



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE MUSTAPHA STAMBOULI DE MASCARA

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

Mémoire de fin d'étude

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de :
Doctorat

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés et environnement

Dépollution par l'argile naturelle et traitée : Étude expérimentale et modélisation du processus d'adsorption / désorption

Présenté par : **BOUROUIS Mohammed**

Le 17-07-2025 Devant le jury

M. BOUHADDA Youcef	Pr	Université Mustapha Stambouli de Mascara	Président
M. BELLIL Ali	Pr	Université d'Oran	Examineur
M. HAMAM Nabil	MCA	Université Mustapha Stambouli de Mascara	Examineur
M.LADJALI Samir	MCA	Université Mustapha Stambouli de Mascara	Examineur
M DJEBBAR Mustapha	Pr	Université Mustapha Stambouli de Mascara	Rapporteur
M. Sahnoun Ali Yacine	Pr	Université nationale polytechnique d'Alger	Co-Rapporteur

Année universitaire : 2024-2025



Remerciement

Avant toute chose nous remercions Allah le tout puissant donner la force et la patience, la santé, le courage, pour son guide qui m'ont permis de réaliser ce travail.

Je tiens vivement à remercier Pr.Djebbar Mustapha d'avoir accepté de m'encadrer et de m'orienter vers un sujet qu'il a su rendre plus que plaisant avec sa patience sa bienveillance et surtout ses conseils plus que précieux.

*Nous tenons à remercier, Monsieur **BOUHADDA Youcef** le président du jury de ce mémoire.*

Tous nos remerciements vont aux membres du jury, pour avoir accepté d'examiner ce mémoire.

Nos remerciements vont également à tous les enseignants et les responsables de notre département.

Enfin, nous exprimons également nos remerciements :

Les plus sincères à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire, aussi tout les travailleurs du département des Génie des procédés pour l'aide et le soutien qu'ils m'ont apporté tout au long de ce travail.

Je profite de cette occasion pour remercier et exprimer ma gratitude à tous mes amis de la faculté de science et technologie qui m'ont apporté leur coopération.

Merci d'abord à dieu, puis merci à tous.

Dédicace

A mes très chers et tendres parents

Pour leurs encouragements et soutien

A tous ceux qui me sont chers:

Mes frère et sœurs

A tous mes amis

A tous mes collègues

Résumé :

Une argile naturelle (ouest d'Algérie), a été purifiée et caractérisée par pH-métrie, IR, XRD et XRF, MET, UV-visible, Adsorption Atomique et MEB. Les résultats obtenus ont montré que l'argile a un rapport massique $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ qui est entre **3,44** et **3,03** pour argile naturelle et **Na-Montmorillonite** respectivement. Cet écart suggère la présence d'une quantité importante de silice libre ce forme d'impureté. Les caractérisations par IR, XRD et XRF, SEM et MEB ont montré que l'argile utilisée est composée de quartz comme impureté majeure, d'illite, Kaolinite et principalement de montmorillonite, et on a testé leurs capacité de rétention sur des cations métallique et le colorant tel que (Co^{2+} et Ni^{2+}) et le bleu de méthylène (MB) a différentes valeurs de pH, et la concentration initiale et temps de contacts . Les résultats de l'isotherme d'adsorption ont été bien ajustés à l'aide de Treize modèles mathématiques d'isothermes d'adsorption conçues avec le logiciel Origin24. La capacité d'adsorption de **Bleu de Méthylène** et des ions Ni^{+2} et Co^{+2} testé **l'argile naturelle et Na-montmorillonite sont comme suit (250- 277,77) mg/g pour Bleu de Méthylène** et moins élevée de **(62,5 - 100) et (36,7647- 81,3008) mg/g** pour des ions Ni^{+2} et Co^{+2} adsorbé respectivement par l'argile naturelle et la Na-montmorillonite, montre que l'argile pourrait être utilisée comme adsorbant pour l'élimination de ces polluants. On a déduit que la cinétique d'adsorption de **Bleu de Méthylène** et l'ion Ni^{2+} et Co^{+2} sur **l'argile naturelle et Na-montmorillonite** peut être décrite par une cinétique du pseudo-premier-ordre et les coefficients de corrélation R^2 sont très proches de 1. Une régression non linéaire a été utilisée dans ce travail pour évaluer l'applicabilité du modèle. L'étude thermodynamique montre que l'adsorption est endothermique en faveur avec une physisorption pour Bleu de Méthylène et les ions de Ni^{+2} et Co^{+2} . Le plan d'expérience est utilisé pour l'étude de l'adsorption de colorant de (BM) et des ions Ni(II) et Co(II) par l'argile au le plan composite centré sont conçues et déterminées par le logiciel **Design-Expert 12**.

