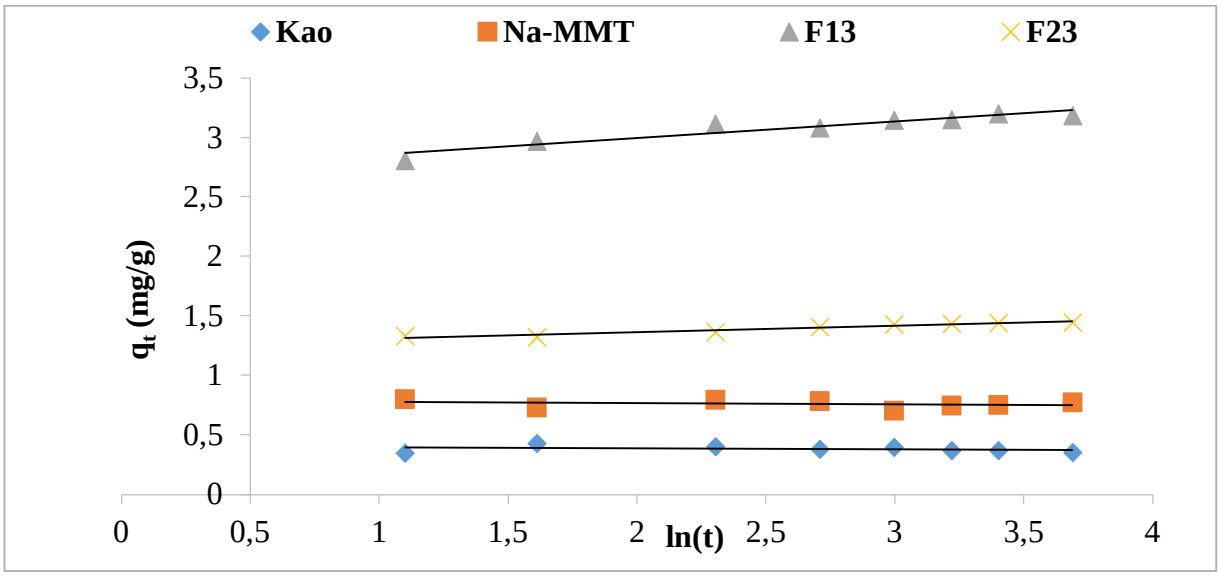


Figure 64 : Tracé de $\mathbf{q_t = f(ln(t))}$ pour l'adsorption d'AO52 par les matériaux argileux à 298K

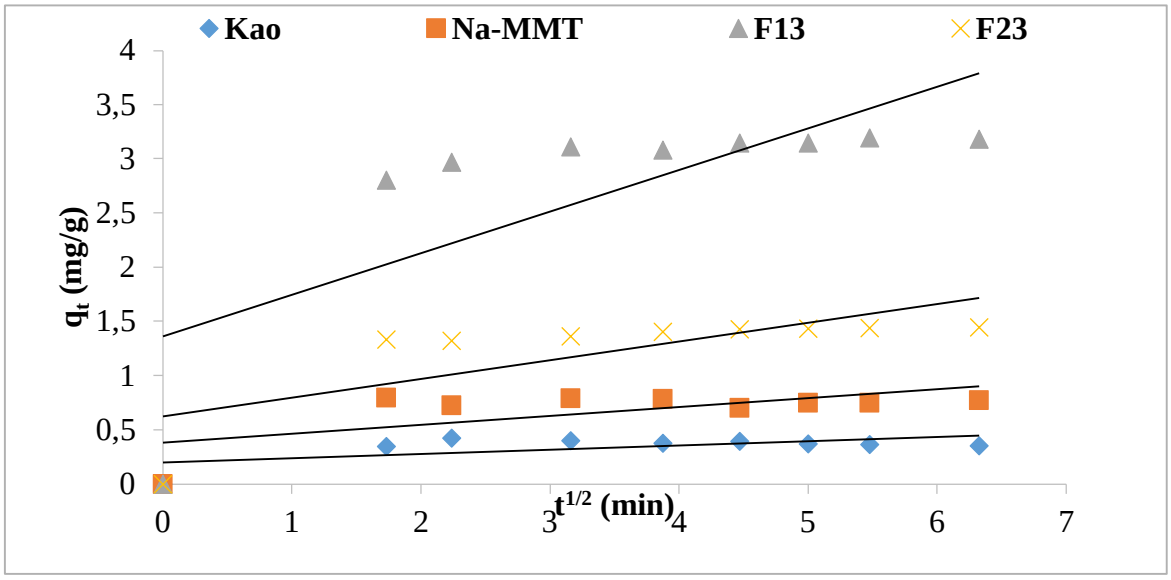


Figure 65 : Tracé de $\mathbf{q_t = f(t^{1/2})}$ pour l'adsorption d'AO52 par les matériaux argileux à 298K

Le tableau XXV représente le récapitulatif des différentes constantes des modèles cinétiques du pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, Elovich et diffusion intra-particulaire à une température ~ 25°C obtenues dans ce travail.

Tableau XXV : Récapitulatif des paramètres des modèles cinétiques du pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, Elovich et diffusion intra-particulaire à une température ~ 25°C

Modèles cinétiques et paramètres		**Matériaux argileux**			
Modèles cinétiques	**Paramètres**	**Kao**	**Na-MMT**	**F13**	**F23**
Pseudo-premier ordre	**R^2**	0,138	0,062	0,971	0,823
	ARE	- 0,131	$-7{,}25e^{-5}$	-1,481	- 3,790
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	0,3805	0,7960	3,1158	1,4105
	$q_{e,cal}$ (mg/g)	0,02238	0,05296	0,4446	0,11066
	$K_{1,ads}$ (min^{-1})	0,013818	0,013818	0,0181937	0,085211
Pseudo-second ordre	**R^2**	0,999	0,997	0,999	0,999
	ARE	-0,176	-0,004	-0,441	-4,236
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	0,3805	0,7960	3,1158	1,4105
	$q_{e,cal}$ (mg/g)	0,36589	0,76982	3,22581	1,46842
	$K_{2,ads}$ (g/mg. min)	/	7,84837	0,71716	1,29542
Elovich	**R^2**	0,066	0,070	0,891	0,936
	ARE	-0,107	-0,0006	-0,534	-6,201
	α (mg/g.min)	$-8{,}021\times10^{-28}$	$-9{,}498\times10^{-41}$	$5{,}01\times10^{7}$	$1{,}078\times10^{6}$
	β (g/mg)	-142,857	- 111,111	7,246	18,868
Diffusion intra-particulaire	**R^2**	0,367	0,416	0,552	0,544
	ARE	6,113	6,864	5,435	0,998
	K_3 (mg/g.min)	0,039	0,082	0,383	0,172
	C	0,199	0,382	1,365	0,626

Au regard du Tableau XXV, il ressort que le modèle cinétique pseudo second ordre à cause des valeurs de coefficients de corrélation (R^2) très élevés (sensiblement égales à 1), des quantités d'AO52 adsorbées à l'équilibre expérimentalement ($q_{e,exp}$) et théoriquement ($q_{e,cal}$) très proches, décrit avec précision le mécanisme d'adsorption des molécules d'AO52 par tous nos matériaux argileux. Compte tenu des faibles valeurs de R^2 pour le modèle de diffusion intra-particulaire, il est à noter que pendant l'adsorption, il s'est produit la diffusion du colorant de la couche limite ou frontière vers la surface des matériaux argileux. Ce résultat est en accord avec l'aspect de la surface de nos échantillons observée sur les images MEB après adsorption. Preuve que la saturation des sites d'adsorption n'est pas le mécanisme mis en évidence ici, mais

plutôt la réaction chimique entre les groupements fonctionnels de nos matériaux avec les molécules d'Acide Orange 52 telles qu'illustrées par les Figures 53(a), (b) et (c). Au cours de ce mécanisme, il a été mis en jeu l'échange d'ions, l'attraction électrostatique et la polarisation des ponts d'hydrogène **(Adamson et Bowden, 1978)**. Il s'agit globalement des interactions entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface. La valeur du coefficient d'adsorption α est largement supérieure à la constante de désorption β. Ce résultat traduit qu'il y a compétition entre la physisorption et la chimisorption.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L’objectif de ce travail a été d'élaborer et de caractériser le kaolin d’Ourlago et la montmorillonite de Touksou modifiées à la chaux hydratée pour l’adsorption des molécules d’Acide Orange 52 en solution aqueuse. Dans ce contexte, le Cameroun regorge d’énormes gisements de matériaux d’altération parmi lesquels, on trouve les phyllosilicates. Ces derniers pouvant être convertis par modification en produits de grande stabilité, de capacités d’adsorption améliorées et très utilisés dans le domaine de l’assainissement de l’environnement. Il ressort qu’après la récolte des matériaux argileux, leur purification et leur utlisation dans l’élaboration des formulations F13 et F23 obtenues par modification des matériaux bruts à la chaux hydratée, des modifications structurales, texturales et morphologiques des surfaces ont été mises en évidence par un ensemble de techniques physico-chimiques. Il apparaît que les propriétés des matériaux F13 et F23 sont sensiblement affectées par les activations chimiques et thermiques.

Les caractéristiques de la porosité des matériaux argileux issues de la méthode BET et BJH révèlent une surface spécifique relativement très élevée des formulations F13 et F23 comparée à celle des matériaux argileux bruts, une diminution du rayon des pores et une augmentation du volume des pores traduisant la formation des nouveaux pores à leur surface renforçant ainsi leur pouvoir adsorbant.

Les courbes ATG/DSC montrent que F13 et F23 sont thermiquement stables avec une faible perte de masse d’environ 11,32% et que le calcium a été bien inséré dans la matrix.

Les diffractogrammes DRX des différents échantillons bruts, montrent qu’ils sont essentiellement composés de kaolinite et de montmorillonite aux pics de diffraction correspondants, ainsi que d’autres phases cristallines de moindres importances. Les diffractogrammes DRX de F13 et F23 par contre présentent un mélange de phases cristallines, la diminution de la teneur de quartz, un pic intense de sanidine caractéristique du calcium et l’apparition de nouvelles phases cristallines sur les diffractogrammes de F13 et F23.

Les spectres EDX des matériaux argileux comportent un taux élevé d’aluminium et de silicium qui sont des éléments caractéristiques des aluminosilicates et que les valeurs de Al/Si y afférentes montrent une faible perméabilité des matériaux F13 et F23 à l’humidité.

Les spectres FTIR confirment la formation de F13 et F23 par le déplacement des longueurs d’onde suivit d’une diminution de l’intensité de la bande de valence Si-O, la formation de la liaison Si-O-Ca.

Les micrographes MEB de F13 et F23 montrent que ces derniers ont une surface hétérogène, irrégulière, à structure floculée et forment des grumeaux blancs résultat de l'insertion de calcium hydroxyde dans la matrix.

Afin de tester l'efficacité des matériaux modifiés, les échantillons obtenus ont été appliqués à l'adsorption d'acide orange 52. Les résultats révèlent que l'ajout de calcium hydroxyde au mélange des matériaux permet d'augmenter leur pouvoir adsorbant.

Les résultats de l'étude cinétique pour l'ensemble des matériaux d'altération, montrent que la rétention est très rapide et presque instantanée. Les régressions linéaires montrent que les cinétiques sont contrôlées par le modèle du pseudo deuxième ordre à cause des valeurs de coefficients de corrélation (R^2) très élevés (sensiblement égales à 1) et des quantités d'AO52 adsorbées à l'équilibre expérimentalement ($q_{e,exp}$) et théoriquement ($q_{e,cal}$) très proches, décrit avec précision le mécanisme de rétention des molécules d'AO52 par tous les matériaux.

L'isotherme d'adsorption pour l'acide orange 52 a été étudiée. Pour les concentrations initiales choisies, les données expérimentales sont bien interprétées par le modèle de Langmuir pour Kao, F13, F23. Par contre, le modèle de Harkins-Jura décrit mieux les données des isothermes d'adsorption sur le Na-MMT.

Les échantillons F13 et F23 présentent les valeurs de n supérieure à 1, montrant que l'adsorption favorable d'acide orange 52 sur ces échantillons apparait comme la conséquence de la formation des nouveaux sites d'adsorption.

L'isotherme d'Hasley qui n'est pas en reste dans cette étude, confirme que bien l'isotherme de Langmuir décrit mieux le mécanisme d'adsorption du colorant AO52 de F13 et F23 impliquant que ces matériaux solides ont une hétérotope surface, une adsorption multicouche à large distance de surface est envisageable, d'ou leur forte capacité de rétention du polluant. Il ressort donc de ce constat que le modèle d'isotherme de Freundlich permet de mieux décrire ce processus d'adsorption par conséquent, il existe effectivement une affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat.

L'étude de la régénération des matériaux modifiés montre qu'ils sont des adsorbants de choix pour la rétention d'acide orange 52 avec une stabilité au-delà de trois cycles sans perte notoire de performances confirmant ainsi notre hypothèse.

La réaction physico-chimique dans cette étude est régie par le phénomène d'adsorption à la surface ou au bord, l'échange d'ions entre le colorant et certains ions étrangers présents dans la couche intermédiaire des matériaux d'altération et dérivés ou toute autre interaction chimique.

Le dernier objectif de ce travail était de prouver que les matériaux élaborés (F13 et F23) permettent d'obtenir un meilleur pouvoir adsorbant d'AO52 comparé aux deux matériaux bruts indépendamment du pH du milieu réactionnel. Soit 91,2% en milieu acide et 98% en milieu basique à des temps relativement très courts à savoir 5 minutes pour Kao et F23 et 10 minutes pour Na-MMT et F13. Fort de ce constat, il ressort que ces matériaux présentent des propriétés d'adsorption intéressantes et de plus leur champ d'application mérite de s'étendre sur la catalyse. Les matériaux stabilisés peuvent également permettre d'envisager des perspectives intéressantes dans le domaine de la cimenterie et des bâtiments travaux publics (BTP), plus précisément dans la construction des infrastructures routières. Néanmoins, les résultats préliminaires obtenus demandent à être confirmés par des expériences complémentaires. Ces matériaux élaborés, de part leur aspect multifonctionnel, ouvrent la voie à de nombreuses perspectives et applications relatives à la recherche et la mise au point de matériaux applicables au traitement des effluents industriels et domestiques et/ou même à la potabilisation des eaux, qui porte sur la nécessité :

D'élaborer les formulations matériaux d'altération, les fibres végétales (à l'exemple du fillon basaltique) et la chaux hydratée d'une part et celles constituées d'argiles type 1 :1, 2 :1 et d'autres matériaux ayant les mêmes propriétés que les zéolites d'autre part ;

D'éffectuer les expériences d'adsorption en mode continu (colonne) afin de simuler les systèmes de purification des eaux ;

D'analyser par spectroscopie des photoélectrons x (XPS) les différents matériaux préparés afin de comprendre davantage les modifications des structures qui ont eu lieu après élaboration

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abbas, A., Murtaza, S., Shahid, K., Munir, M., Ayub, A., Akber, S., 2012 « Comparative study of adsorptive removal of congo red and brilliant green dyes from water using peanut shell. middle-east », *J. Sci. Res*, **11 (6)**, 828-832.

Abdelbaki, C., Boukli, H., 2007 « étude du phénomène de dégradation des eaux souterraines du groupement urbain de Tlemcen », *Revue des énergies renouvelables,* **10(2)**, 257-263.

Abdelmalk, F., 2003 « Plasmachimie des solutions aqueuses. Application à la dégradation de composés toxiques », *Thèse de Doctorat,* Université de Mostaganem – Algérie, 217p.

Abéga, A.V., Ngomo Manga, H., Nongwé, I., Mukaya, H.E., Kouoh Soné, P.M.A and Mbianda Yangkou, X., 2019 « Easy and convenient synthesis of CNT/TiO_2 nanohybrid by in-surface oxidation of Ti^{3+} ions and application in the photocatalytic degradation of organic contaminants in water », *Synth. Met,* **251**, 1-14.

Abéga, A.V., 2019 « Synthèse et caractérisation des MWCNTS et nanohybrides MWCNT/TiO_2 et MWCNT/TiO_2/Cu : application à l'adsorption et à la photocatalyse du méthylorange », *Thèse de Doctorat,* Université de Yaoundé I - Cameroun, 217p.

Adams, J.M and Evans, S., 1979 « Determination of the cation-exchange capacity (layer charge) of small quantities of clay minerals by nephelometry », *Clays. Clay. Miner*, **27**, 137-139.

Adamson, I.Y. R and Bowden, D.H., 1978 **«** the type II cells as progenitor of alveolar epithelial regeneration: a cytodynamic study in mice after exposure to oxygen », *Lad.Invest,* **30**, 35-42.

Aderonke, A.A., Idowu, O.A., Olugbenga, S.B., 2017 « Adsorption of dyes using different types of clay: a review », *Appl. Water. Sci,* **7**, 543–568.

Akbari, A., Remigy, J.C and Aptel, P., 2002 « Treatment of textile dye effluent using a polyamide-based nanofiltration membrane », *Chem. Eng. Process: Process Intensification,* **41(7)**, 601-609.

Akcay, G., Akcay, M and Yurdakoc, K., 2006 « The characterization of prepared organomontmorillonite (dedmam) and sorption of phenoxyalkanoic acid herbicides from aqueous solution », *J. Colloid. Interface. Sci,* **296**, 428-433.

Albert, M., 1986 « L'hydroxyde de calcium : ses propriétés et son application en thérapeutique endodontique », *Thèse de Doctorat,* Toulouse-France, 101p.

Al-Degs, Y.S., El-Barghouti, M.I., El-Sheikh, A.H and Walka, G.M., 2008 « Effect of solution ph, ionic strengh and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon », *Dyes and pigments,* **77**, 16-23.

Alessandra, L.P., Batista, T., Schmitt, C.C., Gessner, F and Neumann, M.G., 2008 « Effect of sonication on the particle size of montmorillonite clays », *J. Colloid. Interface. Sci*, **(325-2)**, 386-390.

Al-Gouti, M.A., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J and Ahmed, M.N., 2003 « The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth », *J. Environ. Manage*, 229-238.

Ali, Q. A., Mallick, S.H., Mohammad, M. A., Sami, A. Z., Nawaf, I. A., Neazar, E.B., 2021 « Natural clay as a low-cost adsorbent for crystal violet dye removal and antimicrobial activity », *Nanomaterials*, **11**, 2789.

Aliprandi, G., 1979 « Matériaux réfractaires et céramiques techniques », *Editions Septima*, Paris, 612p.

Alkan, M., Dermibas, O., Çelikçapa, S and Dogan, M., 2004 « Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite », *J. Hazard. Mater*, **B116**, 135-145.

Andreola, F., Castellini, E., J. Ferreira, M. F., Olhero, Sand Romagnoli, M., 2006 « Effect of sodium hexametaphosphate and ageing on the rheological behaviour of kaolin dispersions », *Appl. Clay. Sci*, **31**, 56–64.

Anliker, R., Moser, P., and Poppinger, D., 1988 « Bioaccumulation of dyestuffs and organic pigments in fish. relationships to hydrophobicity and steric factors », *Chemosphere*, **17(8)**, 1631-1644.

Antsiferov, V. N. S., Porozova, E., Bekker, V. Y., Makarova, N. O and Karmanov, V. I., 2001 « A comparative characterization of kaolins of provenance from the prosyanovskoe and kyshtymskoe deposits subjected to mechano-chemical activation in an aqueous medium », *Refract. Ind. Ceram*, **42(9-10)**, 369-371.

Archibong, G.A., Sunday, E.C., Akudike, J.C., Okeke, O.C and Amadi, C., 2020 « A review of the principles and methods of soil stabilization », *Int. J. Adv. Academic. Res/ Sci. Technol. Eng*, **6(3)**, 89-115.

Au, W., Parhak, S., Collie, C.J and Hsu, T.C., 1978 « Cytogenic toxicity of gentian violet and cristal violet on mammalian cells in vitro», *Mutation. Research. Genetic. Toxicology*, **58(2-3)**, 269-276.

Azmi, W., Sani, R.K and Banerjee, U.C., 1998 « Biodegradation of triphenylmethane dyes », *Enz. Microbial. Technol*, **22(3)**, 185-191.

Babel, S and Kurniawan, T.A., 2003 « Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water : a review », *J. Hazard. Mater*, **B97**, 219-243.

Bariand, P., Cesbron, F et Geffroy, J., 1977 « Les minéraux : leurs gisements, leurs associations », *Minéraux et Fossiles*, p. 77-78 et 123.

Basar., 2006 « Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot », *J. Hazard. Mater*, **B135**, 232-241.

Basibuyuk, M *and* Forster, C.F., 2003 « An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (maxilon red blue) on to live activated sludge system », *Process. Biochem*, **38**, 1311-1316.

Belattar, S et Debbache, N., 2018 « Contribution à l'étude de la dégradation photochimique de polluants organiques par les oxyhydroxydes de fe (III) en solution aqueuse en phase hétérogène », *Thèse de Doctorat*, Université Frères Mentouri Constantine 1 - Algérie, 204p.

Bellamy, L.J., 1975 « The infrared spectra of complex molecules », 1st Edition, Springer Netherlands, Dordrecht, 1-190.

Benchabane, A., 2006 « Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles – polymères : effets de l'ajout de polymères », *Thèse de Doctorat*, Université de Louis Pasteur Strasbourg-France ,169 p.

Bendaho, D., Tabet Ainad, D and Djillali, B., 2015 « Removal of anionic dye by natural algerian montmorillonite », *J. Environ. Anal. Chem*, **2(130)**, doi:10.41722380-2391.1000130.

Benguella, B and Yacouta-Nour, A., 2009 « Adsorption of benzyl red and nylonine green from aqueous solutions by natural and acid-treated bentonite », *Desalination*, **235(1-3)**, 276-292.

Benguella, B and Yacouta-Nour, A., 2009 « Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin », *C.R. Chimie*, **12(6-7)**, 762-771.

Benosman, A. S., Taibi, H., Mouli, M., Belbachir, M., 2004 « Valorisation de la spectrométrie infrarouge (IRTF) pour l'analyse qualitative de composés des ciments, argiles et des mélanges ciment/argile », Université d'Oran-Algérie, Communication Science & Technologie N°3.

Bentayeb, A., El Morabit, M., Yacoubi, A., Atmani, H., Noak, Y and Nadiri, A., 1998 « Electrochemical and rheological behavior of a maroccan clay powder in concentrated aqueous suspensions », *Ann. Chim. Sci. Mat*, **23**, 165-168.

Bergaya, F et Vayer, M., 1997 « CEC of clays: measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex », *Appl. Clay. Sci*, **12**, 275-280.

Besson, G., Decarreau, A., Manceau, A., Sanz, J and Suquet, H., 1990 « organisation interne du feuillet », Société française de minéralogie et de cristallographie, Paris.