Abstract:

A natural clay (western Algeria), was purified and characterized by pH-metry, IR, XRD and XRF, SEM, UV-visible, Atomic Adsorption and SEM. The results obtained showed that the clay has a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mass ratio which is between 3.44 and 3.03 for natural clay and Na-Montmorillonite respectively. This difference suggests the presence of a significant amount of free silica as an impurity. Characterizations by IR, XRD and XRF, SEM and SEM showed that the clay used is composed of quartz as a major impurity, illite, Kaolinite and mainly Na-montmorillonite, and their retention capacity on metal cations and dye such as (Co^{2+} and Ni

$2+$) and methylene blue (MB) was tested at different pH values, and initial concentration and contact time. The results of adsorption isotherm were well fitted using eight mathematical models of adsorption isotherms designed with Origin24 software. The adsorption capacity of Methylene Blue and Ni^{+2} and Co^{+2} ions tested natural clay and Na-montmorillonite are as follows (250-277.77) mg/g for Methylene Blue and lower (62.5-100) and (36.7647-81.3008) mg/g for Ni^{+2} and Co^{+2} ions adsorbed by natural clay and Na-montmorillonite respectively, shows that clay could be used as an adsorbent for the removal of these pollutants. It was deduced that the adsorption kinetics of Methylene Blue and Ni^{2+} and Co^{+2} ions on natural clay and Na-montmorillonite can be described by pseudo-first-order kinetics and the correlation coefficients R^2 are very close to 1. Nonlinear regression was used in this work to evaluate the applicability of the model. The thermodynamic study shows that the adsorption is endothermic in favor with physisorption for Methylene Blue and Ni^{+2} and Co^{+2} ions. The experimental design is used for the study of the adsorption of (BM) dye and Ni(II) and Co(II) ions by clay at the centered composite plane are designed and determined by **Design-Expert 12** software.

ملخص

تمت تنقية الطين الطبيعي (غرب الجزائر) وتميز بقياس الأس الهيدروجيني، الأشعة تحت الحمراء، XRF و XRD، SEM، الأشعة فوق البنفسجية المرئية، الامتزاز الذري و SEM. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن الطين لديه نسبة كتلة SiO_2/Al_2O_3 والتي تتراوح بين 3.44 و 3.03 للطين الطبيعي و Na-Montmorillonite على التوالي. يشير هذا التناقض إلى وجود كمية كبيرة من السيليكا الحرة في هذا النوع من الشوائب. أظهرت التوصيفات بواسطة IR و XRD و XRF و SEM و SEM أن الطين المستخدم يتكون من الكوارتز كشوائب الكبرى والإليت والكاولينيت والمونتموريلونيت بشكل رئيسي، وتم اختبار قدرتها على الاحتفاظ على الكاتيونات المعدنية والصبغات مثل (Ni(II) و Co(II)) وأزرق الميثيلين (MB) عند قيم pH مختلفة والتركيز الأولي وزمن التلامس. تم الحصول على نتائج ايزوثرم الامتزاز بشكل جيد باستخدام ثمانية نماذج ايزوثرم رياضية للامتزاز تم تصميمه باستخدام برنامج Origin24. إن قدرة الامتزاز لأيونات أزرق الميثيلين و Ni^{+2} و Co^{+2} التي تم اختبارها على الطين الطبيعي والنامونتموريلونيت هي كما يلي (250-277.77) ملغم/جم للميثيلين الأزرق وأقل من (62.5-100) و (36.7647-81.3008) ملغم/جم لأيونات Ni^{+2} و Co^{+2} الممتصة على التوالي بواسطة الطين الطبيعي و يُظهر Na-Montmorillonite أنه يمكن استخدام الطين كمادة ماصة للتخلص من هذه الملوثات. تم استنتاج أن حركية الامتزاز لأزرق الميثيلين وأيون Ni^{2+} و Co^{+2} على الطين الطبيعي و Na-Montmorillonite يمكن وصفها بواسطة حركية الدرجة الأولى الزائفة ومعاملات الارتباط R^2 قريبة جداً من 1. تم استخدام الانحدار غير الخطي في هذا العمل لتقييم مدى قابلية تطبيق النموذج. أظهرت الدراسة الديناميكية الحرارية أن الامتزاز ماص للحرارة لصالح الامتصاص الفيزيائي لأيونات الميثيلين الأزرق و Ni^{+2} و Co^{+2} تم استخدام التصميم التجريبي لدراسة امتزاز أيونات الصبغة (BM) و Ni(II) و Co(II) بواسطة الطين في المخطط المركب المركزي وتم تصميمه وتحديدته بواسطة برنامج Design-Expert 12.