Betega, L.P., Morales, A., Francisci, R and Diaz, V., 2008 « Organoclays: properties, preparation and applications », *Appl. Clay. Sci*, **42**, 8-24.

Bish, D.L and Von Dreele, R., 1989 « Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite », *Clays. Clay. Miner*, **37**, 289-296.

Boch., 2001 « Matériaux et processus aromiques paris », Hermes Sciences Publication.

Borisover, M., Bukhanovsky., Lapides and Yariv, S., 2012 « The Potential of thermally treated organobentonites to adsorb organic compounds from water », *Appl. Clay. Sci*, **(67-68),** 151-157.

Boulingui, J.E., Nkoumbou, C., Njoya, D., Thomas, F and Yvon, J., 2015 « Characterization of clays from Mezafe and Mengomo (Ne-Libreville-Gabon) for potential uses in fired products», *Appl. Clay. Sci*, **115**, 132-144.

Bouvet, M., 2005 « Transfert dans les sols routiers de métaux lourds issus de l'utilisation de déchets », *Thèse de Doctorat*, Institut National Polytechnique de Lorraine-France, 204p.

Brown, B.E and Bailey, S.W., 1963 « Chlorite polytypism II. cristal structure of a one-layer Cr-chlorite », Am. *Mineral*, **48**, 42-61.

Brown, M.A and Devito, S.C., 1993 « Critical review », *Environ. Sci. Technol*, **12(3)**, 405- 414.

Brunet, F., 1986 « Les argiles et pouvoir d'adsorption », *Thèse de Doctorat*, Université de Paris XI - France, 107p.

Bulut, E., Özacar, M and Şengil, I.A., 2008 « Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of congo red onto bentonite », *J. Hazard. Mater*, **154(1-3),** 61–622.

Caillère, S., Henin, S et Rautureau, M., 1982 « Minéralogie des argiles : 1. structures et propriétés physico-chimiques. 2. classification et nomenclatures », Masson, Paris.

Carty, W. M., 1999 « The colloidal nature of kaolinite », *Am. Ceram. Soc. Bull*, **77**, 72-76.

Cases, J et François, M., 1982 « Etude des propriétés thermodynamiques de l'eau au voisinage des interfaces », *Agronomie*, **2(10)**, 931-938.

Chamayou, H et Legros, J.P., 1989 « Les bases physiques et minéralogiques de la science des sols », Presses Universitaires de Paris-France, 593p.

Charles, N., Colin, S., Gutierrez, T et Lefebvre G., 2018 « Mémento kaolin et argiles kaoliniques », Rapport final. Rapport BRGM/RP-67334-FR, 93 p. 44 fig., 4 tabl.

Chen, J.P and Wang, L., 2004 « Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors », *Chemosphere*, **54**, 397-404.

Chen, P. Y., Lin, M. L and Zheng, Z., 1997 « On the origin of the name kaolin and kaolin deposits of the Kauling and Dazhou areas, Kiangsi, China », *Appl. Clay. Sci*, **12**, 1-25.

Chen, X., 2015 « Modeling of experimental adsorption isotherm data », *Journal of Information*, **6**, 14-22.

Chen, D., Chen, J., Luan, X., Ji, H and Xia, Z., 2011 « Characterization of anion-cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange », *Chem. Eng. J*, **171**, 1150-1158.

Chiachung, C., 2013 « Evaluation of equilibrium sorption isotherm equations », *Open. Chem. Eng. J*, **7,** 24-44.

Cho, B.P., Yang, T and Blankenship, L.R., 2003 « Synthesis and characterization of N-demethylated metabolites of malachite green and leucomalachite green », *Chem. Res. Toxicol*, **16**, 285-294.

Chossat, J.C., 2005 « La Mésure de la conductivité hydraulique dans les sols – choix des méthodes », Lavoisier, USA, 720p.

Chouchane, T., Chouchane, S., and Boukari, A., 2013 « Elimination du manganèse en solution par le kaolin etude cinétique et thermodynamique ». *Revue des Energies Renouvelables*, **16**(**2),** 313-335.

Comadi, P and Zanazzi, P.F., 2000 « Structural thermal behaviour of paragonite and its dehydratylate: a high–temperature single-crystal study », *Phys. Chem. Miner*, **27 (6)**, 377-385.

Combes, R.D and Haveland-Smith, R.B., 1982 « Mutation research/reviews in genetic toxicology », **98(2**), 101-243.

Crepy, M.N., 2004 « Dermatoses professionnelles aux colorants », DMT, fiche d'allergologie dermatologie professionnelle, INRS, 4^{e} trimestre.

Dada, A. O., Olaleken, A. P., Olatunya, A. M and Dada, O., 2012 « Isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{2+} onto phosphoric acid modified rice husk ». *J. Appl. Chem*, **3(1)**, 38-45.

Dal Negro, A., De Pieri, R., Quareni, S and Taylor, W.H., 1978 «The crystal structures of nine k feldspars from the adamello massif (Northern Italy) », *Acta. Crystallogr. Sect.B: Sruct. Crystallogr. Cryst. Chem*, **B34**, 2699-2707.

Dana, S., 1959 « Manual of Mineralogy», 17^{e} Ed, John Willey New York.

De Sales, P.F., Magriotis, Z.M., Rossi, M.A.L.S and Resende, R., 2015 « Comparative analysis of tropaelin adsorption onto raw and acid-treated kaolinite: optimization by response surface methodology », *J. Environ. Manage*, **151**, 144-152.

Decarreau, A., 1990 « Minéraux argileux, structure, propriétés et applications », Société Française de Minéralogie et Cristallographie.

Dehouck, E., 2012 « Caractérisation des processus d'altération à la surface de mars primitive par approche expérimentale et télédétection », *Thèse de Doctorat*, Université de Nantes - France, 373p.

DEPA., 2000 « Survey of azo-colorants in Denmark, toxicity and fate of azo dyes », Danish Technological Institute.

Donzé, J.J., 2008 « Colorants textiles », techniques de l'ingénieur, K 350.

Duaufour, P., 1977 « Pédologie, pédogénèse et classification », Masson, Paris.

Dubinin, M.M., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (1979), p.1961.

Duraisamya, R., Kiruthiga, P.M., Hirpaye, B.Y and Berekute, A.K., 2015 « Adsorption of azure b dye on rice husk activated carbon: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies », *Int. J. Water. Res*, **5(2**), 18-28.

Duval, A., Bouquillon, A. La microscopie electronique à balayage. Laboratoire des Musées de France sur www.culture.gouv.fr, consulté le 14 Janvier 2020.

Easton, J.R., 1995 « the dye maker's view, in colour in dyehouse effluent », P. Cooper, Editor, Society of Dyers and Colourists: Bradford, England, 9-21.

Elmoubarki, R., Mahjoubi, F.Z., Tounsadi, H., Moustadra, F.J., Abdennouri, M., Zouhri, A., El Albani, A., Barka, N., 2015 « Adsorption of textile dyes on raw and decanted moroccan clays: kinetics, equilibrium and thermodynamics », *Water. Resour. Ind*, **9**, 16-29.

Elovich, S.Y and Larionov, O.G., 1962 « Theory of adsorption from solutions of non-electrolytes on solid (i) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form, (ii) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions », Izvestiya Akademii Nauk. SSSR, Otdelenie Khimicheskikh Nauk, **2**, 209-216.

Elsherbiny, S.A., 2013 « Adsorption kinetics and mechanism of acid dye onto montmorillonite from aqueous solutions: stopped – flow measurements », *Appl. Clay. Sci*, **(83-84)** ,56-62.

EPA., 1998 « Integrated risk information system, azobenzene », US National Library of Medecine CASRN 103-33-3.

Errais, E., 2011 « Réactivité de surface d'argiles naturelles : étude de l'adsorption de colorants anioniques », *Thèse de Doctorat*, Strasbourg-France, 210p.

Essomba J. S., Ndi Nsami, J., Belibi Belibi, P. D., Tagne, G. M., and Ketcha Mbadcam, J., 2014 « Adsorption of cadmium (ii) ions from aqueous solution onto kaolinite and metakaolinite », *Pure. Appl. Chem. Sci*, **2(1**), 11-30.

Essomba, J.S., Bélibi Bélibi, P.D., Mbadcam, J.K., Alla, J.P., Fathima, N.N., 2019 « clay/polymer nanocomposites as filler materials for leather », *J. clean. Prod.* **237**, 11783.

Farmer, V.C., 1974 « The Infrared spectra of minerals », mineralogical society, London. 539p

Fayza., 2007 « Matériaux de mullite à microstructure organisée : composés d'assemblages muscovite – kaolinite », *Thèse de Doctorat*, Université de Limoges – France, 181p.

Foo, K and Hameed, B., 2010 « Insights into the modelling of adsorption isotherm Systems », *Chem. Eng. J.* **156**, 2-10.

Freundlich, H.M., 1906 « Over the adsorption in solution », *J. Phys. Chem. A*, **57**, 385-470.

Gao, J.F., Zhang, Q., Su, K and Wang, J.H., 2010 « Competitive biosorption of yellow 2g and reactive brilliant red k-2g onto inactive aerobic granules: simultaneous determination of two dyes by first-order derivative spectrophotometry and isotherm studies », *Bioresour Technol*, **101**, 5793–5801.

Gherbi N., 2008 « Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels », *Thèse de Doctorat*, Université de Constantine - Algérie, 213p.

Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N and Smith, D., 1960 « Studies in adsorption. part XI. a system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids », *J. Chem. Soc*, **14**, 3973-3993.

Giles, C.H., Smith, D; Huitson, A; 1974 « a general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I », *Theo. J. Colloid. Interface. Sci*, **47**, 755-765.

Gomes, C. S. F and Silva, J. B. P., 2007 « Minerals and clay minerals in medical geology », *Appl. Clay. Sci*, **36**, 4-21.

Gourouza, M., Adamou, Z., Ibrahim, N et Boos, A., 2013 « Caractérisation d'une argile mixte du niger », *Rev. Cames-Sci. Struct. Mater*, **1,** 29-39.

Gouttal, K., 2019 « Conception de nouveaux coagulants à base d'argiles modifiées par des polymères de Fe-Al-Mn. Utilisation dans le traitement organique des eaux usées », *Thèse de Doctora*t, Université Djillali Liabes - Algérie, 171p.

Gregg, S.J and Sing, K.S.W., 1982 « Adsorption, surface area and porosity », 2nd Edition, Academic Press, London.

Grim, R. E., 1968 « Clay mineralogy », Mc Graw-Hill, New York, 2nd Edition, 596 p.

Grini, G, 2006 « Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review », *Bioresour. Technol*, **97**, 1061-1085.

Gualtieri, F.A., 2000 « Accuracy of x-ray powder diffraction quantitative phase analysis using the combined rietveld – reference intensity ratio method », *J. Appl. Cryst*, **33**, 267 – 278.

Guivacrch, E.Z., 2004 « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé electrochimique d'oxydation avancée electro-fenton : application àla minéralisation des colorants synthétiques », *Thèse de Doctorat*, Université de Paris-Est Marne-la-Vallée-France.

Guo, X., Yao, Y., Yin, G., Kang, Y., Luo, Y and Zhuo, L., 2008 « Preparation of decolorizing ceramsites for printing and dyeing wastewater with acid and based treated clay », *Appl. Clay. Sci*, **40**, 20-26.

Gupta, V.K and Subas., 2009 « Application of low-cost adsorbents for dye removal- A review », *J. Environ. Manage*, **90**, 2313-2342.

Gupta, V.K., Mohan, D and Saini, V.K., 2006 « Studies on the Interaction of some azo dyes (naphthol red-J and direct orange) with nontronite mineral », *J. Colloid. Interface. Sci*, **298(1)**, 79-86.

Haki, M., Bazzaoui, M., Kabli, H., Elamine, M., Eljazouli, H and Albourine, A., 2013 « Adsorption des ions orthophosphate par le polypyrrole et la polyaniline (adsorption of orthophosphate ions by two conducting polymers: polypyrrole and polyaniline », *J. Mater. Environ. Sci*,**4(5)**, 715-720.

Halsey, G., 1948 « A physical adsorption on non-uniform surfaces », *J. Chem. Phys*, **16**, 931-937.

Halsey, G.D., 1952 « The role of surface heterogeneity », *Adv. Catal*, **4**, 259-269.

Hamdaoui, O and Naffrechoux, E., 2007 « Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon part II. models with more than two parameters », *J. Hazard. Mater*, **147**, 401-411.

Hamdaoui, O and Naffrechoux, E., 2007 « Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters », *J. Hazard. Mater*, **147(1-2),** 381–394.

Hameed, B.H., Din, A.T.M. and Ahmad, A.L., 2007 « Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies», *J. Hazard. Mater*, **141(3),** 819-823.

Harkins, W.D., Jura, E.J., 1944 « The decrease of free surface energy as a basis for the development of equations for adsorption isotherms; and the existence of two condensed phases in films on solids », *J. Chem. Phys*, **12**, 112-113.

He, H., Ma, Y., Zhu, J., Yuan, P and Qing, Y., 2010 « Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration », *Appl. Clay. Sci*, **48**, 67–72.

Hernot, F., 2016 « L'argile, son utilisation à l'officine », *Thèse de Doctorat en Pharmacie*, Université d'Angers-France, 139p.

IARC., 1982 « Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human», **29**, Lyon-France.

Ihaddadene, B., 2017 « Etude de l'adsorption des composés organiques et minéraux par des aluminosilicates », *Thèse de Doctorat,* Université Kasdi Merbah Ouargla-Algérie.

Inglezakis, J.V and Poulopoulos, S., 2006 « Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications », *Elsevier*, **3**, 614p.

Irfan, M.K., Hafeez, U.K., Khairun Azizli, S.S., Zakaria, M., Ahmer, A.S., Nawshad, M and Faiz Ur, M.R., 2017 « The pyrolysis kinetics of the conversion of Malaysian kaolin to metakaolin », *Appl. Clay. Sci*,**146**, 152-161.

Jarraya, I., Fourmenti, S and Benzina, M. 2010 « Adsorption de COV par un matériau argileux tunisien orgno-modifié », *J. Soc. Chim. Tun*, **12**, 139-149.

Juang, R.S., Wu, F.C and Tseng R.L., 1997 « The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions », *Environ. Technol*, **18**, 525-531.

Kallay, N and Zalac, S., 2000 « Charged surfaces and interfacial ions », *J. Colloid. Interface. Sci*, **230**, 1-11.

Kannan, N and Sundaram, M.M., 2001 « Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons - acomparative study », *Dyes and Pigments*, **51(1)**, 25-40.

Kausar, A., Iqbal, M., Javed, A., Aftab, K., Nanzli, Z., Bhatti, H. N and Nouren, S., 2018 « Dyes adsorption using clay and modified clay: a review », *J. Mol. Liquid*, **256**, 395-407.

Ketcha, J.M., Anagho, S.G., Nsami, J.N., Kammegne, A.M; 2011 « Kinetic and equilibrium studies of the adsorption of lead (ii) ions from aqueous solution onto two cameroon clays: kaolinite and smectite », *J. Environ. Chem. Ecotoxicol*, **3(11),** 290-297.

Ketcha, J.M., Njoh, D., Ngomo, H.M and Ndi, J.N., 2012 « Preparation and characterization of activated carbons obtained from maize cobs by zinc chloride activation», *Am. Chem. Sci. J*, **2(4),** 136-160.

Khalfaoui, A., 2012 « Étude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels : application aux peaux d'orange et de banane », *Thèse de Doctorat*, Université Mentouri de Constantine-Algérie, 180 p.

Khrisna, D.G and Bhattaryya, G., 2002 « Adsorption of methylene blue on kaolinite », *Appl. Clay. Sci*, **20**, 295-300.

Kim, D.I., Matsuyama, Y., Nagasoe, S., Yamaguchi, M., Yoon, Y., Oshima, Y., Imada, N and Honjo, T., 2004 « Effect of temperature, salinity and irradiance on the growth of the harmful red tide dinaflagellate *cochlodinium polykrikoides margalef* (dinophyceae) », J. *Plankton. Res*, **26(1)**, 61- 66.

Koffi, L.M., 2006 « Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium », *Thèse de Doctorat*, Université limoges-France, 144p.

Kolasinski, K.W., 2012 « surface science: foundations of catalysis and nanoscience, 3rd edition », John Wiley & Sons, Ltd, pp. 574.

Konan, K.L., Sei, J., Soro, N. S., Oyetola, J.M., Gaillard, J., Bonnet, P and Kra, G., 2006 « Caractérisation des matériaux argileux du site d'Azaguié – Blida (Anyama, Côte d'Ivoire) et détermination des propriétés mécaniques de produits céramiques », *J. Soc. Ouest-Afr. Chim*, **21**, 35-43.

Konesshloo, M., 2007 « Caractérisation, estimation et valorisation de gisements d'argiles kaoliniques du bassin des Charentes [en ligne] », Engineering Sciences [Physics], *Thèse de Doctorat*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris- France, 315 p.

Kornmann, M., 2005 « Matériaux de construction en terre cuite », Edition Septima, 275 p.

Kumar, M and Tamilarasan, R., 2013 « Modeling of experimental data for the adsorption of methyl orange from aqueous solution using a low cost activated carbon prepared from prosopis juliflora », *Pol. J.Chem. Technol*, **15(2)**, 29-39.

Kumar, U and Bandyopadhyay, M., 2006 « Fixed bed column study for Cd (II) removal from wastewater using treated rice husk », *J. Hazard. Mater*, **129**, 253-259.

Kunii, D and Levenspiel, O., 1969 « Lateral dispersion of solid in fluidized beds », *J. Chem. Eng. Jpn*, **2(1)**, 122-124.

Kwasniewska, K., 1985 « Biodegradation of crystal violet (hexamethyl-P-rosaniline chloride) by oxydative red yeasts », *Bull. Environ. Contam. Toxicol*, **34**, 323-330.

Lafarge., 2011 « Material safety data sheet: lafarge hydrated lime. lafarge north america inc. retrieved », December 15, 2014 from http://www.lafarge-na.com/MSDS_North_America_English_-_Hydrated_Lime.pdf.

Lagergren S., 1898 « Zur Theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. kungliga svenska vetenskapsakademiens », *Handlingar*, **24**, 1–39.

Laibi, A.B., Gomina, M., Sorgho, B., Sagbo, E., Blanchart, P., Boutouil, M and Sohounhloule, D.K.C., 2017 « Physico-chemical and geotechnical charactérisation of two clayed sites

of Benin in order for their valorization in eco-building », *Int. J. Biol.Chem. Sci*, **11(1)**, 499-514.

Laure, N. K. L. G., 2004 « Transformations thermiques, organisation structurale et frittage des composés kaolinite - muscovite », *Thèse de Doctorat*, Université de Limoges-France, 214p.

Lékéné, N.R.B., 2019 « Influence des fonctions amines sur l'adsorption des ions nitrates par le chitosane, les charbons actifs et le composite charbon actif-chitosane en solution aqueuse », *Thèse de Doctorat*, Université de Yaoundé I-Cameroun, 187p.

Lian, L., Guo, L and Guo, C., 2009 « Adsorption of congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite », *J. Hazad. Mater*, **161(1)**, 126-131.

Lin, S.H and Peng, C.F., 1995 « Treatment of textile wastewater by fenton's reagent », *J. Environ. Sci. Heath. Part A*, **30(1),** 89-98.

Mabrouk, E., Eloussaief., Ali, S and Mourad, B., 2013 « Modelling the adsorption of mercury onto natural and aluminium pillared clays », *Environ. Sci. Pollut. Res*, **20** ; 469-479.

Mahammedi, F., 2017 « Adsorption des poly organiques en solution aqueuse par des argiles naturelles de la région du Tlemcen », *Thèse de Doctorat* ; Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen-Algérie, 114p.

Malik, R., Ramteke, D.S and Wate, S.R., 2007 « Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon », *Waste Manag*e, **27(9)**, 1129-1138.

Marry, V., Turq, P., Cartailler, T and Levesque, D., 2002 « Microscopic simulation of structure and dynamics of water and counterions in a monohydrated montmorillonite », *J. Chem. Phys*, **117(7)**, 3454 – 3463.

Masschelein, W.J., 1996 « Processus unitaire de traitement de l'eau potable », Ed Cebedoc Sprgl, Liège-Belgique.

MCkay, G., Stefen, J and Walters, J. H. R., 1984 « External mass transfer and homogeneous solid-phase diffusion effects during the adsorption of dyestuffs », *Ind. Eng. Chem. Process*, **23**, 221-226.

Mehmet, D., Yasemin, and Mahir, A., 2007 « Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite », *Dyes and Pigments*, **75**, 701-713.

Melake, D., Amare, W., Eritrea, T., Seid, M and Tamirat, G., 2003 « Module sur les maladies transmises par l'eau », pour l'équipe de l'Ethiopian Health Center en collaboration avec le Centre Carter (EPHTI) et les Ministères de l'Education et de la Santé de la République Fédérale Démocratique d'Ethiopie, 84 p.

Méring, J., Pedro, G., 1969 « Discussion à propos des critères de classification des phyllosilicates 2 :1 », *Bull. Groupe franç. Argiles,* t. XXI, p. 1-30.

Meroufel, B., Benali, O., Benyahia, M., Benmoussa, Y and Zenasni., 2013 « Adsorptive removal of anionic dye from aqueous solutions by algerian kaolin: characteristics, isotherm, kinetic and thermodynamic studies », *J. Mater. Environ. Sci*, **4(3)**, 482 – 491.

Meunier, A., 2002 « Argiles », Edition scientifique GB. 458p

Meunier, A., 2003 « Argiles », Contemporary Publishing International (Paris), 433 p.

Michaels, A.S., 1952 « Simplified method of interpreting kinetic data in fixed bed ion exchange », *Ind.Eng. Chem,* **44(8)**, 1922-1930.

Millot, G., 1964 « Géologie des argiles », *EditionMasson*, Paris.

Miqueleiz, L., Ramirez, F., Seco, A., Nidzam, R.M., Kinuthia, J.M., Abu Tair, A and Garcia, R. 2012 « The use of stabilised spanish clay soil for sustainable construction materials », *Eng. Geol,* **(133-134)**, 9-15.

Misael Silas, N.T., Lebogang, L., Segametsi, C and Wilfred, D., 2018 « Investigation of methyl orange adsorption from water using acid activated makoro clay », *Am. J. Mater. Sci*, **8(4)**, 73-78.

Mittal, A., Malviya, A., Kaur, D., Mittal, J and Kurup, L., 2007 « Studies on adsorption kinetics and isotherm for the removal and recovery of methyl orange from wastewaters using waste materials », *J. Hazard. Mater*, **148**, 229-240.

Mohammed, B.A., 2014 « Removal of some organic dyes from aqueous solution by peanut husk », *Int. J. Adv. Res. Chem. Sci*, **1(1)**, 48-59.

Moradi, O., 2016 « Applicability comparison of different models for ammonium ion adsorption by multi-walled carbon nanotube », *Arabian. J. Chem*, **9**, 1170-1176.

Morel, R., 1988 « Les Sols cultivés », *Ed.* Lavoisier, 373p.

Morel. R., 1989 « Les sols cultivés », *Lavoisier*, Tec. et Doc., Paris.

Murray, H. H., 2000 « Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview », *Appl. Clay. Sci*, **17**, 207-221.

Myriam, D. 2020 « Argiles dans le Génie Civil : pathologies et propriétés remarquables », *Thèse de Doctorat,* Université de Paris-Est-France, 204 p.

Nandi, B.K., Goswami, A and Purkait, M.K., 2009b « Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin », *J. Hazard. Mater*, **161 (1)**, 387–395.

Neimark, A. V and Ravikovitch, P. I., 1998 « Calibration of adsorption theories », Proc. FOA6 », 159–164.

Ogacho, A. A., Aduda, B. O and Nyongesa, F. W., 2006 « Thermal shock behaviour of a kaolinite refractory prepared using a natural organic binder », *J. Mater. Sci*, **41**, 8276-8283.

Ozacar, M et Ayhan, I.S., 2005 « Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pin sawdust », *Bioresour. Technol*, **96**, 791-795.

Pagga, U and Taeger, K., 1994 « Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge », *Chem. Water. Res*, **28(5)**, 1051-1057.

Parimal, S., Prasad, M., and Bhaskar, U., 2010 « Prediction of equilibrium sorption isotherm: comparison of linear and non-linear methods », *Ind. Eng. Chem. Res.*,**49**, 2882-2888.

Pask, J.A et Tomsia, A.P., 1991 « Formation of mullite from sol-gel mixture and kaolinite », *J. Am. Ceram. Soc*, **74,** 67-73.

Petrova, P and Stoychev, P.A., 2003 « Ultrafiltration purification of waters contaminated with bifunctional reactive dyes », *Desalination,* **153(1)**, 247-252.

Phan, K.D., 1974 « Minéralogie des argiles et des phyllosilicates », Cahier Ecole Nationale Supérieure des mines de Paris, 105 p.

Pialy, P., 2009 « Etude de quelques matériaux argileux du site de Lembo (Cameroun) : Minéralogie, comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité », *Thèse Doctorat*, Université de Limoges – France, 142p.

Pluart, L.L., 2002 « Nanocomposites epoxyde/amine/montmorillonite : rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux », *Thèse de Doctorat,* Institut National des Sciences Appliquées de Lyon-France. 431p

Ptáček, P., Kubátová, D., Havlica, J., Brandštetr, J., Šoukal, F and Opravil, T., 2010 « Isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite: the thermogravimetric study », *Thermochim. Acta*, **501**, 24-29.

Qlihaa, A., Dhimni, S., Melrhaka, F., Hajjaji, A., Srhiri, A. 2016 « Caractérisation physico-chimique d'une argile marocaine », *J. Mater. Environ. Sci*, **7(5)**, 1741-1750.

Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R and Ahmad, A., 2010 « Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review », *J. Hazard. Mater*, **177 (1-3)**, 70-80.

Ravi, K., Deebika, B and Balu, K., 2005 « Decolourization of aqueous dye solutions by a novel adsorbent: application of statistical designs and surface plots for the optimization and regression analysis », *J. Hazard. Mater*, **B122**, 75–83.

Rehman, M. Z. U., Aslam, Z., Shawabkeh, R.A., Hussein, I.A., Mahmood, N., 2020 « Concurrent adsorption of cationic and anionic dyes from environmental water on amine fonctionalized carbon », *Water. Sci. Technol*, **81 (3)**, 466-478.

Reid, R.C., Prausnitz, J.M and Pauling, B.E., 1987 « The properties of gases and liquids », 4th Edition, McGraw Hill, New York.

Robert, D., Parra, S., Pulgarin, C., Krzton, A and Weber, J.V., 2000 « Chemisorption of phenols and acids on TiO_2 surface », *Appl. Surf. Sci,***167**, 51-58.

Rodriguez-Reinoso, F and Linares-Solano, A., 1989 « Chemistry and physics of carbon : a series of advances (P.A Thrower, Ed), Marcel Dekker, Inc., New York.

Roulia, M and Vassilisdis, A.A., 2005 « Interactions between C.I Basic Blue 41 and aluminosilicate sorbents », *J. Colloid. Interface. Sci*, **291**, 37-44.

Roulia, M and Vassilisdis, A.A., 2008 « Sorption characterization of a cationic dye retained by clays and perlite », *Microporous. Mesoporous. Mater*, **116**, 732-740.

Saad, S.A., Isa, K.M and Bahari, R., 2010 « Chemically modified sugarcane bagasse as a potentially low-cost biosorbent for dye removal », *Desalination*, **264**, 123-128.

Sadeghi, M and Husseni, H.M., 2013 « Green synthesis of calcium oxide nanoparticles in linum usitatissimum extract and investigation of their photocatalytic and cytotoxicity effects », *J. Appl. Chem. Res*, **3(7)**, 362-370.

Saikia, N. J., Bharali, D. J., Sengupta, P., Bordoloi, D., Goswamee, R. L., Saikia, P.C., Borthakur, P.C., 2003 « Characterization, benificiation and utilization of a kaolinite clay from Assam, India », *Appl. Clay. Sci*, **24**, 93-103.

Sanghi, R., Bhattachanya, B., Dixit, A and Singh, V., 2006 « Ipomoea dasysperma seed gum: an effective natural coagulant for the decolorization of textile dye solutions », *J. Environ. Manage*, **81(1)**, 36-41.

Sarwa, P., Vijayakumar, R and Verma, K.S., 2014 « Adsorption of Acid Red 66 dye from aqueous solution by green microalgae acutodesmus obliquus strain PSV2 isolated from an industrial polluted site », *Open Access Library Journal*, **1**, e712. http// dx.doi.org/ 10.4236/oalib.1100712.

Sen, D., 2005 « Reference book on chemical engineering », New Age International, (P) Ltd, Publishers, New Delhi.

Servat. E, UMR HSM., 2012 « Ressources en eau, préservation et gestion », 72p.

Shen, D., Fan, J., Zhou, W., Gao, B., Yue, Q and Kang, Q., 2009 « Adsorption kinetics and isotherm of anionic dyes onto organo-bentonite from single and multisolute systems », *J. Hazard. Mater*, **172**, 99-107.

Shiqing, G., Xiaonan, K., LAN, W., Lichfouse, E and Wang, C., « Clay mineral adsorbents for heavy metal removal from wastewater: a review », *Environ. Chem. Lett*, **17**, 629-654.

Shu, X.Z., Liu, Y., Palumbo, F.S., Luo, Y and Prestwich, G.D., 2004 « In situ crosslinkable hyaluronan hydrogels for tissue engineering », *Biomater*, **25(7-8)**, 1339-1348.

Silva, M.M.F., Oliveira, M.M., Avelino, M.C., Fonseca, M.G., Almeida, R.K.S and Filho, E.C. S., 2012 « Adsorption of an industrial anionic dye by modified-ksf-montmorillonite: evaluation of the kinetic, thermodynamic and equilibrium data », *Chem. Eng. J*, **203**, 259–268.

Singh, N.B., 2022 « Clays and clay minerals in the construction industry », *Miner*, **12**, 301. https: //doi.org/ 10.3390/ min 12030301.

Slokar, Y.M and Le Marechal, A.M., 1998 « Methods of decoloration of textile wastewaters », *Dyes and Pigments*, **37(4)**, 335-356.

Sposito, G., 1984 « The surface chemistry of soils », *Oxford University Press*, New York.

Srivastava, V.C., Mall, I.D and Mishra., 2006 « Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA », J. *Hazard. Mater*, **134**, 257-267.

Tabak, A., Eren, E., Afsin, B and Caglar, B., 2009 « Determination of adsorptive properties of a turkish sepiolite for removal reactive blue 15 anionic dye from aqueous solutions », *J. Hazard. Mater*, **161**, 1087-1094.

Tamayo, A., Kyziol-Komosinska, J., Sánchez, M.J., Callejas, P., Rubio, J. and Barba, M.F., 2012 « Characterization and properties of treated smectites », *J. European Ceramic. Soc*, **32**, 2831–2841.

Tan, B.H., Teng, T.T and Omar, A.K.M., 2000 « Removal of dyes and industrial dye wastes by magnesium chloride », *Water. Res*, **34**, 597- 601.

Tchobanoglous, G., Burton, F and Stensel, H.D., 2003 « Wastewater engineering, treatment and reuse matcalf eddy », McGraw-Hill, Forth Edition.

Timofeeva, Z. G., Stepanova, E. V., Ocheretnyuk, F. F., Sych, L. G and Sherstobitov, M. A., 2002 « Refractory clays of the southern berlinskoe deposit studied for technological application », *Refract. Ind. Ceram*, **43(1-2),** 26-28.

Tragneg, U.K and Suiclan, M.T., 1989 « Evaluation of surface and film diffusion coefficients for carbon adsorption », *Water. Res*, **23**, 267-273.

Tsuda, S., Matsusaka, N and Madarame, H., 2000 « The comet assay in eight mouse organs: results with 24 azo compounds », *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, **465(1-2)**, 11-26.

Un b Greenwood, NN and Earnshaw, A., 1997 « Chimie des éléments », (2e éd.), Oxford: Butterworth-Heinemann. ISBN 0-7506-3365-4.

Van der Bruggen, B., Vandecasteele, C., Van Gestel, T., Doyen, W and Leysen, R., 2004 « A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production », *Environ. Progress,* **22 (1)**, 46-56.

Velde, B., 1995 « Composition and mineralogy of clay minerals, in Velde, B., *Ed.*, Origin and mineralogy of clays », New York, Springer-Verlag, 8-42.

Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C.W.K and Saint, C., 2009 « Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of congo red adsorption by clay materials », *Chem. Eng. J*, **148**, 354–364.

Vimonses, V., Jin, B., Chow, C.W.K and Saint, C., 2009 « Enhancing removal efficiency of anionic dye by combination and calcination of clay materials and calcium hydroxide », *J. Hazard. Mater*, **171**, 941–947.

Vimonses, V., Jin, B., Christopher, W. K. C., 2010 « Insight into removal kinetics and mechanisms of anionic dye by calcination clay materials and lime », *J. Hazard. Mater*, **177**, 420-427.

Wang, X., Huanga, J., Hu, H., Wang, J and Qin Y., 2007 « Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni (II) ions from aqueous solution by Na-mordenite », *J. Hazard. Mater.*, **142(1),** 468-476.

Weaver, C.E., 1989 « Clays, muds and shales. Developments in sedimentology », *Elsevier*, Amsterdam, 819p.

Weber, E.J and Wolfe, N.L., 1987 « kinetic studies of the reduction of aromatic azo compounds in anaerobic sediment/ water systems », *Environ. Toxicol. Chem*, **(6-12)**, 911-919.

Weber, W.J and Morris, J.C., 1963 « Kinetics of adsorption on carbon from solution », *J. Sanit. Eng. Div*, **89**, 31-60.

White., 1999 « Principles and pratice of soil science. The soil as a natural resource », Blackwell.

Wolters, F., Emmerick, K., 2007 « Thermal reactions of smectites-relation of dehydroxylation temperature to octaedral structure », *Themochim. Acta*, **462**, 80-88.

Yanfang, F., Dionysios, D., Dionysiou. Yonghong, W., Hui, Z., Lihong, X., Shiying, H and Linzhang, Y., 2013« Adsorption of dyestuff from aqueous solutions through oxalic acid-modified swede rape straw: adsorption process and disposal methodology of depleted bioadsorbents », *Bioresour. Technol*, **138**, 191-197.

Yang, C.L and McGarrahan, J., 2005 « Electrochemical coagulation for textile effluent decolorization », *J. Hazard. Mater*, **127**, 40-47.

Yang, Y.Q., Han, S.Y., Fan, Q.Q and Uqbolue, S.C., 2005 « Nanoclay and modified nanoclay as sorbents for anionic, cationic and non-ionic dyes », *Textile. Res. J*, **75**, 622-627.

Yike, L., Binglu, Z., Wei, X., Runping, H., Yankiang, L., 2013 « Kinetic study of methyl orange adsorption from solution by IOCZ », *Adv. Mater. Res*, **684**, 194-197.

Zachara, J. M., Schmidt, R. L., Cowan, C. E and Ainsworth, C. C., 1994 « Chromate adsorption by kaolinite », *Clays. Clay. Miner*, **36**, 317-326.

Zhang, X., Hong, H., Li, Z., Guan, J and Schulz, L., 2009 « Removal of azobenzene from water by kaolinite » *J. Hazard. Mater*, **170**, 1064-1069.

Zhang, X., Li, A.M., Jiang, Z.M and Zhang, Q.X., 2006a « Adsorption of dyes and phenol from water on resin adsorbants: effect of adsorbate size and pore size distribution », *J. Hazard. Mater*, **B137**, 1115-1122.

Zhang, X., Wang, H., He, L., Lu, K., Sarmah, A and Li, J., 2013 « Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants », *Environ. Sci. Pollut. Res*, **20 (12**), 8472-8483.

Zhou, Y., Yin, X.J., Lin, H and Chen, Z.L., 2011 « Synthesis, characterization and potential application of organobentonite in removing 2,4-DCP from industrial wastewater », *Chem. Eng. J*, **166**, 176–183.

Zollinger, H., 1987 « Color chemistry, syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments », 1st Edition, Weinheim, New York.

ANNEXES

Annexe A : Méthode de régression

Elle a été appliquée aux résultats expérimentaux pour trouver le coefficient directeur ou la pente **a** et l'ordonnée à l'origine **b** de la droite d'équation y = ax + b. On utilise la méthode des moindres carrées.

Pour n observations d'un couple (x, y), nous avons :

Pour une approximation par une droite d'équation y = a + bx, on a :

$Sxx = \sum X_i^2 - (\sum X_i)^2/n$

$Sxy = \sum XY - (\sum XY)/n$

$Syy = \sum Y_i^2 - \left(\sum Y_i\right)^2/n$

où n représente le nombre d'essais.

Avec $b = \frac{S_{xy}}{S_{xx}}$, $a = Y_{moy} - bx_{moy,\ r} = \frac{S_{xy}}{\sqrt{S_{xx}S_{yy}}}$

$\sum X_i$, $\sum X_i^2$, $\sum Y_i$ $\sum Y_i^2$, $\sum X_iY_i$, X_{moy} , Y_{moy} sont calculés à partir des résultats expérimentaux.

X : Moyenne des abscisses

Y : Moyenne des ordonnées

r : Coefficient de corrélation linéaire.

Annexe B : Courbe d'étalonnage et tableau de quelques paramètres cinétiques

B.1. Tableau des valeurs d'absorbance et différents Co

A la suite d'un balayage minutieux, la longueur d'onde maximale obtenue était de λ_{max} = 465 nm. Les différentes valeurs sont consignées dans le tableau ci-dessous :

Co (mg/L)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A	0,086	0,165	0,246	0,343	0,434	0,539	0,642	0,72	0,821	0,942

B.2. Valeurs de quelques paramètres cinétiques

B.2.1. Tableau des valeurs relatives à l'influence du pH

pH	q_e (mg/g)			
	Kao	**Na-MMT**	**F13**	**F23**
2	0,4995	0,6789	2,1964	1,1389
3	0,4727	0,5403	2,896	1,4378
4	0,4435	0,3975	3,1158	1,6652
5	0,2778	0,3292	5,1579	1,8053
6	0,2645	0,209	5,6384	2,0321
8	0,1553	0,1744	7,5712	3,7549
10	0,0847	0,1527	7,989	5,0654
12	0,0282	0,0631	9,5985	7,1282

B.2.2. Tableau des valeurs relatives à l'influence du temps de contact

B.2.3. Tableau des valeurs relatives à l'influence de la concentration de l'adsorbat

temps (min)	q_e (mg/g)			
	Kao	**Na-MMT**	**F13**	**F23**
0	0	0	0	0
3	0,3502	0,801	2,8085	1,3347
5	0,43	0,73	2,9726	1,3263
10	0,4052	0,796	3,1158	1,3663
15	0,3805	0,785	3,0863	1,4105
20	0,3968	0,707	3,1494	1,4294
25	0,3728	0,751	3,1515	1,4378
30	0,3694	0,754	3,2	1,4421
40	0,3582	0,775	3,1873	1,4505
Co (mg/L)	q_e (mg/g)			
	Kao	**Na-MMT**	**F13**	**F23**
4	0,0922	0,5747	0,5558	0,4568
6	0,12057	0,9473	0,8442	0,7094
8	0,143	1,2126	1,181	0,96
10	0,2038	1,358	1,4231	1,2652
12	0,2604	1,7705	1,7052	1,5452

B.2.4. Tableau des valeurs relatives à l'influence du rapport solide-liquide (R)

R (g/L)	q_e (mg/g)			
	Kao	**Na-MMT**	**F13**	**F23**
5	0,576	0,7946	5,1579	2,0589
10	0,4928	0,6462	3,1494	1,4378
20	0,3671	0,6357	2,1964	0,9978
30	0,2595	0,5421	1,7305	0,8021

40	0,2285	0,5157	1,4122	0,6635

B.2.5. Tableau des valeurs relatives à l'influence de la température

T (°C)	q_e (mg/g)			
	Kao	**Na-MMT**	**F13**	**F23**
25	0,3815	0,792	3,1158	1,4105
40	0,3431	1,5473	1,0821	1,2484
50	0,2989	1,57	1,04	1,2315
60	0,0715	1,9468	0,5052	0,941

B.2.6. Tableau d'évolution du pH au cours du temps d'une suspension d'argile de 10 g.L^{-1} à 25°C

temps (min)		5	20	40	60	80
pH pour 10 g.L^{-1}	**Kao**	7,8	7,5	7,2	6,9	6,9
	Na-MMT	8,9	8,6	8,2	8,1	8,1
	F13	10,2	10,0	9,3	9,0	9,0
	F23	10,1	9,6	8,9	8,5	8,5

B.2.7. Tableau d'évolution du pH en fonction du rapport suspension d'argile/ eau distillée à 25°C

Rapport S/L (g.L^{-1})		0	2,5	5,0	7,5	10,0
pH	**Kao**	6,5	6,8	7,2	7,5	7,8
	Na-MMT	6,5	7,1	7,8	8,4	8,9
	F13	6,5	7,3	8,6	9,5	10,2
	F23	6,5	7,2	8,1	8,9	10,1

<u>Annexe C</u> : **Isothermes d'adsorption et modèles cinétiques**

C-0. Isotherme d'adsorption : Variation de q_e en fonction de Ce pour l'adsorption d'AO52 par les matériaux argileux

Kao					
Co (mg/L)	4	6	8	10	12
q_e (mg/g)	0,0922	0,1205	0,1483	0,2038	0,2605
Ce (mg/L)	2,6000	3,8100	5,7866	6,95	7,8961
Na-MMT					

Co (mg/L)	4	6	8	10	12
q_e (mg/g)	0,297	0,420	0,590	0,648	0,849
Ce (mg/L)	1,1263	2,0315	2,5789	2,921	3,2631
F13					
Co (mg/L)	4	6	8	10	12
q_e (mg/g)	0,5558	0,8442	1,1810	1,4231	1,7052
Ce (mg/L)	1,2210	1,7789	2,0947	2,8842	3,4736
F23					
Co (mg/L)	4	6	8	10	12
(mg/g)	0,4568	0,7094	0,9600	1,2652	1,5452
(mg/L)	1,7157	2,4526	3,2000	3,6736	4,2736

C-1. Modèles mathématiques d'isothermes

C-1-1. Modèle de Langmuir : Paramètres de la transformée linéaire de Langmuir pour l'adsorption d'AO52 par les différents matériaux argileux

Kao					
(L/mg)	0,3846	0,2624	0,1728	0,1438	0,1266
(g/mg)	10,84	8,2987	6,743	4,9067	3,8387
Na-MMT					
(L/mg)	0,8878	0,4922	0,3877	0,3423	0,3064
(g/mg)	3,367	2,3809	1,6949	1,5432	1,1778
F13					
(L/mg)	0,819	0,5621	0,4773	0,3467	0,2878
(g/mg)	1,7992	1,1845	0,8467	0,7026	0,5864
F23					
(L/mg)	0,5828	0,4077	0,3125	0,2722	0,2339
(g/mg)	2,1891	1,4096	1,0416	0,7903	0,6471

C-1-2. Modèle de Freundlich : Paramètres de la transformée linéaire de Freundlich pour l'adsorption d'AO52 par les différents matériaux argileux

Kao					
ln (q_e)	- 2,3837	- 2,1161	-1,9085	-1,5906	-1,3451
ln (Ce)	0,9555	1,3376	1,7555	1,9387	2,0663
Na-MMT					
ln (q_e)	-1,214	-0,8675	-0,5276	-0,4338	-0,1636
ln (Ce)	0,1189	0,7087	0,9473	1,0719	1,1826
F13					
ln (q_e)	-0,5873	-0,1693	0,1663	0,3528	0,5336
ln (Ce)	0,1996	0,5759	0,7394	1,0592	1,2451
F23					
ln (q_e)	-0,7835	-0,3433	-0,0408	0,2352	0,4351
ln (Ce)	0,5398	0,8971	1,1631	1,3011	1,4524

C-1-3. Modèle de Dubinin Raduskevich (D.R) : Paramètres de la transformée linéaire de Dubinin Raduskevich pour l'adsorption d'AO52 par les différents matériaux argileux

Kao		Na-MMT		F13		F23	
ε^2	$\ln q_e$	ε^2	$\ln q_e$	ε^2	$\ln q_e$	ε^2	$\ln q_e$
6,5	-2,3837	24,78	-1,214	21,9	-0,5873	12,94	-0,7835
3,33	-2,1161	9,83	-0,8675	12,2	-0,1693	7,177	-0,3433
1,559	-1,9085	6,58	-0,5276	9,346	0,1663	4,539	-0,0408
1,108	-1,5906	5,32	-0,4338	5,438	0,3528	3,557	0,2352
0,872	-1,3451	4,38	-0,1636	3,927	0,5336	2,71	0,4351

C-1-4. Modèle de Tempkin : Paramètres de la transformée linéaire de Tempkin pour l'adsorption d'AO52 par les différents matériaux argileux

Kao		Na-MMT		F13		F23	
ln Ce	q_e	ln Ce	q_e	ln Ce	q_e	ln Ce	q_e
0,9555	0,0922	0,1189	0,297	0,1996	0,5558	0,5398	0,4568
1,3376	0,1205	0,7087	0,42	0,5759	0,8442	0,8971	0,7094
1,7555	0,1483	0,9473	0,59	0,7394	1,181	1,1631	0,96
1,9387	0,2038	1,0719	0,648	1,0592	1,4231	1,3011	1,2652
2,0663	0,2605	1,1826	0,849	1,2451	1,7052	1,4524	1,5452