SOMMAIRE

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	2
Chapitre I Généralités sur les Argiles	
I. Introduction.....	15
I.1. Définition	15
I.2.. structure et cristalochimie des argiles	16
I.2.1. Couche tétraédrique	16
I.2.2. Couche octaédrique :.....	17
I.2.3. Espace interfoliaire	17
I.3. Classification des minéraux argileux	18
I.3.1. Les minéraux de type 1/1 (T-O).....	18
I.3.2. Les minéraux de type	20
I.3.3. Structure cristalline du feuillet élémentaire	21
I.4. Propriétés des argiles	22
I.4.1. Colloïdale.....	22
I.4.2. Dispersion	22
I.4.3. Gonflement et hydratation.....	22
I.4.4. L'Ions Adsorbée.....	23
I.5. Domaines d'utilisation des argiles	23
I.6. Les impuretés dans les argiles	23
I.7. Activation des argiles.....	23
I.8. Les Bentonites	24
I.8.1. définition	24
I.8.2. Origine de la bentonite :.....	24
I.8.3. Structure de la bentonite :	24
I.8.4. Composition chimique de la bentonite :	25
I.8.5. Formule chimique de la montmorillonite :	25
I.8.6. Propriétés et caractéristiques de la montmorillonite :	25
I.8.6.1. Capacité d'échange cationique (CEC) :	25
I.8.6.2. Liaisons interfoliaires :.....	25
I.8.6.3. l'Espace interfeuille :	26
I.8.6.4. Charge Compensateurs :	26

I.8.6.5. Mesurer de la C.E.C:.....	26
I.8.7. Application de la bentonite :	26

Chapitre II Adsorption/ Désorption

II. Introduction:	30
II.1. l'adsorption:.....	30
II.1.1. définition:.....	30
II.1.2. Les types d'adsorption	30
II.1.2.1. Adsorption physique	30
II.1.2.2. Adsorption chimique	31
II.1.3. Mécanisme et cinétique d'adsorption	31
II.1.4. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption :	32
II.1.5. Les isothermes d'adsorption	33
II.1.5.1. Classification des isothermes d'adsorption :.....	33
II.1.6. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption :.....	34
II.1.6.1: Le modèle de Langmuir	34
II.1.6.2. Le modèle de Freundlich :	35
II.1.6.3. Le modèle de Temkin	36
II.1.6.4. Le modèle de Halsey	37
II.1.6.5. Le modèle de Harkin–Jura	37
II.1.6.6. Le modèle de Redlich–Peterson	37
II.1.6.7. Le modèle de Jovanovic	38
II.1.6.8. Le modèle de Elovich	39
II.1.6.9. Le modèle du pseudo-premier-ordre :	39
II.1.6.10. Le modèle du pseudo second ordre:	40
II.1.6.11. Le modèle du Power Fonction :.....	40
II.1.6.12. Le modèle de l'Avrami	40
II.1.6.13. Etude thermodynamique	41
II.1.6.14. Modèle Diffusion interne ou intraparticulaire	41
II.1.7. Types et nature d'adsorbants :.....	42
II.1.8. nature du solvant et l'adsorbât	42
II.1.9. Désorption à l'équilibre	43
II.1.9.1. Différents modes de désorption :	44
II.1.9.2. Désorption physique :	44
II.1.9.3. Désorption chimique:.....	44
II.1.9.4. Désorption par gradient de concentration :	44
II.1.9.5. Limitations du phénomène de désorption :	44