C-1-5. Isotherme de Harkins-Jura : Paramètres de la transformée linéaire de Harkins-Jura pour l'adsorption d'AO52 par les différents matériaux argileux

Kao		Na-MMT		F13		F23	
log Ce	$\frac{1}{q_e^2}$	log Ce	$\frac{1}{q_e^2}$	log Ce	$\frac{1}{q_e^2}$	log Ce	$\frac{1}{q_e^2}$
0,41497	117,6354	0,051654	11,3367	0,0867156	3,23715	0,23444	4,792342
0,58092	68,8693	0,3078168	5,66893	0,2501515	1,4031668	0,3896267	1,98709
0,76242	45,4692	0,4114345	2,872737	0,3211218	0,716968	0,5051499	1,0850694
0,84198	24,0764	0,4655315	2,381496	0,460025	0,493775	0,56509	0,6247145
0,89741	14,73616	0,51363	1,387345	0,5407798	0,3439136	0,6307938	0,41882307

C-1-6. Isotherme de Hasley : Paramètres de la transformée linéaire de Hasley pour l'adsorption d'AO52 par les différents matériaux argileux

Kao		Na-MMT		F13		F23	
ln (q_e)	**ln (Ce)**	**ln (q_e)**	**ln (Ce)**	**ln (q_e)**	**ln (Ce)**	**ln (q_e)**	**ln (Ce)**
-2,3837	0,9555	-1,214	0,1189	21,9	0,1996	-0,7835	0,5398
-2,1161	1,3376	-0,8675	0,7087	12,2	0,5759	-0,3433	0,8971
-1,9085	1,7555	-0,5276	0,9473	9,346	0,7394	-0,0408	1,1631
-1,5906	1,9387	-0,4338	1,0719	5,438	1,0592	0,2352	1,3011
-1,3451	2,0663	-0,1636	1,1826	3,927	1,2451	0,4351	1,4524

C-2. Modèles Cinétiques

C-2-1. Modèle pseudo premier ordre

temps (min)	**log ($q_e - q_t$)**			
	Kao	**Na-MMT**	**F13**	**F23**
3	-1,51855	/	-0,51243744	-1,12033079
5	/	-1,18045	-0,84405698	-1,0746879
10	/	/	/	-1,35457773
15	/	-1,958607	-1,53017798	/
20	/	-1,050609	/	/
25	-2,1135	-1,346787	/	/
30	-1,95467	-1,3767507	/	/
40	-1,651695	-1,6777807	/	/

C-2-2. Modèle pseudo-second ordre

temps (min)	**$\frac{1}{q_t}$ (min.g.mg^{-1})**			
	Kao	**Na-MMT**	**F13**	**F23**
3	6,3357	3,7359	1,0681	2,2476
5	14,2369	6,8493	1,682	3,7698
10	23,2018	12,5628	3,2094	7,319
15	39,3184	19,1082	4,8601	10,6345
20	51,0464	28,2885	6,3504	13,9918
25	65,3082	33,2889	7,9327	17,3876
30	80,2568	37,8787	9,375	20,8029
40	107,7005	53,0503	12,5498	27,497
50	135,1716	64,5161	15,6976	34,4708

C-2-3. Modèle d'Elovich

ln (t)	q_t (mg.g^{-1})			
	Kao	**Na-MMT**	**F13**	**F23**
1,0986	0,3502	0,801	2,8085	1,3347
1,6094	0,43	0,73	2,9726	1,3263
2,3025	0,4052	0,796	3,1158	1,3663
2,7081	0,3805	0,785	3,0863	1,4105
2,9957	0,3968	0,707	3,1494	1,4294
3,2188	0,3728	0,751	3,1515	1,4378
3,4012	0,3694	0,754	3,2	1,4421
3, 6888	0,3582	0,775	3,1873	1,4505

C-2-4. Modèle Intra-particulaire

$t^{1/2}$	q_t (mg/g)			
	Kao	**Na-MMT**	**F13**	**F23**
0	0	0	0	0
1,7320	0,3502	0,801	2,8085	1,3347
2,2361	0,43	0,73	2,9726	1,3263
3,1623	0,4052	0,796	3,1158	1,3663
3,8730	0,3805	0,785	3,0863	1,4105
4,4721	0,3968	0,707	3,1494	1,4294
5,000	0,3728	0,751	3,1515	1,4378
5,4772	0,3694	0,754	3,2	1,4421
6,3246	0,3582	0,775	3,1873	1,4505

<u>Annexe D</u> : **Tableaux récapitulatifs des analyses thermiques des échantillons Kao, Na-MMT, F13 et F23**

Tableau 1 : Analyses thermiques de Kao

Nature du pic	Température (°C)	Perte de masse (%)	Observations	Référence bibliographique
Endothermique	59	4,90	Perte de l'eau hygroscopique ou eau physisorbée	
Endothermique	485	5,02	Déshydroxylation de la kaoilinte et formation de la métakaolinite (**équation 66**)	**(Konan et *al.*, 2006)** **(Ptáček et *al.*, 2010)**
Exothermique	792		Réorganisation structurale de la métakaolinite	**(Pask et Tomsia., 1991)**

Tableau 2 : Analyses thermiques de Na-MMT

Nature du pic	Température (°C)	Perte de masse (%)	Observations	Référence bibliographique
Endothermique	53	3,58	Perte de l'eau hygroscopique ou eau physisorbée	
Exothermique	325	0,29	Combustion de la matière organique	**(Laibi et *al.*, 2017)**
Endothermique	483	1,56	déshydroxylation des feuillets (**équation 67**)	**(Wolters and Emmerick., 2007)**

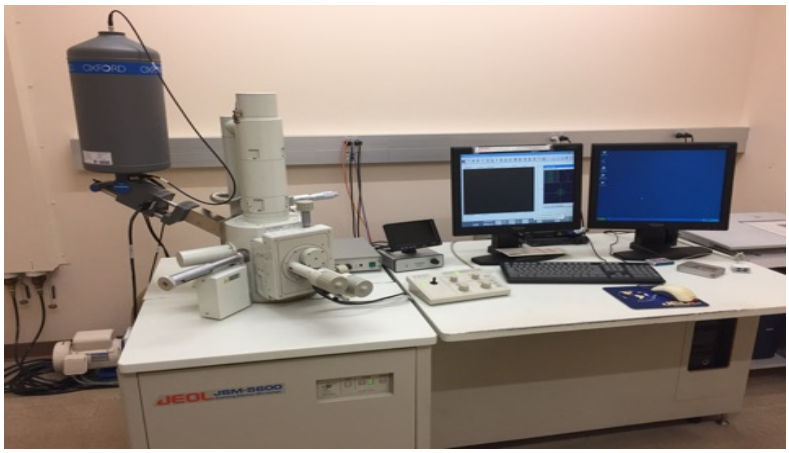
Tableau 3 : Analyses thermiques de F13

Nature du pic	Température (°C)	Perte de masse (%)	Observations	Référence bibliographique
Endothermique	65	4,90	Perte de l'eau hygroscopique ou eau physisorbée	
Endothermique	267	/	Combustion de la matière organique	**(Laibi et *al.*, 2017)**
Endothermique	503	6,36	déshydroxylation de la kaolinite et de la chaux hydratée	**(Konan et *al.*, 2006) (Ptáček et *al.*, 2010)**
Exothermique	794	/	Réorganisation structurale de la métakaolinite	**(Pask et Tomsia., 1991)**

Tableau 4 : Analyses thermiques de F23

Nature du pic	Température (°C)	Perte de masse (%)	Observations	Référence bibliographique
Endothermique	65	4,54	Perte de l'eau hygroscopique ou eau physisorbée	
Endothermique	273	2,24	Combustion de la matière organique	**(Laibi et *al.*, 2017)**
Endothermique	501	4,60	déshydroxylation de la kaolinite et de la chaux hydratée	**(Konan et *al.*, 2006) (Ptáček et *al.*, 2010)**
Exothermique	795	/	Réorganisation structurale de la métakaolinite	**(Pask et Tomsia., 1991)**

Annexe E : Quelques appareils utilisés au cours de ce travail



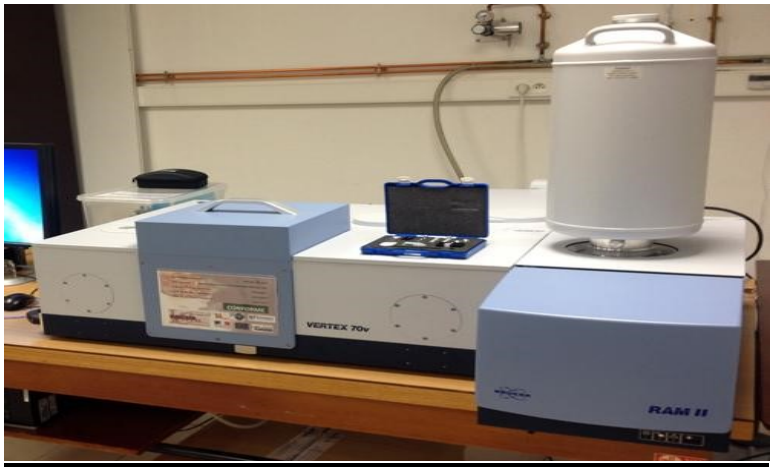
E_1 : Appareil MEB couplé EDX de marque JEOL JBM- 5600

E_2 : Balance électronique de marque Golden-Mettler USA

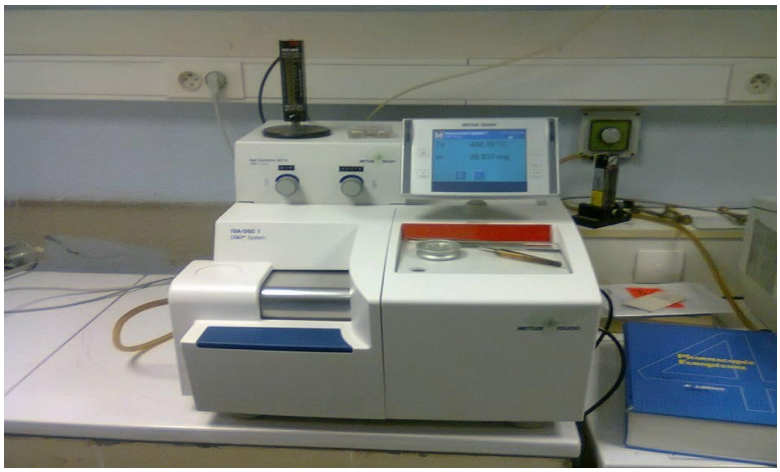
E_3 : Agitateur magnétique multiposte TT120

E_4 : Étuve du laboratoire de Chimie physique et Théorique

E_5 : Four (Naberther D-2804 Lilienthal/Bremen) du laboratoire de Chimie des macromolécules



E_6 : Spectrophotomètre infrarouge IR de marque vertex 70v



E_7 : Analyseur thermogravimétrique modèle Mettler Toledo

E_8 : Spectrophotomètre UV-Visible de type S-23A modèle Techmel- Techmel USA

PUBLICATION

Journal of Materials Science and Chemical Engineering, 2023, 11, 48-74
https://www.scirp.org/journal/msce
ISSN Online: 2327-6053
ISSN Print: 2327-6045

CI Acid Orange 52 Dye Removal Using Natural and Formulated Clay-Lime Materials: Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies

Fumba Gaston[1], Essomba Jean Serge[1,2], Ankoro Naphtali Odogu[3], Kouotou Daouda[1], Bélibi Bélibi Placide Désiré[1], Ndi Julius Nsami[1*], Ketcha Mbadcam Joseph[1]

[1]Laboratory of Applied Physical and Analytical Chemistry, Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, University of Yaoundé I, Yaoundé ,Cameroon
[2]Inorganic and Physical Chemistry Lab, CSIR-Central Leather Research Institute, Chennai, India
[3]Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Buea, Buea, Cameroon
Email: *bigpielo2002@yahoo.com

How to cite this paper: Gaston, F., Serge, E.J., Odogu, A.N., Daouda, K., Désiré, B.B.P., Nsami, N.J. and Joseph, K.M. (2023) CI Acid Orange 52 Dye Removal Using Natural and Formulated Clay-Lime Materials: Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, **11**, 48-74.
https://doi.org/10.4236/msce.2023.1111005

Received: September 13, 2023
Accepted: November 27, 2023
Published: November 30, 2023

Copyright © 2023 by author(s) and Scientific Research Publishing Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).
http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Open Access

Abstract

The main objective of the study is to improve the removal efficiency of Ourlago-kaolin (Kao), sodium montmorillonite (Na-MMT), and two formulated clay-lime (F13 and F23) towards CI Acid Orange 52 dye (AO52). F13 and F23 were obtained by chemical stabilization through thermal treatment at 300°C. Fourier Transform Infrared spectra showed different surface functional groups on the clay materials, X-ray diffraction patterns revealed the raw materials contain many crystalline phases, scanning electron microscopy micrographs showed the variation of the layered structures of different clay materials, energy dispersive X-Ray analysis micrographs revealed compositional information and thermogravimetric-differential scanning calorimetry curves indicated the higher weight loss of 11.26% and 11.38% were observed for F13 and F23 respectively. BET surface area analyzed gave 133.0071 $m^2 \cdot g^{-1}$ for F13 and 132.34803 $m^2 \cdot g^{-1}$ for F23. The optimum pH value was 2.0 for Kao and Na-MMT. The adsorption experiments indicated that F13 and F23 have the maximum uptake abilities of 7.8740 and 3.1645 $mg \cdot g^{-1}$, respectively, compared to Kao (0.8761 $mg \cdot g^{-1}$) and Na-MMT (2.6178 $mg \cdot g^{-1}$). The pseudo-second-order model well described the adsorption kinetic model of AO52 dye onto the overall samples; Langmuir and Freundlich's isotherms appropriately described the uptake mechanism. The positive values of ΔG° and negative value ΔH° indicated that the adsorption process was spontaneous and endothermic for Na-MMT, and non-spontaneous and exothermic for Kao, F13, and F23 because of their positive values of ΔG° and negative value of ΔH°. The modified clays have higher adsorption capacities and better life cycles com-

pared hence opening new avenues for efficient wastewater treatment.

Keywords

Ourlago-Kaolin, Sodium Montmorillonite, Formulated Clay Lime, Adsorption, Acid Dye, Thermodynamic

1. Introduction

The demographic boom and the advent of industries have created an enormous demand for water, the quality of which must be safeguarded [1]. Several industries like paper, soft goods, skin, and cosmetics employ dyestuff to tint inherent goods and also deplete a great quantity of water. As a consequence, they discharge large quantities of dye-containing wastewater [2]. To date, more than 10^4 dyes are accessible in the wholesale, with an annual production of more than 7×10^5 tons known [3]. Meanwhile, around 10% - 20% of the pigments are rejected during manufacturing operations, which induces the discharge of huge quantities of colored effluents [4]. Color is one of the easily recognizable pollutants in wastewater because even at very low concentrations, less than 1ppm in water, certain dyes are visible and non-desirable [5]. Dyes are organic substances that are dangerous for humans because they have been found to be toxic and carcinogenic agents. Like many other acid dyes, CI Acid Orange 52 induces human health problems such as skin problems and eye irritation. Hence, it is necessary to eliminate colors in water to prevent any contamination.

Several techniques, including physical, chemical, and biological methods have been developed to remove synthetic dyes from aqueous solutions. These comprise the filtration membrane, flocculation, jellification, microbiologic or enzymic dissolution, innovative autolysis, and adsorption [6]. Among the overall colored wastewater treatment techniques that exist, adsorption stands out as a highly competent technology for the removal of pollutants from wastewater due to its simplicity, cost-effectiveness, and efficiency. In addition, it is an eco-friendly technique [7].

Many investigators have used various less expensive alternative adsorbents to bon-activated, orange peels, banana peels, kola nut and coconut shells, fly ash, and clay minerals have been much more quoted during the last decade [6]. Among them, clay minerals are frequently used in environment curing because of their structural and surface properties, such as the fineness of the particles, the degree of plasticity, and the large specific surface area [8] [9]. At a certain degree of purity, natural clays are used to purify water. However, in order to improve their adsorption ability; they are physically or chemically modified to increase their porosity as well as their specific surface area. The activated and modified clay materials are often more efficient in the adsorption process than the native

clay. This present study describes an investigation of differences in removal properties of acid dye in an aqueous solution between four adsorbents namely Ourlago-kaolin (Kao), sodium montmorillonite (Na-MMT) and two formulated clay-lime (F13 and F23). The chemical and thermal properties of adsorbents are also examined in detail.

2. Equipment and Standard Procedure

2.1. Equipment

In order to show the adsorption capacity of the clay materials, an acid dye namely CI Acid Orange 52 (AO52) was chosen as a simple model which is an intensely colored compound used in dyeing and printing textiles. This dye was purchased from FlukaChemika, its heterocyclic aromatic chemical compound, its density is 1.28 g·cm^{-3}, its molecular formula is $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ and its molecular mass of 327.34 g·mol^{-1}. Figure 1 gives the CI Acid Orange 52 dye structure.

Adsorbents Preparation

1) Purification of the natural clay materials

The natural clays used here were collected from Cameroon. The particle size less than 2 μm was obtained by purification of the raw clays. These raw samples were distributed in a graded sedimentation device and a few quantities of a dispersing agent namely dolaflux were added at a given time t according to the Stockes equation:

$$t = 191.5 \times \frac{x}{d^2} \quad [10]$$

where: t (min) is the required time, d (μm) is a particle diameter and x (cm) is the depth that could be reached by the particle. The cation exchange capacity (CEC) of the raw materials was determined according to ASTM C837-09 standard and was found to be 11.2 meq/100g for Kao and 95.8 meq/100g for Ca-MMT.

2) Preparation of sodium montmorillonite (Na-MMT)

Purified calcium montmorillonite (Ca-MMT) was used as raw material in the preparation of Na-MMT. Ion exchange reaction using Na_2CO_3 was the key reaction according to the following procedure [11]: A suspension of 10 wt.% Ca-MMT in water was prepared and caused to swell with continuous stirring at room temperature. 1 h later, after adding a few quantities of Na_2CO_3, the suspension was agitated for 8 h at 80˚C using a stirring hot plate.

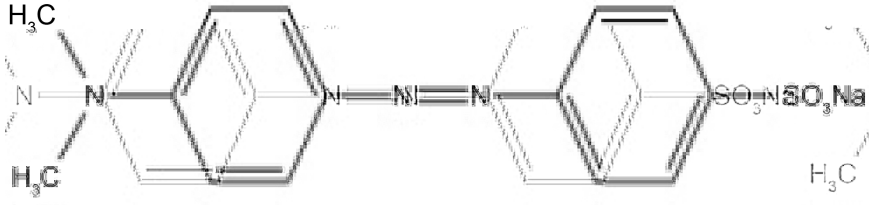


Figure 1. CI Acid Orange 52 dye structure.

3) Preparation of the formulated clay lime

To optimize the removal efficiency of CI Acid Orange 52 onto the two natural clay materials, the physical method was used to prepare the formulated clay lime mixture. Table 1 gives clay mineral components of the mineral mixture calcined at 300˚C for 90 min. The calcium hydroxide was used in this study as the principal source of calcium.

4) Preparation of CI Acid Orange 52 solution

Stock solution of CI Acid Orange 52 (200 $mg{\cdot}L^{-1}$) which is used as synthetic dye effluent called adsorbate for the present study was obtained by adding 0.200 g of acid dye taken within 1L volumetric flask with distilled water.

2.2. Standard Procedure

2.2.1. Material Characterization

Many techniques were used to characterize the different adsorbents. XRD of the raw materials is retrieved on an XG actinism diffractometer applying CuKα emission (λ = 1.5418 Å) through 30,000 V/15mA with a scanning speed of $2^{\circ}{\cdot}min^{-1}$ and the 2θ angle between 5˚ - 80˚. The FT-IR spectra are obtained from a spectrometer brand spectrum 100 (USA) in the central zone of (4000 - 400 cm^{-1}). The TG-DSC spectra are obtained from an apparatus in which the increase in the heating rate is from $1^{\circ}C{\cdot}min^{-1}$ at ambient temperature upper limit of 800˚C in atmospheric air. SEM coupled with EDX was performed on the JOEL JBN-5600 instrument. Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area of raw and modified clay materials was determined by micrometrics ASAP 2020 V3.00 H. Pore size distribution was calculated by the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method.

2.2.2. Batch Adsorption

The adsorption studies in batch mode were carried out using the 250 mL conical flasks (Kimax, USA) as batch reactors. To perform the kinetic study, eight 250 mL conical flasks each containing 0.1 g of adsorbent and 20 mL AO52 dye solution with a concentration of 10 $mg{\cdot}L^{-1}$, were stirred on a multistation shaker set at a speed of 250 rpm at ambient temperature (25˚C ± 2˚C) at different times 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30 and 40 min. Adsorption isotherm studies were performed at AO52 concentrations varying from 4 - 12 mg/L. After the adsorption process, to determine the residual concentration, the filtrate was assayed using UV-visible spectrophotometer (Model-S23A) at the wavelength of the maximum adsorption of 465 nm. The Metrohm brand 744 pH meter was used to measure the pH of

Table 1. Different formulations of the mixtures calcined at 300˚C for 90 min.

Constituent (%)	Calcined formulated clay lime at 300˚C	
	F13	F23
Calcium hydroxide ($Ca(OH)_2$)	65	70
Sodium montmorillonite (Na-MMT)	20	15
Ourlago-kaolin (Kao)	15	15

AO52 dye solution. To study the influence of the pH of the AO52 solution, the solutions of HCl or NaOH (0.1 N) were used to adjust the pH of the initial solution of dye by varying from 2 - 12. The reactors contained 0.1 g sample and 20 mL of 10 mg·L^{-1} AO52 dye that was reacted for a specific time at ambient temperature. The effect of temperature on the adsorption kinetics of AO52 dye was taken into account at variable temperatures 25˚C, 30˚C, 40˚C and 60˚C, 0.5 g of adsorbent was added in 100 mL of 10 mg/L of AO52 dye and brought to stirring for the equilibrium time of each adsorbent. The amount of AO52 dye adsorbed at equilibrium (q_e) and adsorption percentage (%R) of all the clay materials are calculated according to the equations below.

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} \times V \tag{1}$$

$$\%R = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \tag{2}$$

where q_e (mg·g^{-1}) is the equilibrium amount of dye adsorbed, C_o and C_e are the initial and equilibrium AO52 dye concentrations respectively, m (g) is the sample weight, V is the dye solution volume (mL).