II.1.9.6. Etudes de désorption :	45
II.1.10. Le plan surface de réponse:.....	45
II.1.10.1. Méthodologie de la surface de réponse:	45
II.1.10.2. Surfaces de réponse et la Méthode d'optimisation :	46
II.1.10.3. L'ANOVA :	47
II.1.10.4. Plan composite centrale(PCC) :	47
II.1.10.5. Optimisation :	47
II.2. Généralités sur les métaux lourds et les colorants	47
II.2.1. Les colorants	47
II.2.1.1.1.Définition	47
II.2.1.2. Chromophores par définition	47
II.2.1.3. Auxochromes par définition	47
II.2.1.4. Classification des colorants :	48
II.2.1.4.1. Classification chimique:	48
II.2.1.4.2. Les colorants azoïques	48
II.2.1.4.3. Les colorants anthraquinoniques.....	48
II.2.1.4.4.Les colorants triphénylméthanés.....	49
II.2.1.4.5. Les colorants indigoïdes	49
II.2.1.4.6.Les phthalocyanines:.....	49
II.2.1.4.7.Les colorants xanthènes :	49
II.2.1.4.8.Les colorants nitrés et nitrosés :	49
II.2.1.5. Classification selon l'application :	50
II.2.1.5.1 colorants acides (anioniques) :	50
II.2.1.5.2. colorants basiques (cationiques) :	50
II.2.1.5.3. colorants dispersés :	50
II.2.1.5.4. colorants à mordants:	51
II.2.1.5.5. colorants directs:	51
II.2.1.5.6. colorants alimentaires :	51
II.2.1.6. Le bleu de méthylène :	52
II.2.1.6.1. Impact des colorants sur santé et l'environnement :	52
II.2.1.6.2. Impact des colorants sur la santé :	52
II.2.2. Les métaux lourds :	53
II.2.2.1. Généralités sur les métaux lourds :	53
II.2.2.2. Caractéristiques physicochimiques du cobalt et le nickel :	53
II.2.2.2.1. Définition du cobalt :	53
II.2.2.2.2. Définition du nickel :	53
II.2.2.3 Les Utilisations du cobalt et le nickel :	54

II.2.2.4 Impact du cobalt et le nickel sur santé et l'environnement :.....	54
II.2.2.5. Les normes:.....	55
II.3. Conclusion.....	56

Chapitre III Traitement et Caractérisation de l'argile

III. Introduction:	65
III.1. Traitement de l'argile naturelle :	65
III.1.1. Etape physique :	66
III.1.2. Etape chimique :	67
III.2. Caractérisation physico-chimique de l'argile :.....	69
III.2.1. Méthodes de caractérisation:	69
III.2.1.1. Diffraction des rayons X (DRX) :	69
III.2.1.2. Infrarouge à transformée de Fourier (IR):.....	72
III.2.1.3. Spectrophotométrie ultraviolet/visible :	72
III.2.1.4. Analyse spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF) :	72
III.2.1.5. Analyse Microscopie Electronique en Transmission (MET) :	73
III.2.1.6. Microscopie électronique à balayage (MEB):.....	73
III.2.2. Résultats et discussions DRX et XRF:.....	73
III.2.2.1. caractérisation physico-chimique de l'argile:.....	73
III.2.2.1.1. Composition chimique de l'argile :	73
III.2.2.1.2. Structure chimique de l'argile :	74
III.2.3. Résultats et discussions IR :	78
III.2.4. Résultats et discussions TEM :	79
III.2.1.1. Résultats et discussions MEB :.....	80
III.3. Conclusion :.....	81

Chapitre IV Modélisation du processus d'Adsorption des Polluants par l'argile

VI.1. Introduction :	86
VI.2. Structure de Blue de méthylène :	86
VI.3. Les expériences d'adsorption de bleu de méthylène :.....	87
VI.3.1. L'influence du pH :.....	87
VI.3.2 L'influence de la température :.....	87
VI.3.3. L'influence de la concentration initiale en Blue de méthylène :	87
VI.4. analyse des résultats :	88
VI.4.1. Adsorption du Blue de méthylène par l'argile naturelle et Na-Montmorillonite :	88
VI.4.2. Application à L'adsorption:	89
VI.4.2.1. Effet de la concentration initiale et le temps de contacte en Blue de méthylène :	89
VI.4.2.2. Effet du pH sur la capacité de rétention de Blue de méthylène :	90
VI.5. Etude de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène	93