2.2.3. Kinetic Study

The kinetic models used to describe the adsorption kinetics of AO52 dye onto clay materials in aqueous solutions are given in Table 2.

2.2.4. Adsorption Isotherms

Langmuir and Freundlich isotherm models were used to describe the adsorption mechanism of AO52 dye as shown in Table 3.

Table 2. Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models.

Kinetic models	Kinetic equation	Parameters	References
Pseudo-first-order	$\frac{dq}{dt} = k_{1,ads}(q_e - q_t)$ $\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{1,ads} \cdot t}{2.303}$	q_e (mg·g^{-1}) $k_{1,ads}$ (min^{-1})	[12]
Pseudo-second-order	$\frac{dq}{dt} = k_{2,ads}(q_e - q_t)^2$ $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{2,ads} q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	$k_{2,ads}$ (g·mg^{-1}·min^{-1}) q_e (mg·g^{-1})	[13]

Table 3. Langmuir and Freundlich isotherm models.

Isotherm models	Isotherm equation	Parameters	References
Langmuir	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max} C_e}$	q_{max} (mg·g^{-1}) K_L (L·mg^{-1})	[14]
Freundlich	$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$	K_f(mg·g^{-1}·min^{-1}) and n	[15]

The essential characteristic (R_L) of the Langmuir isotherm is defined by the following equation [16].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \tag{3}$$

The nature of the adsorption process depends on the R_L values: If $R_L > 1$: unfavorable;

$R_L = 1$: linear; $R_L \in]0;1[$: favourable and $R_L = 0$: irreversible.

2.2.5. Thermodynamic Study

The thermodynamic constants such as Gibbs energy (ΔG°), enthalpy (ΔH°) and entropy (ΔS°) were calculated by using both the thermodynamics and Van't Hoff equations [17].

$$K_d = \frac{C_{ads}}{C_{solution}} \tag{4}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \tag{5}$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \tag{6}$$

In which R is the universal gas constant, T is the temperature in (K), and K_d is the partition measure, C_{ads} is the concentration of the solute adsorbed on the samples in ($mg \cdot g^{-1}$) and $C_{solution}$ is the first measured initial concentration of the solute ($mg \cdot g^{-1}$).

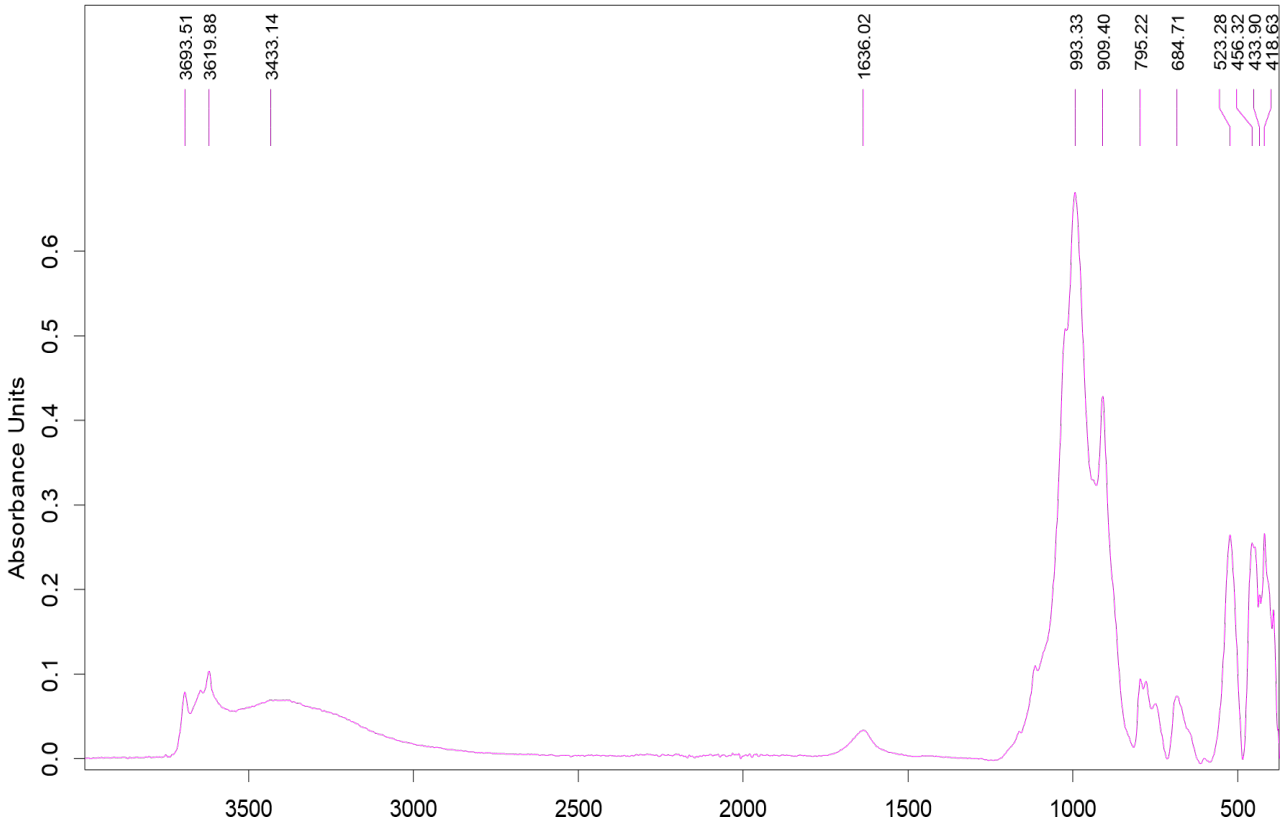
3. Results and Discussion

3.1. Characterization

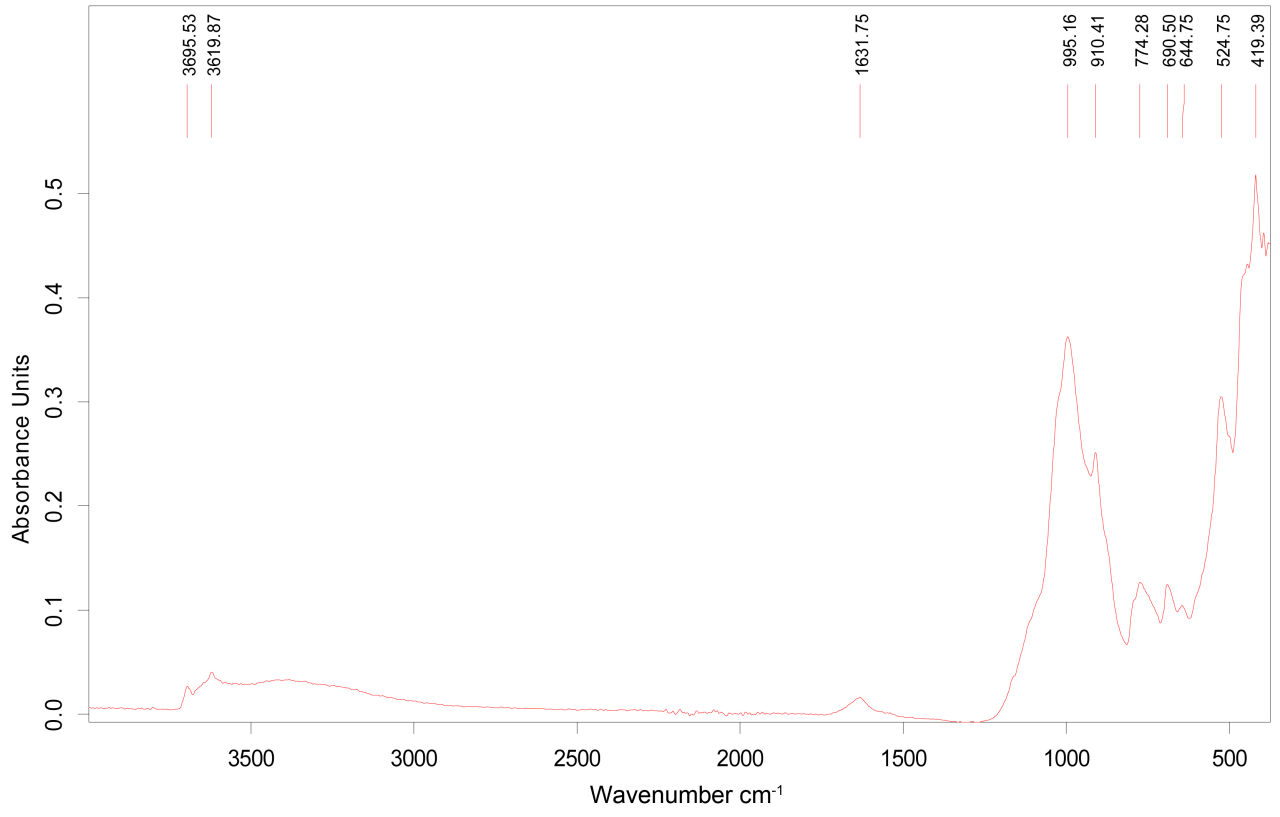
3.1.1. FT-IR Spectroscopy Analysis of Clay Materials

Figure 2 shows the FT-IR spectra of Kao (a), Na-MMT (b), F13 (c) and F23 (d) respectively. **Figure 2(a)** and **Figure 2(b)** were utilized to validate the formation of formulated clay lime mixtures F13 and F23. **Figure 2(a)** indicates that the absorption bands at 3694 and 3619.88 cm^{-1} in the Ourlago-kaolin sample, were attributed to the intermediate layer hydroxyl (O-H) assemblage and the group at 3433.14 cm^{-1} was assigned to the O-H bonds pointing in the layers of the tetrahedral sheets [18]. Absorption bands at 993.33 cm^{-1} were related to the stretching Si-O bonds, whereas the absorption band at 523.28 cm^{-1} characterized the Al-O-Si bond in kaolinite. The very low absorption band at 795.22 cm^{-1} shows the presence of quartz in the clay materials.

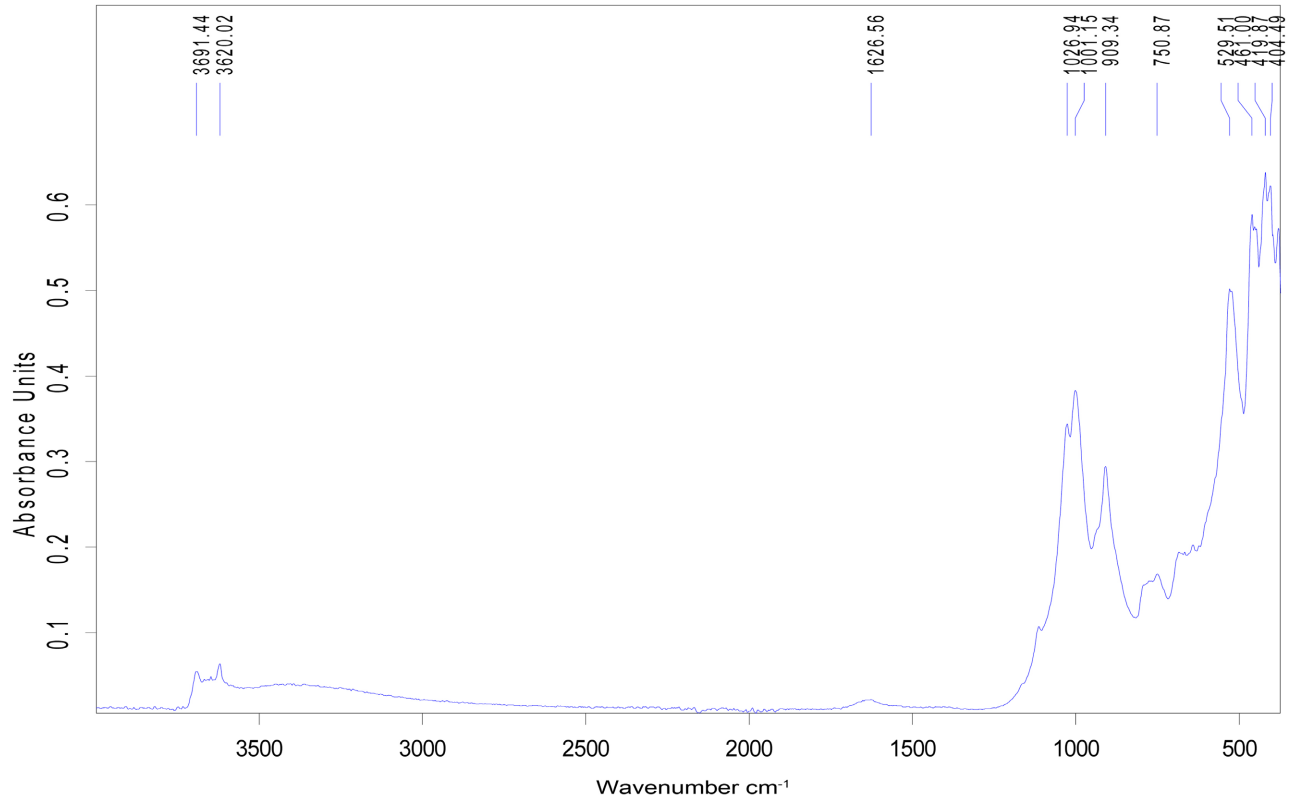
As shown in **Figure 2(b)**, the characteristic bands of bending vibration bond Si-O of quartz appear at 524.75 cm^{-1} and 644.75 cm^{-1}; 690.50 and 419.39 cm^{-1} [19]. In this figure, the absorption band at 3696 cm^{-1} can be attributed to the stretching vibration of the inner OH located on the edge of the layers. Absorption bands at 3619.87 and 1631.75 cm^{-1} correspond to the O-H stretching vibration and bending vibration of H_2O of sodium montmorillonite. The Si-O and Si-O-Si bonds can be attributed to the absorption bands at 996.16 cm^{-1} and


3693.51
3619.88
3433.14
1636.02
993.33
909.40
795.22
684.71
523.28
456.32
433.90
418.63
Absorbance Units
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500

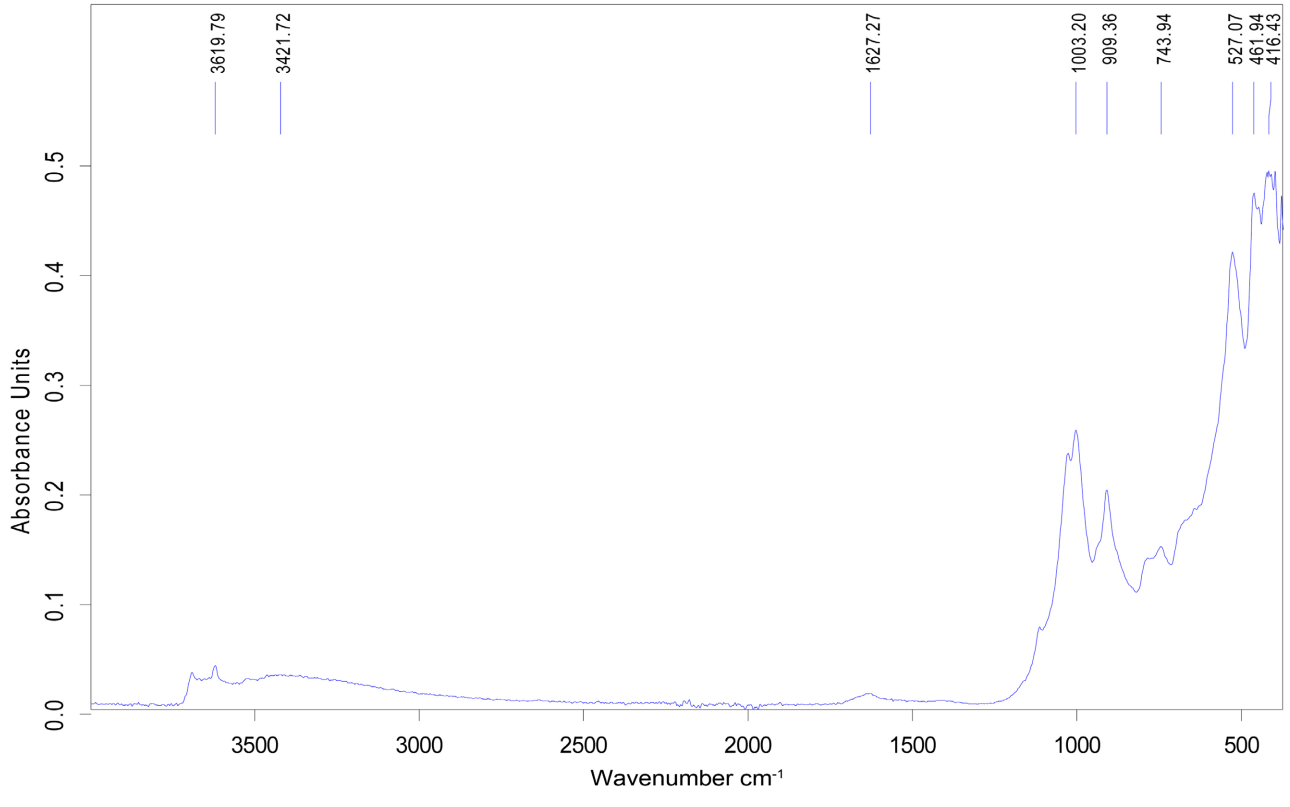
(a)


3695.53
3619.87
1631.75
995.16
910.41
774.28
690.50
644.75
524.75
419.39
Absorbance Units
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavenumber cm-1

(b)



(c)



(d)

Figure 2. FT-IR spectra of Kao (a), Na-MMT (b), F13 (c) and F23 (d).

774.28 cm^{-1} respectively [20].

Figure 2(c) and **Figure 2(d)** show the characteristic peaks around 1300 cm^{-1} centered at 1214 and 1219 cm^{-1}; the one at around 730 cm^{-1} centered at 750.87 cm^{-1} and 743.94 cm^{-1} and the wide and strong bond at around 500 cm^{-1} centered at 529.51 cm^{-1} and 527.07 cm^{-1} respectively for F13 and F23 related to bending vibration Ca-O bonds. **Figure 2(d)** shows that the absorption bands at 3691 cm^{-1} and 3620.02 cm^{-1}, can be attributed to the interlayer hydroxyl (O-H) and the O-H bonds present in the layer of tetrahedral sheets respectively. The most intensive bands 1026.94 and 1001.15 cm^{-1} for F13 and 1003.20 cm^{-1} for F23 spectra were assigned to the stretching Si-O vibrations of the layer of tetrahedral sheets and those at 461.94 cm^{-1} for F13 and 461 cm^{-1} for F23 are assigned to the bending Si-O-Si vibrations. The characteristic bands at 909.40; 910.41; 909.38 and 909.34 cm^{-1} for Kao, Na-MMT, F13 and F23 respectively are related to Al-O-H vibration. The formation of the formulated clay lime mixtures was confirmed by the disappearance of the absorption bands at 684.71 and 690.50 cm^{-1} for Kao and Na-MMT respectively and the appearance of those at 1214 and 1219 cm^{-1} on the F13 and F23 FT-IR spectra respectively.

It can be observed, from the above results, an excellent correlation between FT-IR analysis and XRD analysis (see **Figure 4** and **Figure 5** Section 3.1.3) of natural clay samples which are the raw materials of those modified clay materials. The quartz was detected in all the samples.

3.1.2. SEM Studies of the Clays Materials

The SEM micrographs of Kao (a), Na-MMT (b), F13 (c) and F23 (d) are shown in **Figure 3**. In the SEM micrographs 3a and b, the bright spots show the rough and porous surface of the raw materials, which is one of the factors increasing the preparation yield of F13 and F23 adsorbents. The SEM images 3c and d show the irregular structure of the clay materials and disorder in the pores distributions which can facilitate the intraparticle diffusion of the acid dye. The SEM images 3c and d also show that during the heat treatment, the calcium hydroxide contained in the clay mixtures was dehydrated and converted to calcium oxide, thus leading to the formation of porous calcium-based materials which are responsible for the dye removal. Similar result was reported by [21].

3.1.3. XRD Analysis of the Clay Materials

XRD analysis of kaolin shows that kaolinite is the principal constituent. **Figure 4** shows that the main reflections of Ourlago-kaolin (Kao) have appeared at 2θ = 12.36˚, 19.94˚, 24.90˚, 35.98˚, 38.46˚, 45.66˚, 55.12˚ and 62.34˚ [22]. However, this material possesses some impurities. In this clay material, the characteristic peak of maghemite (Fe_3O_4 (F)) appears at 2θ = 35.71˚ (d = 2.51Å) [23]. Some crystalline phases can also be observed at the characteristic peaks [24] at 2θ = 20.89˚ (d = 4.23 Å) and 73.67˚ (1.28) for quartz (Q); 2θ = 34.65˚ (d = 2.58 Å) and 62.24˚ (1.49 Å) for montmorillonite and 2θ = 34.65˚ (d = 2.58 Å) for illite (I). **Figure 4** gives XRD pattern of Kao.