VI.6. Etude Thermodynamique.....	97
VI.7. Etude de Mécanisme de la cinétique d'adsorption.....	99
IV.8. Résultats et discussions d'absorption du bleu de méthylène.....	107
VI.9. Conclusion.....	109
VI.10. Les expériences d'adsorption d'ions de Ni^{+2} et Co^{+2} :.....	110
VI.10.1. Préparation des solutions aqueuses :.....	110
VI.10.2. Mode opératoire :.....	110
VI.11. L'influence de la concentration initiale sur l'ions Ni^{+2} et Co^{+2} :.....	112
VI.12. analyse des résultats :.....	113
VI.12.1. Adsorption des ions Ni^{+2} et Co^{+2} par l'argile naturelle et Na-Montmorillonite :.....	113
VI.12.2. Application à adsorption:.....	113
VI.12.2.1. Effet de la concentration initiale en cations Ni^{+2} et Co^{+2} :.....	113
VI.12.2.2. L'influence du temps de contacts :.....	116
VI.12.2.3. L'influence du pH :.....	116
VI.12.2.4. L'influence de la température:.....	116
VI.12.2.5. Effet du pH sur la capacité de rétention en cations Ni^{+2} et Co^{+2} :.....	118
VI.13. Etude de l'isotherme d'adsorption du ion Ni^{+2} sur l'argile naturelle et Na montmorillonite. :.....	119
VI.14. Résultats et Discussions de l'adsorption du cation Nickel (Ni^{+2}) :.....	125
VI.15. Etude de l'isotherme d'adsorption de l'ion de cobalt (Co^{+2}) :.....	127
VI.16. Résultats et Discussions de l'adsorption du cation Nickel (Co^{+2}) :.....	133
VI.17. Mécanisme de la cinétique d'adsorption en ions Ni^{+2} et Co^{+2} :.....	134
VI.17.1. Étude Mécanisme cinétique d'ions Ni^{+2} :.....	135
VI.17.2. Étude Mécanisme cinétique d'ions Co^{+2} :.....	136
VI.18. Etude Thermodynamique d'ions Ni^{+2} et Co^{+2} :.....	136
VI.19. Etude de l'isotherme et la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène et l'ions de Co(II), Ni(II) sur l'argile naturelle et Na montmorillonite appliqué au modèle non linéaire. :.....	139
VI.19.1. Etude de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile naturelle et Na montmorillonite appliqué au modèle non linéaire. :.....	139
VI.19.2 Étude cinétique du bleu de méthylène :.....	141
VI.19.3. Etude de l'isotherme d'adsorption du ion Co(II) sur l'argile naturelle et Na montmorillonite appliqué au modèle non linéaire. :.....	144
VI.19.4. Étude cinétique d'ion Co(II) :.....	146
VI.19.5. Etude de l'isotherme d'adsorption du ion Ni (II) sur l'argile naturelle et Na montmorillonite appliqué au modèle non linéaire :.....	148
VI.19.6. Étude cinétique d'ion Ni(II) :.....	150
VI.20. Fonctions d'erreur statistique :.....	152
VI.20.1.. Calcule statistique des valeurs de (BM) :.....	153
VI.20.2. Calcule statistique des valeurs CO(II) :.....	154

VI.20.3. Calcule statistique des valeurs Ni(II):	155
VI.21. Désorption des ions Ni ⁺² et Co ⁺² et Celui du Colorant BM :	156
VI.22. Conclusion:	157
VI.23. Plan d'expériences :	159
VI.23.1. Effets des facteurs sur la réponse :	159
VI.23.2. Plan d'expérimentation et la réalisation des expériences:.....	159
VI.23.3. Analyse des statistiques :.....	161
VI.23.3.1. Analyse de variance (ANOVA):	161
VI.23.3.2. Vérification de l'adéquation du modèle :.....	162
VI.23.3.3. Equations des modèles de régression linéaire:.....	163
VI.23.4. Effets des interactions des paramètres:	164
VI.23.4.1. Représentation du modèle d'adsorption de ion Ni(II) sur l'argile :	164
VI.23.4.2. Représentation du modèle d'adsorption d'ion Co (II) sur l'argile:	165
VI.23.4.3 Représentation du modèle d'adsorption de (BM) sur l'argile :.....	166
VI.23.5. Optimisation:.....	171
VI.24. Références :	173
VI.25. Conclusion Générale :	177
ANNEXE :	163

Liste des Tableaux

Tableau I-1 : Classification des principaux groupes de minéraux argileux.....	19
Tableau III-1 XRF Composition chimique des argiles naturelle et Na-Montmorillonite exprimée en pourcentage massique d'oxyde :	74
Tableau III-2:Analyse DRX de l'Argiles Naturelle – Na-montmorillonite:.....	74
Tableau III-3:Analyse BET de l'Argiles Naturelle – Na-montmorillonite :	74
Table IV. 1. Paramètres du Modèle de Langmuir et Freundlich de l'adsorption du bleu de méthylène par l'argile naturelle et Na- montmorillonite:	96
Table IV. 2. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Bleu de méthylène par l'argile naturelle et Na- montmorillonite. :	98
Table IV.3. Paramètres cinétiques d'adsorption du Bleu de Méthylène à différentes concentrations pour l'argile naturelle et Na-montmorillonite.:	101
Tableau IV.4 : d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile naturelle et Na- montmorillonite : ...	108
Figure IV.5. Modèle de de diffusion intra-particulaire pour l'isotherme d'adsorption du c Nickel (Ni ⁺²) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.:	125
Tableau IV-6: Paramètres du Modèle de l'isotherme d'adsorption Co ⁺² par l'argile naturelle et Na-montmorillonite:.....	133
Table IV.7. Paramètres cinétiques de Pseudo-premier et second ordre d'adsorption de cation Ni ⁺² par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.:.....	138
Table IV.8. Paramètres cinétiques de Pseudo-premier et second ordre d'adsorption de cation Co ⁺² par l'argile naturelle et Na-montmorillonite:.....	133

Table IV. 9. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Ni^{+2} et Co^{+2} par l'argile naturelle et Na- montmorillonite..:	141
Table IV. 10. Valeurs des paramètres du modèle non linéaire cinétique générées par l'adsorption (BM) sur l'Argile naturel :	153
Table IV. 11. Valeurs des paramètres du modèle non linéaire cinétique générées par l'adsorption (BM) sur la Na-montmorillonite..:	153
Table IV. 12. Valeurs des paramètres des modèles non linéaire isothermes d'équilibre pour l'adsorption du (BM) sur la Na-montmorillonite..:	153
Table IV. 13. Valeurs des paramètres des modèles non linéaire isothermes d'équilibre pour l'adsorption du (BM) sur l'Argile naturel..:	154
Table IV. 14. Valeurs des paramètres du modèle non linéaire cinétique générées par l'adsorption l'ion $Co(II)$ sur l'Argile naturel..:	154
Table IV. 15. Valeurs des paramètres du modèle non linéaire cinétique générées par l'adsorption l'ion $Co(II)$ sur la Na-montmorillonite..:	154
Table IV. 16. Valeurs des paramètres des modèles non linéaire isothermes d'équilibre pour l'adsorption du l'ion $Co(II)$ sur la Na-montmorillonite..:	154
Table IV. 17. Valeurs des paramètres des modèles non linéaire isothermes d'équilibre pour l'adsorption du l'ion $Co(II)$ sur l'Argile naturel..:	154
Table IV. 18. Valeurs des paramètres du modèle non linéaire cinétique générées par l'adsorption l'ion $Ni(II)$ sur l'Argile naturel..:	155
Table IV. 19. Valeurs des paramètres du modèle non linéaire cinétique générées par l'adsorption l'ion $Ni(II)$ sur la Na-montmorillonite..:	155
Table IV. 20. Valeurs des paramètres des modèles non linéaire isothermes d'équilibre pour l'adsorption du l'ion $Ni(II)$ sur la Na-montmorillonite..:	155
Table IV. 21. Valeurs des paramètres des modèles non linéaire isothermes d'équilibre pour l'adsorption du l'ion $Ni(II)$ sur l'Argile :	155
Table IV. 22. Quantités d'absorption a l'équilibre du Modèle non linéaire et linéaire ions de $Ni(II)$ et $Co(II)$ et celle de colorant de (BM) adsorbée par Argile naturel et Na-montmorillonite :	156
Table IV. 23. quantité d'absorption ions de $Ni(II)$ et $Co(II)$ et celle de colorant de (BM) adsorbée par différents adsorbants :	156
Table IV. 24. capacité maximum d'absorption ions de $Ni(II)$ et $Co(II)$ et celle de colorant de (BM) adsorbée par différents adsorbants :	156
Tableau IV.25. Les facteurs indépendants et leurs niveaux codés et réel pour le PCC:	159
Tableau VI.26. Matrice de la conception expérimentale et résultats de la capacité d'adsorption de BM et les ions $Ni(II)$ et $Co(II)$ par l'argile:	160
Tableau VI.27: Analyse statistique des résultats expérimentaux de l'adsorption des ions $Ni(II)$ et $Co(II)$ et BM :	161
Tableau IV.28. Les coefficients statistiques pour valider les modèles.:	162
Tableau IV.29 : Les paramètres optimaux et validation des deux modèles :	171