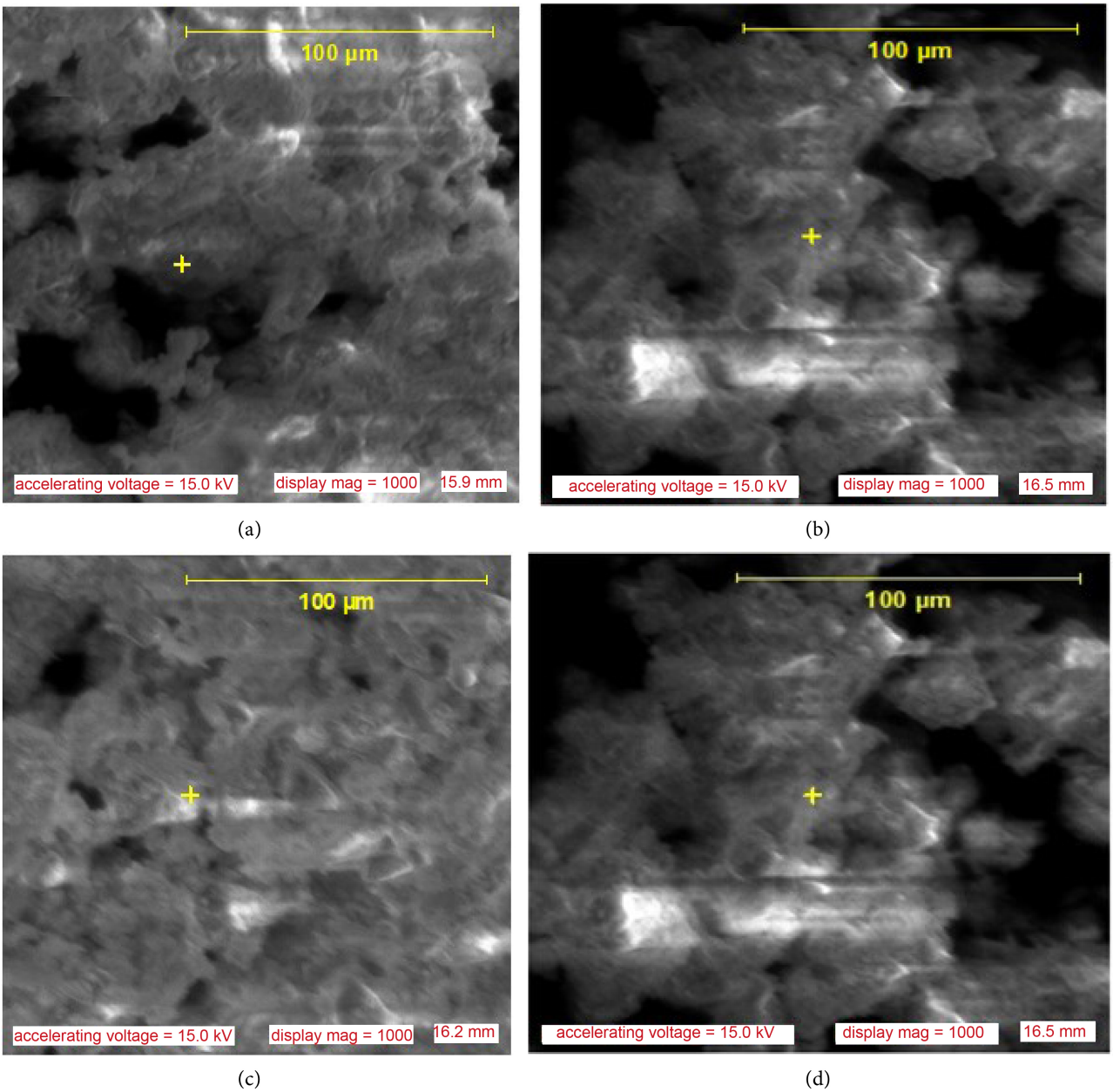


Figure 3. SEM Micrographs of: Kao (a); Na-MMT (b); F13 (c) and F23 (d).

Figure 5 represents the XRD pattern of sodium montmorillonite used in this study as raw material to obtain modified materials. The XRD analysis of this clay shows that montmorillonite is the principal constituent. The main reflections of sodium montmorillonite were observed at 2θ = 6, 24, 23.62, 25.91, 27.88, 34.65, 41.37, 62.07˚ respectively at the characteristic corresponding interlayered spacing d(Å): 15.037, 4.50, 3.76, 3.44, 3.19, 2.58, 2.16, 1.49. Other crystalline phases such as quartz; dolomite; illite; calcite; and muscovite in this clay are considered as impurities. They can be observed at the characteristic peaks: 2θ = 20.89, 36.55, 40.34, 45.85, 68.34, 73.67˚ at d(Å) = 4.23, 2.45, 2.23, 1.97, 1.45, 1.37, 1.28 respectively for the quartz (SiO_2); 2θ = 22.10, 30.92, 59.97˚ at d(Å) = 4.02, 2.89, 1.54 for

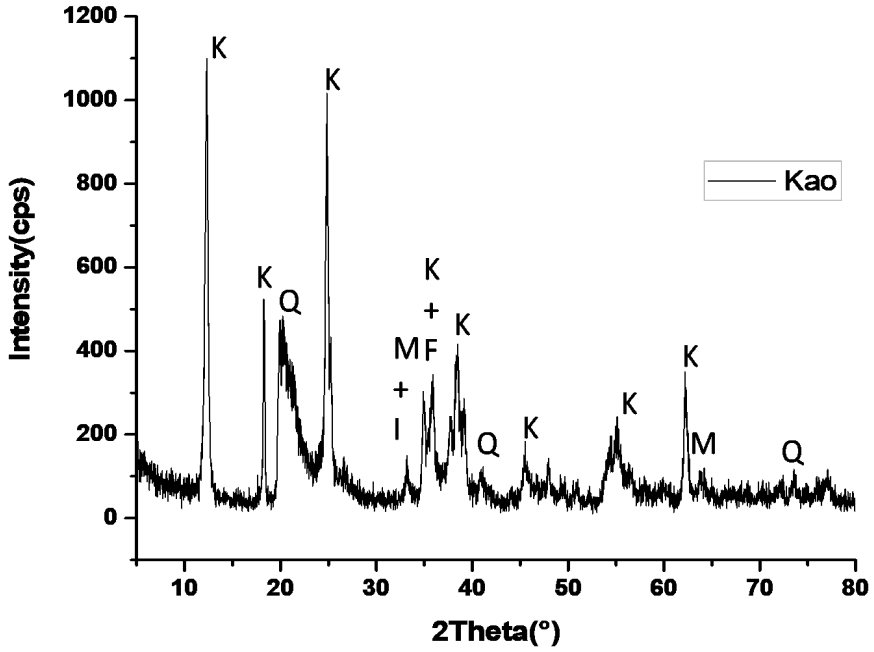


Figure 4. XRD pattern of Kao.

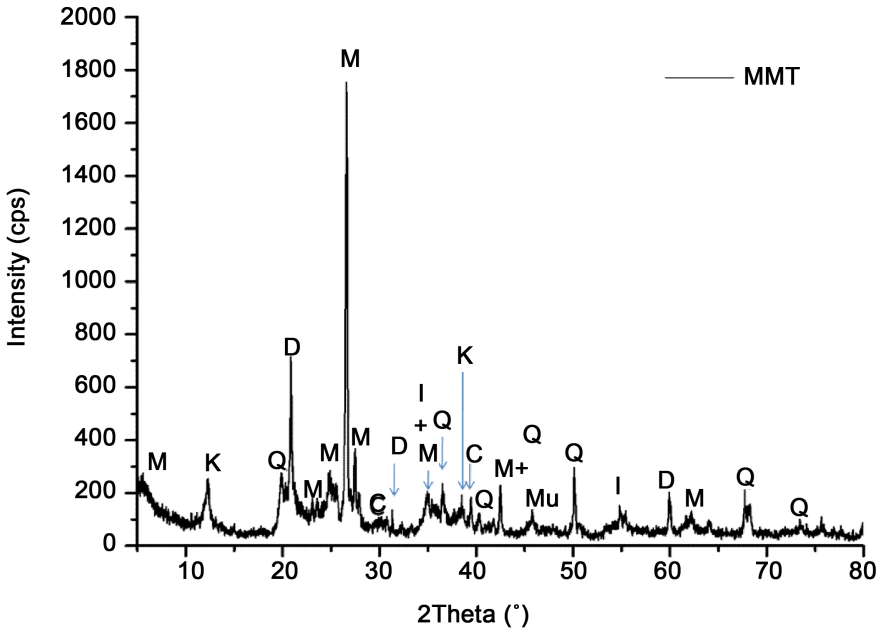


Figure 5. XRD pattern of NaMMT.

dolomite; $2\theta = 29.99, 39.58^{\circ}$ at d(Å) = 2.99, 2.27 for calcite (C) and $2\theta = 34.65^{\circ}$, 54.08° at d(Å) = 2.58, 1.69 for illite (I) [24]. Kaolinite (K) and muscovite (Mu) also appeared at $2\theta = 12.21^{\circ}$ ($d = 7.25$ Å) and 38.53° (2.33 Å) and $2\theta = 45.61^{\circ}$ ($d = 1.99$ Å) respectively according to our database.

Figure 6 represents the XRD patterns of combinations F13 and F23. From these, compared to those of the two raw materials, new crystalline phases emerge. The main reflections of glauconite were observed at $2\theta = 50.07$ and 55.29°

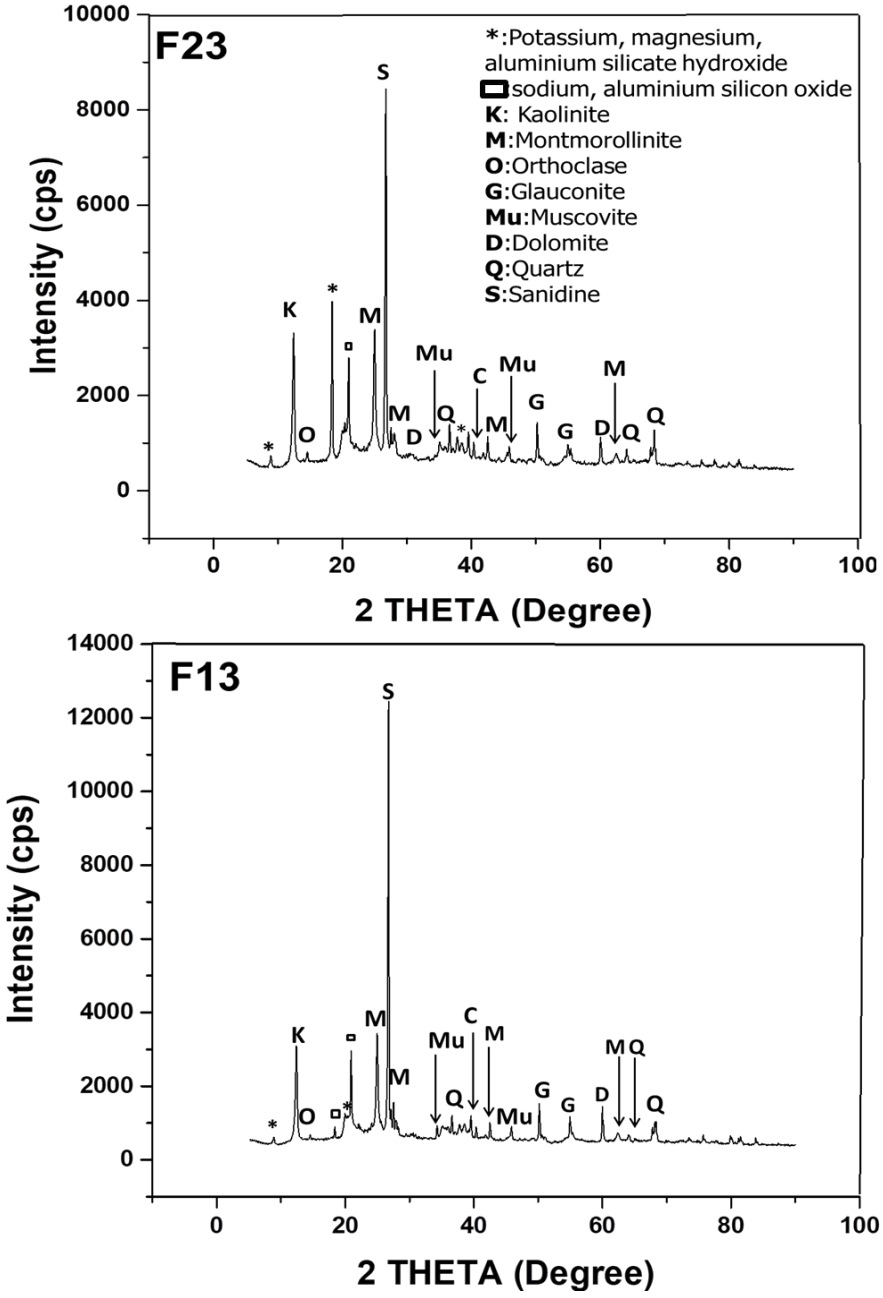


Figure 6. XRD patterns of combinations F13 and F23.

respectively at the characteristic corresponding inter-reticular distances *d*(Å): 1.82 and 1.66; potassium, magnesium, aluminium silicate hydroxide appeared at: 8.88, 19.85 and 37.69˚ respectively at *d*(Å): 9.94, 4.46 and 2.38., Sanidine also appeared at 26.75˚ (3.33 Å) [24]; Orthoclase appeared at: 13.32˚ ($d = 6.63$ Å) [25]; sodium aluminium silicon oxide appeared at: 19.71˚ and 20.04˚ respectively at *d*(Å): 4.50 and 4.42 [26]. From the above, with regard to diffractograms of F13 and F23, an additional peak of glauconite was detected at 55.29˚ (1.66 Å) in F13 and the high intensities of the various characteristic peaks of different crystalline phases observed testify to the quality of the treat-

ment carried out.

3.1.4. TG-DSC Analysis of the Clay Materials

Figure 7 represents the TG-DSC graphs of Kao (a), Na-MMT (b), F13 (c), F23 (d). Figure 7(a) shows that between 20˚C - 200˚C, there is an endothermic peak at 59˚C in DSC graph, here, the mass loss of Kao can be assigned to the departure of water present on the clay material surface. Figure 7(b) shows that in the temperature range of 20˚C - 200˚C, there is an endothermic peak at 53˚C in DSC graph, the mass loss of Na-MMTin this step can be due to the departure of the physically adsorbed water at the clay surfaces and water molecules around sodium ion on the sites where the exchange is possible in MMT [20]. Figure 7(b) also shows that a thermal bump between 300˚C and 330˚C is concomitant with a significant weight loss.

Figure 7(c) and Figure 7(d) show that between 20˚C - 200˚C, the endothermic peaks precisely at 65˚C for F13 and F23 are associated to the liberation of the O-H of the physisorbed H_2O followed by the mass losses of 4.90% for F13 and 4.54% for F23. Figure 7(a), Figure 7(c) and Figure 7(d) show that above 450˚C, very marked endothermic phenomena centered at 483˚C, 503˚C and 502˚C respectively, are associated with significant weight loss. This leads to the dehydroxylation of kaolinite [23] according to the equation:

$$\underset{\text{(Kaolinite)}}{Si_2Al_2O_5(OH)_4} \rightarrow \underset{\text{(Metakaolin)}}{Si_2Al_2O_7} + 2H_2O$$

Table 4 indicates that the total weight loss of F13 and F23 is higher than those of the Ourlago kaolin (Kao) and the sodium montmorillonite (Na-MMT). This can be due to the transformation of calcium hydroxide into calcium oxide during the calcination step. This increase of the total weight loss confirms that the modification was accomplished.

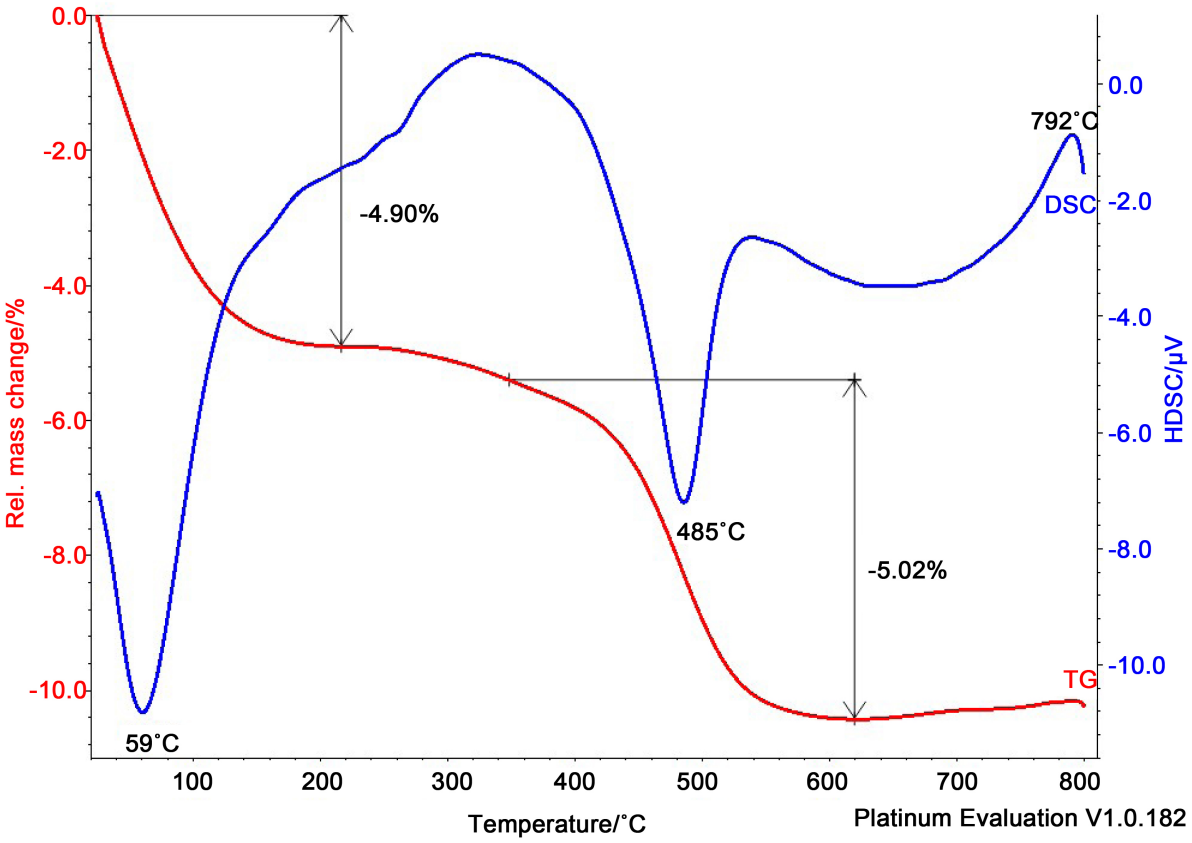
3.1.5. EDX Analysis of the Clay Materials

Figure 8(a), Figure 8(c) and Figure 8(d) show that the main elements of Kao, F13 and F23 are silicium (Si), oxygen (O), iron (Fe), potassium (K) and aluminium (Al). Figure 8(b) shows that the main elements of Na-MMT are silicium (Si), oxygen (O), sodium (Na), iron (Fe), and aluminium (Al). The silicium (Si) presence in these samples also induced the presence of the quartz which is confirmed by XRD and FT-IR analyses in the previous section.

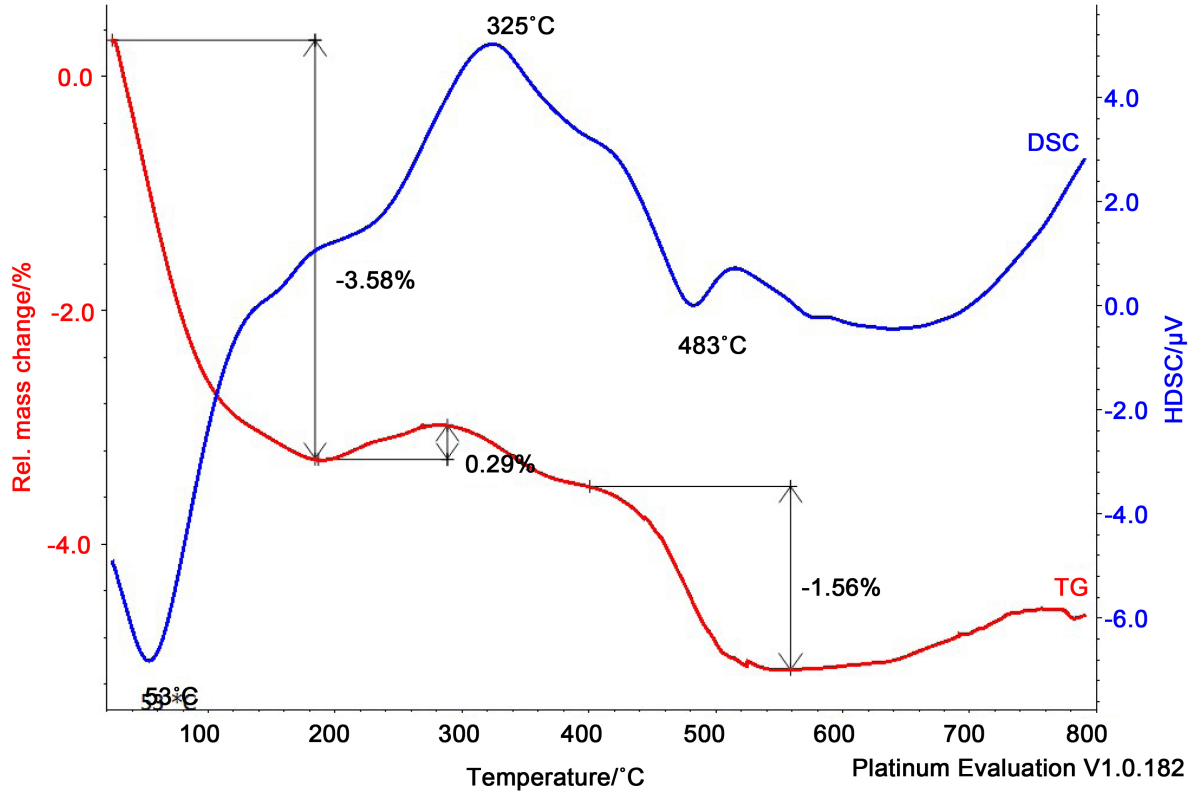
Table 5 shows that the ratio of Al/Si is around 1.5 times greater of Na-MMT than those of Kao, F13 and F23 due to the purification step of the natural montmorillonite clay. This elemental composition also shows that these materials are aluminosilicates.

3.1.6. BET Surface Area of the Clay Materials

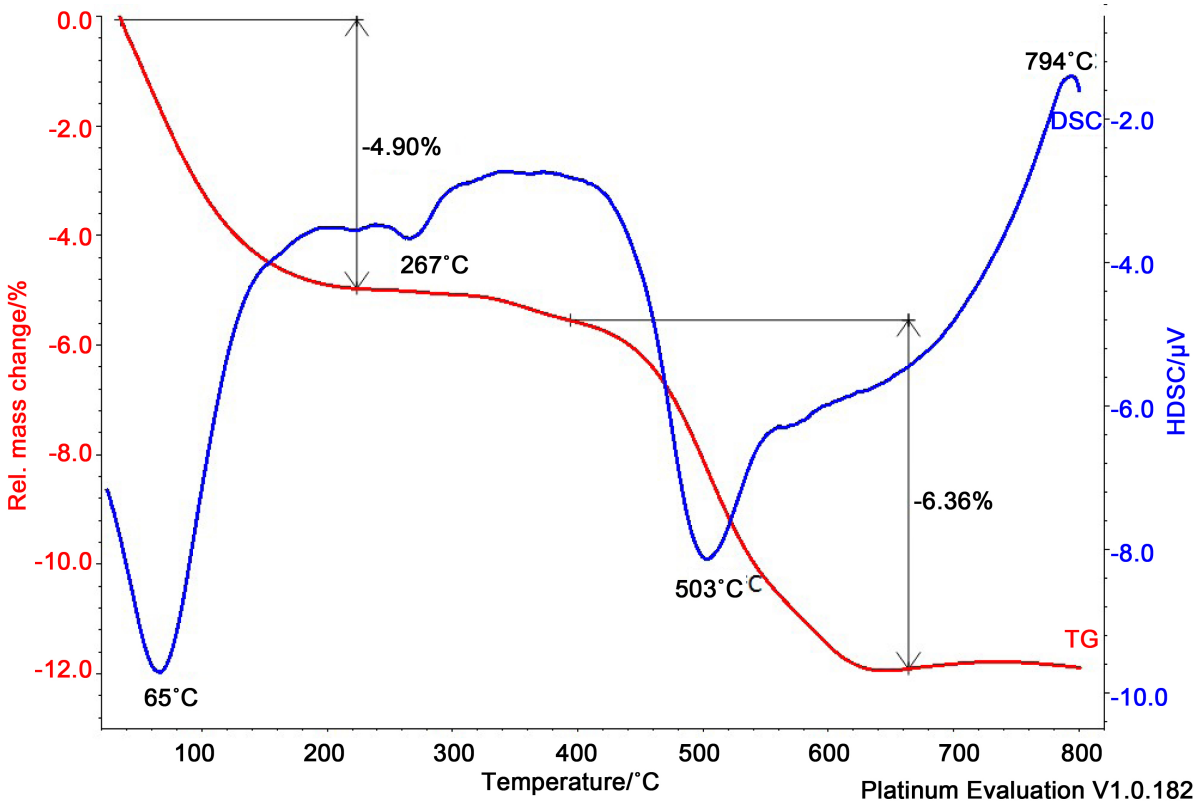
In many applications, porosity of clay materials is one of the desired parameters. The BET surface area and pore volume of adsorbents were measured and results are reported in Table 6. This table compares the porosity of both raw and modified clay materials. Modified clay materials F13 and F23 give ~ 4.4 to 9.6 times


0.0
-2.0
-4.0
-6.0
-8.0
-10.0
Rel. mass change/%
-4.90%
792°C
DSC
485°C
-5.02%
TG
59°C
100
200
300
400
500
600
700
800
Temperature/°C
0.0
-2.0
-4.0
-6.0
-8.0
-10.0
HDSC/μV
Platinum Evaluation V1.0.182

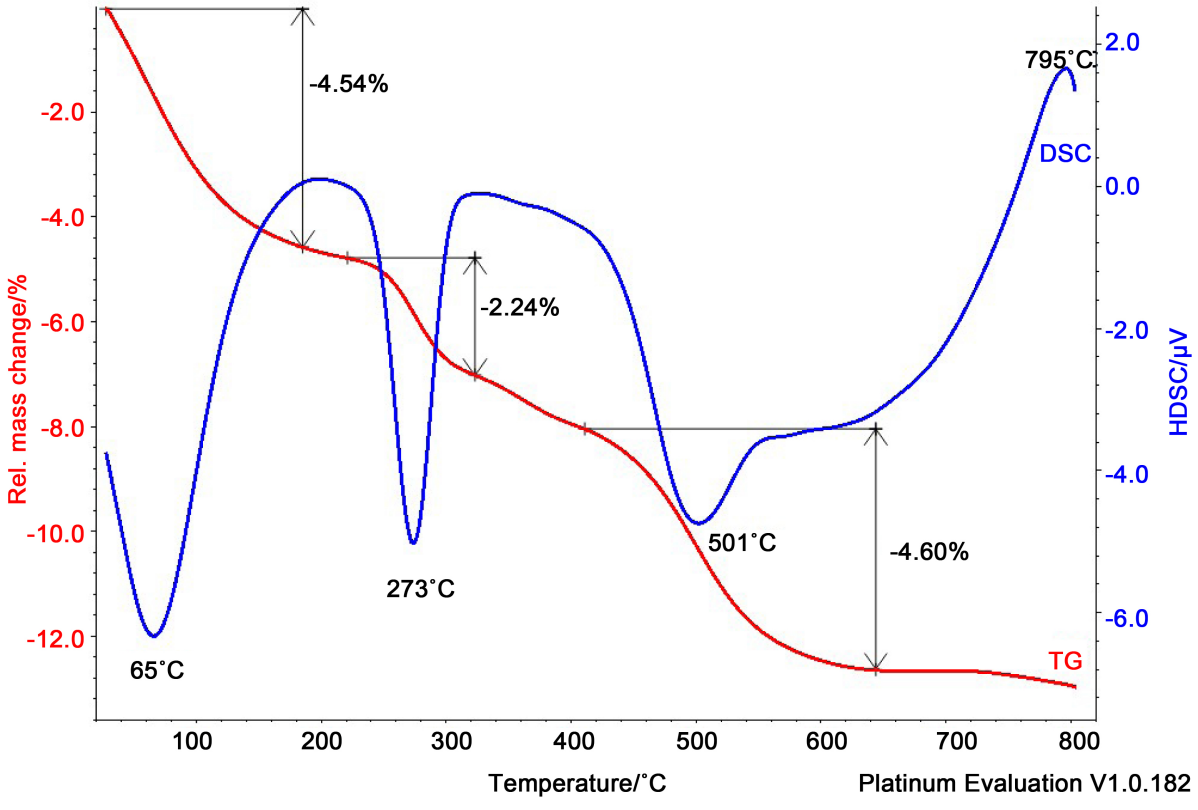
(a)


325°C
0.0
-2.0
-4.0
Rel. mass change/%
-3.58%
DSC
483°C
0.29%
-1.56%
TG
53°C
100
200
300
400
500
600
700
800
Temperature/°C
4.0
2.0
0.0
-2.0
-4.0
-6.0
HDSC/μV
Platinum Evaluation V1.0.182

(b)



(c)



(d)

Figure 7. TG-DSC curves of: Kao (a); Na-MMT (b); F13 (c) and F23 (d).

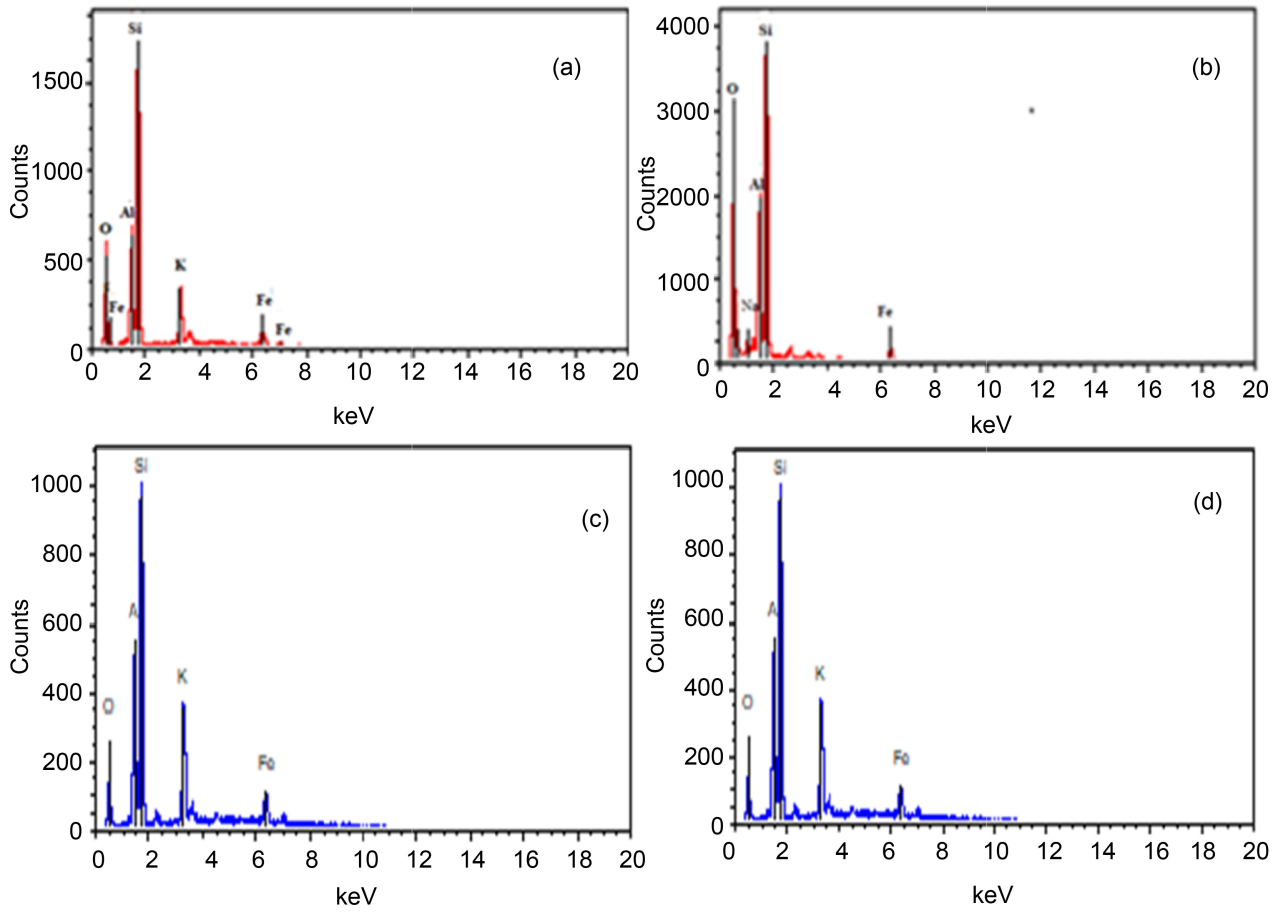


Figure 8. EDX spectra of: Kao (a); Na-MMT (b); F13 (c) and F23 (d).

Table 4. The weight loss of clay materials at different steps.

Temperature range	Weight loss (%) of clay materials			
	Kao	Na-MMT	F13	F23
20˚C - 200˚C	4.90	3.58	4.90	4.54
200˚C - 600˚C	5.02	1.85	6.36	6.84
600˚C - 800˚C	/	/	/	/
Total	9.92	5.43	11.26	11.38

Table 5. Percentage of some constituents of Kao, Na-MMT, F13 and F23.

Element (%)	Kao	Na-MMT	F13	F23
Al	4.2	5.5	6.1	5.9
Si	30.5	34.1	30.2	29.8

increases in surface area. A substantial decrease in BJH adsorption average pore radius can also be observed and a rise in pore volume suggests the formation of new pore through the synthesis procedure. Similar results were reported by Rehman *et al.* [27].

Table 6. Porosity characteristics of clay materials.

Property	Clay materials			
	Kao	Na-MMT	F13	F23
BET Surface Area ($m^2 \cdot g^{-1}$)	13.8351	30.4331	133.0071	132.3481
Pore Volume ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	0.069501	0.088159	0.262011	0.249102
BJH Adsorption average pore radius (2V/A) (Å)	112.536	67.831	51.316	54.193

3.2. Adsorption Mechanism

3.2.1. Agitation Time Effect on the Amounts of AO52 Dye Adsorbed Onto Kao, Na-MMT, F13 and F23

Figure 9 shows the agitation time intervals ranging from 0 to 40 min. The uptake of AO52 dye (mg/g) onto Kao, Na-MMT, F13 and F23 increased rapidly within the first 3 min for each adsorbent and then increased slowly until reached the equilibrium and remained nearly constant. The equilibrium times are 5 min for Kao and F23; 10 min for Na-MMT and F13. The very high adsorption capacities observed during this first step can lead to the disponibility and accessibility of many active sites which also increased after the modification step of the natural clays. A rise in agitation time and the adsorption rate could induce a reduction of the boundary layer resistance, the transport of the AO52 dye from the solution to the sorbent surfaces, the migration of the AO52 dye at the interface of adsorbent - solution as well as its intraparticle diffusion in the adsorbents internal pores and into the cavities present on the surface during an adsorption process. Similar results were reported by Abbas *et al.* [28].

3.2.2. pH Effect on the Amounts of AO52 Dye Adsorbed by Kao, Na-MMT, F13 and F23

Figure 10 shows that with the natural clays, when the pH increases from 2 to 12, the quantity of AO52 dye removed at equilibrium (q_e) varied from 0.6789 to 0.1396 mg/g for Na-MMT and 0.4995 to 0.0282 mg/g for Kao. As the pH of the solution increases, the electrostatic force repulsions are higher between the adsorbent and the acid dye, thereby decreasing the extent of adsorption. The higher adsorption of AO52 dye onto natural clays could also be attributed to hydrophilic interaction, the positive charge of the edge sites of the clay materials surface enhances the electrostatic interaction and the lone pair electrons on the nitrogen may be attracted to the positively charged samples surfaces at the low pH [29]. Conversely, the amount of AO52 adsorbed onto calcined mixed clays and lime F13 and F23 increase when the pH increases, according to this equation:

$$\mathrm{SiO_2(s)} + x\mathrm{Ca^{2+}(aq)} + 2x\mathrm{OH^-(aq)} + (y-x)\mathrm{H_2O} \rightarrow x\mathrm{CaO \cdot SiO_2} \cdot y\mathrm{H_2O}$$

where x is 0.8 - 1.5 and y is 0.5 - 2.5, when the hydroxide ion (OH^-) concentration is higher, the SiO_2 contained in the structure of clay dissolves and combines with calcium ions to give porous structure and large specific surface materialsnamely calcium silicates [21]. The resulting porous materials in this

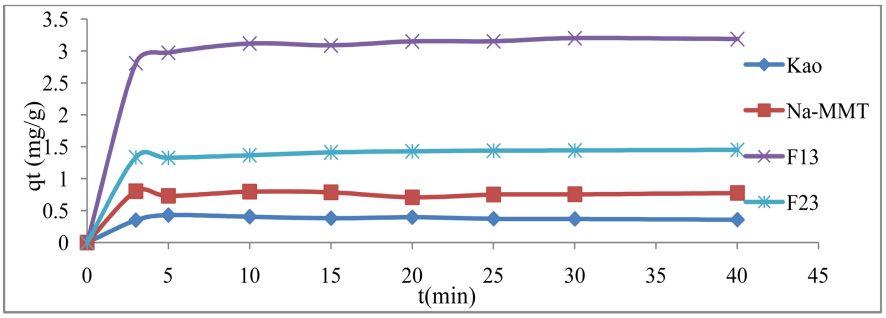


Figure 9. Agitation time effect on the AO52 dye removal onto Kao, Na-MMT, F13 and F23 (pH = 2, R = 5 g/L, C_o = 10 mg/L, T = 25˚C, stirring speed = 250 rpm, sorbent size = 80 μm).

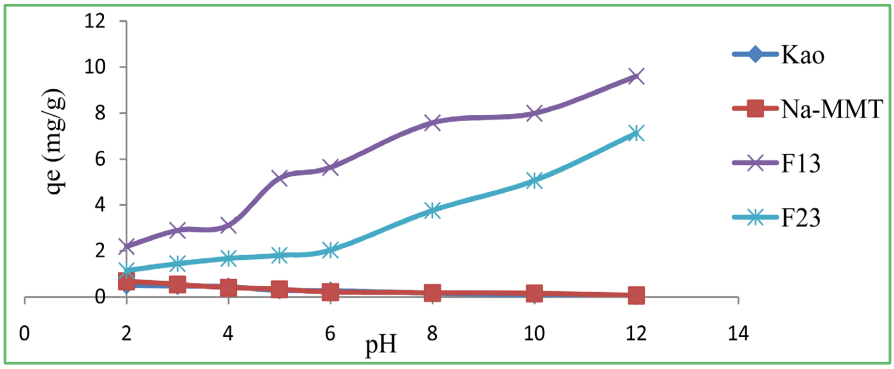


Figure 10. pH effect on the removal of AO52 dye onto different adsorbent (R = 5 g/L; stirring speed = 250 rpm; C_o = 10 mg/L; T = 25˚C, size of sorbent = 80 μm).

medium enhance the removal of the AO52 dye molecules. So at high pH, the solution in contact with the basal oxygen surface of the tetrahedral sheet will contain excess hydroxyls and thus the surface exhibited a CEC [30].

3.2.3. Adsorbent Dosage Effect on the Removal of AO52 Dye Molecules

The influence of the Kao, Na-MMT, F13 and F23 dosage is shown in **Figure 11**. This figure shows that when the mass of adsorbent varied from 0.1 - 0.8 g/20mL, the variation of 0.578 to 0.2288 mg/g for Kao; 0.8899 to 0.5157 mg/g for Na-MMT; 5.1579 to 1.4122 mg/g (64.47% to 88.26%) for F13 and 2.0589 to 0.6635 mg/g (51.47% to 82.94%) for F23 was observed after each sample equilibrium time. These results show that the AO52 dye removal capacities increase when the adsorbent dosage decreases. At this adsorbent dosage, there is a variation of the AO52 dye solution pH. Here; it can be also observed that the exchange of anion with acid dye and the adsorbent active surface functional groups is the possible reaction. Similar results were reported by Saad *et al.* [31]. A higher percentage of removal of pollutants may be observed by increasing the dosage of the clay materials. This is probably because of the availability of a greater number of active sites for AO52. However, no significant increase in the percentage removal of AO52 was observed as the dosage of adsorbent increased, probably because of the attainment of equilibrium. Similar results were reported by Zahir *et al.* [32].

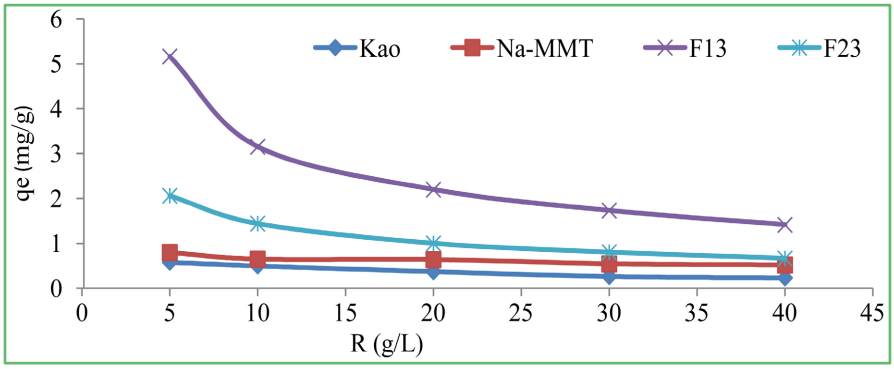


Figure 11. Adsorbent dosage effect on AO52 dye adsorption onto adsorbents (C_o = 10 mg·L^{-1}, pH = 2, T = 25˚C, stirring speed = 250 rpm, sorbent size = 80 µm).

3.2.4. Effect of AO52 Dye Concentration with the Adsorption Capacities by Kao, Na-MMT, F13 and F23

Figure 12 shows that the initial AO52 dye concentration strongly affects adsorption capacity. Increasing of AO52 concentration will also increase the AO52 dye diffusion around the clay material surface due to overcoming the various mass transfer resistances at the solution-adsorbent interface, thereby resulting in strong collisions between the dye and the catalytic area as a consequence of an extension in the strength of the propulsion of the facilitated diffusion [33] [34].

3.2.5. Temperature Effect on the Removal of AO52 Dye by Kao, Na-MMT, F13 and F23

Temperature is one of the kinetic parameters that increases through the outer layer and internal broods of the adsorbent materials, the diffusion of the adsorbate molecules. **Figure 13** shows that the uptake ability of AO52 dye on Na-MMT increases when the temperature increases with values of 0.792 to 1.9468 mg·g^{-1} at 298 to 333 K, this can be due to the great mobility of the AO52 dye molecules, thus facilitating their penetration and their accessibility at the level of the catalytic area of the porous surface of Na-MMT. This will result in suppression of the energy of activation and furthermore increase the diffusion rate of the intra-particle. Similar results were reported by [35].

Figure 13 also indicates that the capacities of adsorption at equilibrium of Kao, F13 and F23 decrease from 0.3815 to 0.0715 mg·g^{-1}; 3.1158 to 0.5052 mg·g^{-1} and 1.4105 to 0.941 mg·g^{-1} respectively with the temperature increasing from 298 to 333 K and the adsorption phenomenon controlled by exothermic process. The decrease in the adsorption of AO52 dye by clay materials Kao, F13 and F23 with the increase in the temperature of the reaction medium could be due to the improvement in desorption during the adsorption process as well as to the undermining of the physical attraction contraint at the interface of catalytic area and CI Acid Orange 52. Similar result was obtained by [36]. According to the above results, physical adsorption could play an important role in this system. Similar result was reported by Chen *et al.* [20].

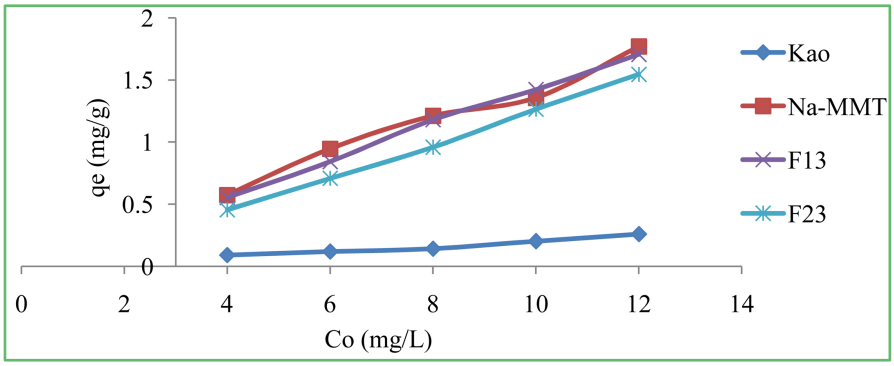


Figure 12. Initial AO52 dye concentration effect on the adsorption capacities of Kao, Na-MMT, F13 and F23 (pH = 2, R = 5 g·L^{-1}, T = 25˚C, stirring speed = 250 rpm, sorbent size = 80 µm).

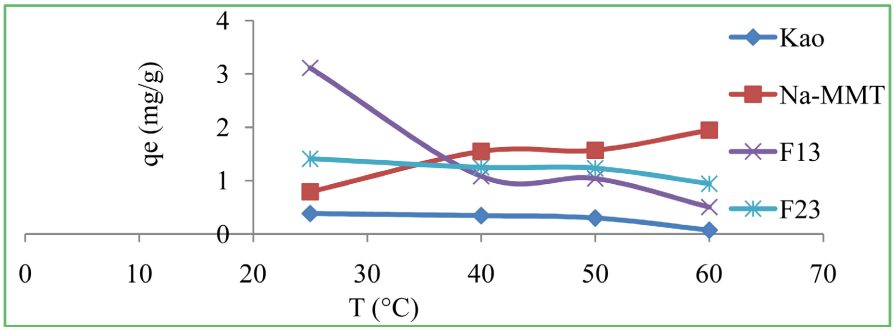


Figure 13. Temperature effect on the removal of AO52 dye by Kao, Na-MMT, F13 and F23 at different equilibrium time (pH = 2, R = 5 g/L, C_o = 10 mg·L^{-1}, sorbent size = 80 µm).

3.3. Isotherm Study

3.3.1. Langmuir Sorption Model

Langmuir isothermal plot for the removal of AO52 by Kao, Na-MMT, F13 and F23 is shown in **Figure 14**.

3.3.2. Isothermal Model of Freundlich

Figure 15 shows the plot of the Freundlich isotherm for the removal of AO52 by Kao, Na-MMT, F13 and F23.