Liste des Figures

Figure I-1: Représentation de couche Tétraédrique :	17
Figure I-2: Représentation de couche Octaédrique :	17

Figure I-3: Espace interfoliaire de l'argile :	18
Figure I-4: Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux kaolinite. :	19
Figure I-5 : Structure de la montmorillonite :	20
Figure I-6: Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux Montmorillonite sodique. :	21
Figure I-7 : distance interfeuille de la montmorillonite :	24
Figure II-1: Adsorption Physico-chimique :	31
Figure II-2: Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein de la phase adsorbant.:	32
Figure II-3: Typologie des isothermes :	34
Figure II-4: Phénomène de L'Adsorption / Désorption.:	43
Figure II-5 : structure du colorant azoïque :	48
Figure II-6 : Colorants nitrés et nitrosés possèdent une structure simple:	50
Figure II-7 : Colorants directs :	51
Figure II-8 : Colorants Bleu de méthylène:	52
Figure II-9: vitamine B ₁₂ et le cobalt :	55
Figure III-1 : Balance utilisée.:	65
Figure III-2 : Traitement physique de l'Argile :	66
Figure III-3 : Mesure de PH de la solution avec PH-mètre.:	67
Figure III.4 Le séché à l'étuve à 110 °C de l'argile purifiées :	68
Figure III.5 Argile purifiées (Na-Montmorillonite) :	68
Figure III-6: schéma du principe de fonctionnement de rayons X :	70
Figure III-7: DRX diffraction Rayons X (D4 ENDEAVOR -Bruker):	70
Figure III-8 : XRF spectrométrie de fluorescence des rayons X (Analyzer Pro - Xeposc-146448). :	71
Figure III-9 : spectres IR spectromètre Agilent Technologies Cary 630:	71
Figure III-10 La Cuve de la spectrophotométrie UV- visible :	72
Figure III-11-12 : Spectres DRX de Na-Montmorillonite et l'argile Naturelle.:	76
Figure III-13-14 : Spectres IR de l'argile Naturelle et Na-Montmorillonite :	78
Figure III-15 : PHOTOS MET de l'argile naturelle et Na-Montmorillonite.:	80
Figure III-16 : PHOTOS MEB de l'argile naturelle et Na-Montmorillonite :	80
Figure IV.1: Structure de Bleu de méthylène.:	85
Figure IV.2: Courbe de variation de l'absorbance en fonction de la concentration de Bleu de méthylène à $\lambda_{max} = 640$ nm.:	87
Figure IV.3: Courbe d'étalonnage Bleu de méthylène avec $R^2 = 0.99$.:	88
Figure IV.4 : Effet de la variation du pH sur l'adsorption Bleu de méthylène par l'argile Naturelle et Na-montmorillonite :	90
Figure IV.5. Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur l'élimination du colorant bleu de méthylène sur Na-montmorillonite :	91