Table 7 represents the Langmuir and Freundlich adsorption isotherms for the removal of AO52 dye using Kao, Na-MMT, F13 and F23.This table shows that the uptake of AO52 dye by the clay mixtures F13 and F23 exceeded the AO52 dye adsorption capacity for single-layer adsorption, is overwhelmed, which could explain why even multilayer adsorption is produced or any other possible mechanism. For example, precipitation would also occur during this process. Values of n greater than one made it possible to conclude that the Freundlich model for F13 and F23 allows a better adaptation of this study [21]. Values of R^2 are higher for the Langmuir model, this suggests that the adsorption sites possess the same energy and there is monolayer of AO52 dye molecules adsorbed at the clays surface.

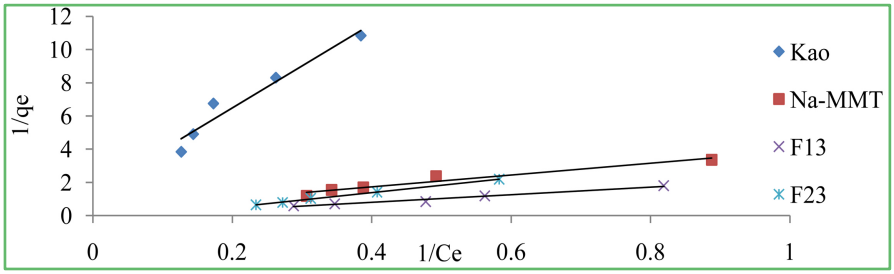


Figure 14. Isothermal plot of Langmuir for the removal of AO52 by Kao, Na-MMT, F13 and F23.

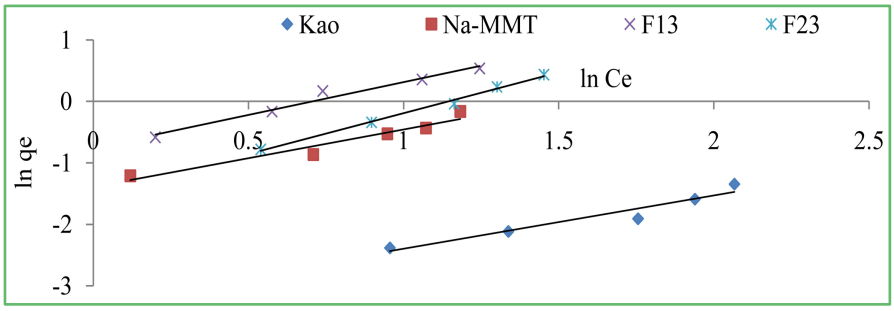


Figure 15. Plot of the Freundlich isotherm for the removal of AO52 dye by Kao, Na-MMT, F13 and F23.

Table 7. Langmuir and the Freundlich adsorption isotherms for the removal of AO52 dye usingKao, Na-MMT, F13 and F23.

Clay materials	Langmuir adsorption isotherm			Freundlich adsorption isotherm		
	q_{max} (mg·g^{-1})	K_L (L·mg^{-1})	R^2	n	K_f (g·mg^{-1}·min^{-1})	R^2
Kao	0.8761	0.0451	0.945	0.7507	0.03815	0.931
Na-MMT	2.6178	0.089	0.945	0.9354	0.2483	0.938
F13	7.874	0.055	0.977	1.5000	0.4691	0.971
F23	3.1645	0.0865	0.998	1.0718	0.2174	0.993

Table 8 shows that, at different concentrations of AO52 dye at 25˚C, the R_L values are amidst 0 - 1, thus confirming therefore that favorable adsorption process. These low R_L values prove that the interactions between the AO52 dye molecules and the clay materials used are strong. A similar result was reported by Kumar and Tamilarasan [36].

3.4. Study of Kinetic Models

3.4.1. Pseudo First Order Kinetic Model

Figure 16 shows pseudo first order kinetic model for AO52 dye removal onto Kao, Na-MMT, F13 and F23.

3.4.2. Pseudo Second Order Kinetic Model

Pseudo second order kinetic models for AO52 dye adsorption onto Kao, Na-MMT, F13 and F23 are shown in Figure 17.

Table 8. R_L values for the removal of AO52 dye by the clay materials at 25˚C.

AO52 dye initial concentration (mg·L^{-1})		4	6	8	10	12
R_L	Kao	0.8471	0.7870	0.7348	0.6891	0.6488
	Na-MMT	0.7374	0.6518	0.5841	0.5291	0.4835
	F13	0.8196	0.7518	0.6944	0.6451	0.6024
	F23	0.3936	0.3020	0.2450	0.2280	0.1778

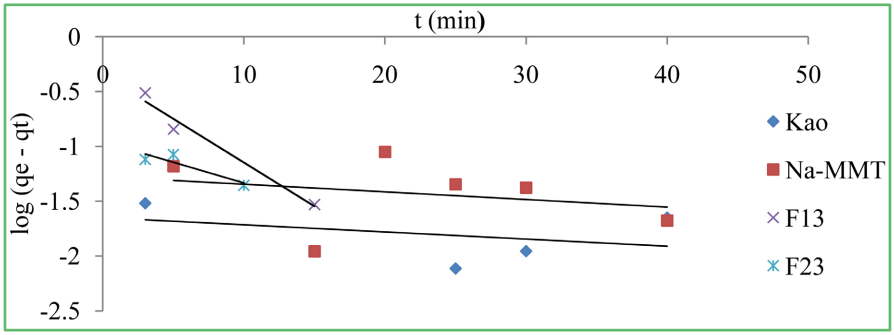


Figure 16. Pseudo first order kinetic model for AO52 dye removal by Kao, Na-MMT, F13 and F23 at 298 K.

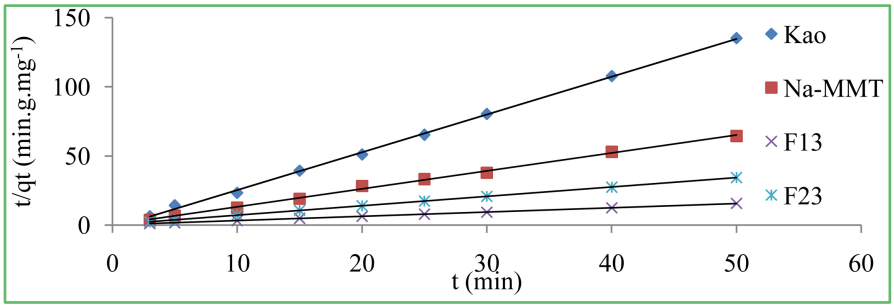


Figure 17. Pseudo-second-order kinetic models for AO52 dye removal onto Kao, Na-MMT, F13 and F23 at 298 K.

Table 9 represents the various constants resulting from these two kinetic models used in this study. In view of the results presented in Table 6, the pseudo second order kinetic model makes it possible to describe with more precision the mechanism of adsorption of the AO52 dye molecules. This is due to the fact that the real values ($q_{e,exp}$) are close to the theoretical ($q_{e,cal}$) values. In addition, from this model, it emerges that the values of the correlation coefficients (R^2) are very high and almost equal to one for all the adsorbents.

3.5. Thermodynamic Study

Figure 18 represents the plot of $\ln K_d$ vs $1/T$ for clay materials at temperatures 298, 313, 323 and 333 K.

The different thermochemical data ΔG°, ΔH° and ΔS° for the retention of AO52 dye by Kao, Na-MMT, F13 and F23 are shown in Table 10.

Table 9. Various constants result from these two kinetic models.

Pseudo-first-order model				
Samples	$k_{1,ads}$ (min^{-1})	Real $q_{e,exp}$ (mg·g^{-1})	Calculated $q_{e,cal}$ (mg·g^{-1})	R^2
Kao	0.013818	0.3805	0.02238	0.138
Na-MMT	0.013818	0.796	0.05296	0.062
F13	0.181937	3.1158	0.4446	0.971
F23	0.085211	1.4105	0.11066	0.823
Pseudo-second-order model				
Samples	$k_{2,ads}$ (g·mg^{-1}·min^{-1})	Real $q_{e,exp}$ (mg·g^{-1})	Theoretical $q_{e,cal}$ (mg·g^{-1})	R^2
Kao	/	0.3805	0.36589	0.999
Na-MMT	7.84837	0.796	0.76982	0.997
F13	0.71716	3.1158	3.22581	0.999
F23	1.29542	1.4105	1.46842	0.999

Table 10. Thermodynamic constants of the removal of CI Acid Orange 52 on the clay materials (sorbent mass = 0.5 g; V = 100 mL; C_o = 10 mg·L^{-1}; pH = 2).

Clay materials	Temperature (K)	ΔH° (kJ·mol^{-1})	ΔS° (J·K^{-1}·mol^{-1})	ΔG° (kJ·mol^{-1})
Kao	298	−37.77882	−149.57	6.79304
	313			9.03659
	323			10.53229
	333			12.02799
Na-MMT	298	85.45961	268.71	−5.38403
	313			−1.3538
	323			− 1.33372
	333			− 4.02082
F13	298	−50.73203	−172.93	0.80111
	313			3.39539
	323			5.12436
	333			6.85366
F23	298	−21.03442	−76.29	1.70000
	313			2.84435
	323			3.60725
	333			4.37015

Table 10 shows the $\Delta G^\circ < 0$ for Na-MMT. This suggests that the mechanism which governes is spontaneous physical adsorption of AO52 and is more favoured at higher temperatures. For Na-MMT, $\Delta H^\circ > 0$: there is endothermic adsorption mechanism.

Conversely, the $\Delta H^\circ < 0$, suggests that the adsorption process is exothermic in nature for Kao, F13 and F23. This shows a physical adsorption process in which

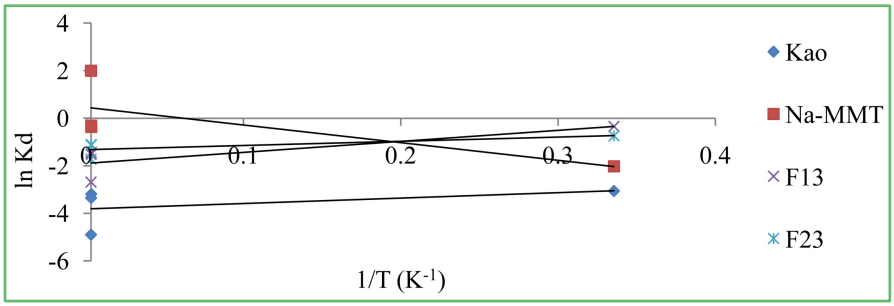


Figure 18. Plot of $\ln K_d$ vs $1/T$ for clay materials.

there are Van der Waals attraction [37]. The $\Delta S^{\circ} > 0$ of Na-MMT shows that there is an increase in the disordered on clay materials-dye molecules interface, reflecting the affinity of the adsorbent surface during the adsorption process. Similar result was reported by Ghosh and Bhattaryya [38]. Conversely, for Kao, F13 and F23, the $\Delta S^{\circ} < 0$ shows that there is a random decrease at the interface of adsorbent-solution and during the adsorption process, no change occurs in the inner structure of the adsorbent [39].

4. Conclusion

In this study, the natural clays and the two formulations resulting from the calcination of the clay-lime mixture were used to remove CI Acid Orange 52 in aqueous solutions. The results revealed that the calcined clay-lime enhanced the removal capacity and efficiency of CI Acid Orange 52 compared to the natural clay materials. The results also show that in an acid medium, adsorption/coagulation was favourable for the removal of CI Acid Orange 52. In basic conditions, the removal of this dye was favourable by precipitation. F13 and F23 removed over 82% of this acid dye. The physicochemical reaction during the phenomenon involves the adsorption process at the surface of materials and the exchange of ions amid dye and foreign ions in the clay interlayer. Thus, these adsorbents are affordable and sustainable potential adsorbents to remove unwilling organic pollutants such as acid azo-dyes for industrial effluents because of their low cost and availability.

Data Availability Statement

All data generated or analysed during this study are included in this published article.

Conflicts of Interest

Authors state no conflict of interest.

References

[1] Gu, S.Q., *et al.* (2019) Clay Mineral Adsorbents for Heavy Metal Removal from Wastewater: A Review. *Environmental Chemistry Letters*, **17**, 629-654. https://doi.org/10.1007/s10311-018-0813-9

[2] Ravikumar, K., Deebika, B. and Balu, K. (2005) Decolourization of Aqueous Dye Solutions by a Novel Adsorbent: Application of Statistical Designs and Surface Plots for the Optimization and Regression Analysis. *Journal of Hazardous Materials*, **122**, 75-83. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.008

[3] Elmoubarki, R., Mahjoubi, F.Z., Tounsadi, H., Moustadra, F.J., Abdennouri, M., Zouhri, A., El Albani, A. and Barka, N. (2015) Adsorption of Textile Dyes on Raw and Decanted Moroccan Clays: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics. *Water Resources and Industry*, **9**, 16-29. https://doi.org/10.1016/j.wri.2014.11.001

[4] Gao, J.F., Zhang, Q., Su, K. and Wang, J.H. (2010) Competitive Biosorption of Yellow 2G and Reactive Brilliant Red K-2G onto Inactive Aerobic Granules: Simultaneous Determination of Two Dyes By First-Order Derivative Spectrophotometry and Isotherm Studies. *Bioresource Technology*, **101**, 5793-5801. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.091

[5] Malik, R., Ramteke, D.S. and Wate, S.R. (2007) Adsorption of Malachite Green on Groundnut Shell Waste Based Powdered Activated Carbon. *Waste Management*, **27**, 1129-1138. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.06.009

[6] Feng, Y.F., *et al*. (2013) Adsorption of Dyestuff from Aqueous Solutions through Oxalic Acid-Modified Swede Rape Straw: Adsorption Process and Disposal Methodology of Depleted Bioadsorbents. *Bioresource Technology*, **138**, 191-197. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.146

[7] Alorabi, A.Q., *et al*. (2021) Natural Clay as a Low-Cost Adsorbent for Crystal Violet Dye Removal and Antimicrobial Activity. *Nanomaterials*, **11**, Article No. 2789. https://doi.org/10.3390/nano11112789

[8] Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C.W.K. and Saint, C. (2009) Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analysis of Congo Red Adsorption by Clay Materials. *Chemical Engineering Journal*, **148**, 354-364. https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.09.009

[9] Nadiye-Tabbiruka, M.S., Lungani, L., Chaloba, S. and Ddamba, W. (2018) Investigation of Methyl Orange Adsorption from Water Using Acid Activated Makoro Clay. *American Journal of Materials Science*, **8**, 73-78.

[10] Fumba, G., Essomba, J.S., Tagne, G.M., Ndi, J.N., BélibiBélibi, P.D. and Ketcha, J.M. (2014) Equilibrium and Kinetic Studies of Methyl Orange Removal from Aqueous Solutions Using Kaolinite, Metakaolinite and Activated Geopolymer as Low Cost Adsorbents. *Journal of Academia and Industrial Research*, **3**, 156-163.

[11] Serge, E.J., Alla, J.P., Belibi, P.D.B., *et al*. (2019) Clay/Polymer Nanocomposites as Filler Materials for Leather. *Journal of Cleaner Production*, **237**, Article ID: 117837. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117837

[12] Ahmadpour, A., Tahmasbi, M., Bastami, T.R. and Besharati, J.A. (2009) Corrigendum to Rapid Removal of Cobalt Ion from Aqueous Solutions by Almond Green Hull. *Journal of Hazardous Materials*, **166**, 925-930. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.103

[13] Mbadcam, J.K., Anagho, S.G., Nsami, J.N. and Kammegne, A.M. (2011) Kinetic and Equilibrium Studies of the Adsorption of Lead(II) Ions from Aqueous Solution onto two Cameroon Clays: Kaolinite and Smectite. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, **3**, 290-297.

[14] Shen, D., Fan, J., Zhou, W., Gao, B., Yue, Q. and Kang, Q. (2009) Adsorption Kinetics and Isotherm of Anionic Dyes onto Organo-Bentonite from Single and Multisolute Systems. *Journal of Hazardous Materials*, **172**, 99-107. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.139

[15] Foo, K.Y. and Hameed, B. (2010) Insights into the Modelling of Adsorption Iso-

therm Systems. *Chemical Engineering Journal*, **156**, 2-10. https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013

[16] Essomba, J.S., Nsami, J.N., BélibiBélibi, P.D., Tagne, G.M. and Mbadcam, J.K. (2014) Adsorption of Cadmium(II) Ions from Aqueous Solution onto Kaolinite and Metakaolinite. *Pure and Applied Chemical Sciences*, **2**, 11-30. https://doi.org/10.12988/pacs.2014.31017

[17] Eloussaief, M., Sdiri, A. and Benzina, M. (2013) Modelling the Adsorption of Mercury onto Natural and Aluminium Pillared Clays. *Environmental Science and Pollution Research*, **20**, 469-479. https://doi.org/10.1007/s11356-012-0874-4

[18] Khan, M.I., Khan, H.U., Azizli, K., *et al*. (2017) The Pyrolysis Kinetics of the Conversion of Malaysian Kaolin to Metakaolin. *Applied Clay Science*, **146**, 152-161. https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.05.017

[19] Boulingui, J.E., Nkoumbou, C., Njoya, D., Thomas, F. and Yvon, J. (2015) Characterization of Clays from Mezafe and Mengomo (Ne-Libreville-Gabon) for Potential Uses in Fired Products. *Applied Clay Science*, **115**, 132-144. https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.07.029

[20] Chen, D., Chen, J., Luan, X., Ji, H. and Xia, Z. (2011) Characterization of Anion-Cationic Surfactants Modified Montmorillonite and Its Application for the Removal of Methyl Orange. *Chemical Engineering Journal*, **171**, 1150-1158. https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.013

[21] Vimonses, V., Jin, B. and Christopher, W.K.C. (2010) Insight into Removal Kinetics and Mechanisms of Anionic Dye by Calcination Clay Materials and Lime. *Journal of Hazardous Materials*, **177**, 420-427. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.049

[22] Nandi, B.K., Goswami, A. and Purkait, M.K. (2009) Adsorption Characteristics of Brilliant Green Dye on Kaolin. *Journal of Hazardous Materials*, **161**, 387-395. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.110

[23] Konan, K.L., Sei, J., Soro, N.S., Oyetola, J.M., Gaillard, J., Bonnet, P. and Kra, G. (2006) Caractérisation des Matériaux Argileux du Site d'Azaguié-Blida (Anyama, Côte d'Ivoire) et Détermination des Propriétés Mécaniques de Produits Céramiques. *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*, **21**, 35-43.

[24] Mohammedi, F. (2017) Adsorption des poly organiques en solution aqueuse par des argiles naturelles de la région du Tlemcen. Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen-Algérie, Chetouane.

[25] Dal Negro, A., De Pieri, R., Quareni, S. and Taylor, W.H. (1978) The Crystal Structures of Nine K Feldspars from the Adamello Massif (Northern Italy). *Acta Crystallographica*, **B34**, 2699-2707. https://doi.org/10.1107/S056774087800905X

[26] Comodi, P. and Zanazzi, P.F. (2000) Structural Thermal Behaviour of Paragonite and Its Dehydratylate: A High-Temperature Single-Crystal Study. *Physics and Chemistry of Minerals*, **27**, 377-385. https://doi.org/10.1007/s002690000085

[27] Rehman, M.Z.U., Aslam, Z., Shawabkeh, R.A., Hussein, I.A. and Mahmood, N. (2020) Concurrent Adsorption of Cationic and Anionic Dyes from Environmental Water on Amine Fonctionalized Carbon. *Water Science & Technology*, **81**, 466-478. https://doi.org/10.2166/wst.2020.119

[28] Abbas, A., Murtaza, S., Shahid, K., Munir, M., Ayub, A. and Akber, S. (2012) Comparative Study of Adsorptive Removal of Congo Red and Brilliant Green Dyes from Water Using Peanut Shell. *Middle-East Journal of Scientific Research*, **11**, 828-832.

[29] Zhang, X., Hong, H., Li, Z., Guan, J. and Schulz, L. (2009) Removal of Azobenzene from Water by Kaolinite. *Journal of Hazardous Materials*, **170**, 1064-1069.

https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.073

[30] Adeyemo, A.A., *et al*. (2015) Adsorption of Dyes Using Different Types of Clay: A Review. *Applied Water Science*, **20**, 543-568. https://doi.org/10.1007/s13201-015-0322-y

[31] Saad, S.A., Isa, K.M. and Bahari, R. (2010) Chemically Modified Sugarcane Bagasse as a Potentially Low-Cost Biosorbent for Dye Removal. *Desalination*, **264**, 123-128. https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.015

[32] Zahir, A., Aslam, Z., Aslam, U., Abdullah, A., Ali, R. and Bello, M.M. (2020) Paspalum Notatum Grass-Waste-Based Adsorbent for Rhodamine B Removal from Polluted Water. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, **34**, 93-104. https://doi.org/10.15255/CABEQ.2020.1830

[33] Bulut, E., Özacar, M. and Şengil, I.A. (2008) Equilibrium and Kinetic Data and Process Design for Adsorption of Congo Red onto Bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, **154**, 613-622. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.071

[34] Li, Y.K., Zhao, B.L., Xiao, W., *et al*. (2013) Kinetic Study of Methyl Orange Adsorption from Solution by IOCZ. *Advanced Materials Research*, **684**, 194-197. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.684.194

[35] Silva, M.M.F., Oliveira, M.M., Avelino, M.C., Fonseca, M.G., Almeida, R.K.S. and Filho, E.C.S. (2012) Adsorption of an Industrial Anionic Dye by Modified-KSF-Montmorillonite: Evaluation of the Kinetic, Thermodynamic and Equilibrium Data. *Chemical Engineering Journal*, **203**, 259-268. https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.009

[36] Kumar, M. and Tamilarasan, R. (2013) Modeling of Experimental Data for the Adsorption of Methyl Orange from Aqueous Solution Using a Low Cost Activated Carbon Prepared from Prosopisjuliflora. *Polish Journal of Chemical Technology*, **15**, 29-39. https://doi.org/10.2478/pjct-2013-0021

[37] Kausar, A., Iqbal, M., Javed, A., Aftab, K., Nanzli, Z., Bhatti, H.N. and Nouren, S. (2018) Dyes Adsorption Using Clay and Modified Clay: A Review. *Journal of Molecular Liquids*, **256**, 395-407. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.034

[38] Ghosh, D. and Bhattaryya, K.G. (2002) Adsorption of Methylene Blue on Kaolinite. *Applied Clay Science*, **20**, 295-300. https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00081-3

[39] Doğan, M., Özdemir, Y. and Alkan, M. (2007) Adsorption Kinetics and Mechanism of Cationic Methyl Violet and Methylene Blue Dyes onto Sepiolite. *Dyes and Pigments*, **75**, 701-713. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.07.023