Figure IV.6. Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur l'élimination du colorant bleu de méthylène sur l'argile naturelle :.....	91
Figure IV.7. Effet de la température sur l'élimination du colorant bleu de méthylène sur d'argile brute et Na-Montmorillonite:	92
Figure IV.8: Modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par la Na-montmorillonite:.....	94
Figure IV.9. Modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile naturelle. :.....	94
Figure IV.10 : Modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par la Na-montmorillonite:.....	94
Figure IV.11. Modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile naturelle :.....	94
Figure IV.12 : La courbe de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température pour l'adsorption de bleu de méthylène par l'argile naturelle et Na- montmorillonite.:.....	97
Figure IV-13 Modèle cinétique pseudo-premier-ordre de l'adsorption du Bleu de Méthylène par l'argile naturelle et Na-montmorillonite :.....	99
Figure IV-14 Représentation du modèle cinétique pseudo-second-ordre de l'adsorption du Bleu de Méthylène par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.:	99
Figure IV.15. Modèle de Temkin pour l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile naturelle et Na-montmorillonite. :.....	101
Figure IV.16. Modèle de Halsey pour l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile naturelle et Na-montmorillonite:.....	101
Figure IV.17. Modèle de Harkin–Jura pour l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.:	102
Figure IV.18. Modèle de Jovanovic pour l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.:.....	102
Figure IV.19. Modèle de Redlich–Peterson pour l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile naturelle et Na-montmorillonite :.....	103
Figure IV.20. Modèle d'Elovich pour l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile naturelle et Na-montmorillonite:.....	103
Figure IV.21. Modèle d'Avrami pour l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile naturelle et Na-montmorillonite :.....	104
Figure IV.22. Modèle de Power Function pour l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile naturelle et Na-montmorillonite:.....	104
Figure IV.23. Représente le tracé du modèle de diffusion intra-particulaire d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile naturelle et Na-montmorillonite :.....	105
Figure IV.24: Courbe d'étalonnage cobalt Co^{+2} :.....	109
Figure IV.25: Courbe d'étalonnage nickel Ni^{+2} :.....	109
Figure IV.26: Isotherme d'adsorption du cation de cobalt (Co^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.:.....	111
Figure IV.27: Isotherme d'adsorption du cation de Nickel (Ni^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite. :.....	111

Figure IV.28 : Effet de temps sur l'adsorption de l'ion Co^{+2} par l'argile Naturelle et Na-montmorillonite:.....	112
Figure IV.29 : Effet de temps sur l'adsorption du ion Ni^{+2} par l'argile Naturelle et Na-montmorillonite. :.....	113
Figure IV.30 : Effet de la variation du pH sur l'adsorption du ion de Nickel (Ni^{+2}) par l'argile Naturelle et Na-montmorillonite:.....	114
Figure IV.31 : Effet de la variation du pH sur l'adsorption du ion de cobalt (Co^{+2}) par l'argile Naturelle et Na-montmorillonite :.....	116
Figure IV.32 : Effet de la température sur l'élimination d'ion de Ni(II) sur d'argile brute et Na-Montmorillonite:.....	115
Figure IV.33 : Effet de la température sur l'élimination d'ion de Co(II) sur d'argile brute et Na-Montmorillonite:.....	115
Figure IV.34. Modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption d'ion de Nickel (Ni^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite:.....	116
Figure IV.35. Modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption d'ion de Nickel (Ni^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite :.....	116
Figure IV.36. Modèle d'Elovich pour l'isotherme d'adsorption d'ion de Nickel (Ni^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite:.....	117
Figure IV. 37. Modèle de Halsey pour l'isotherme d'adsorption d'ion Nickel (Ni^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite :.....	117
Figure IV.38. Modèle de Harkin–Jura pour l'isotherme d'adsorption d'ion de Nickel (Ni^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite:.....	118
Figure IV.39. Modèle de Jovanovic pour l'isotherme d'adsorption d'ion de Nickel (Ni^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite :.....	118
Figure IV.40. Modèle de Redlich–Peterson pour l'isotherme d'adsorption d'ion de Nickel (Ni^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite:.....	119
Figure IV.41. Modèle de Temkin pour l'isotherme d'adsorption d'ion de Nickel (Ni^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite :.....	119
Figure IV.42. Modèle d'Avrami pour l'isotherme d'adsorption d'ion de Nickel (Ni^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite:.....	120
Figure IV.43. Modèle de Power Function pour l'isotherme d'adsorption d'ion de Nickel (Ni^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite:.....	120
Figure IV.44. Modèle de diffusion intra-particulaire pour l'isotherme d'adsorption d'ion de Nickel (Ni^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite:.....	121
Figure IV.45. Modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption d'ion de cobalt (Co^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite :.....	124
Figure IV.46. Modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption d'ion de cobalt (Co^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite:.....	124
Figure IV.47. Modèle de Temkin pour l'isotherme d'adsorption d'ion de cobalt (Co^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite :.....	125
Figure IV.48. Modèle de Redlich–Peterson pour l'isotherme d'adsorption d'ion de cobalt (Co^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite:.....	125

Figure IV.49. Modèle de Jovanovic pour l'isotherme d'adsorption d'ion de cobalt (Co^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite :	126
Figure IV.50. Modèle de Harkin–Jura pour l'isotherme d'adsorption d'ion de cobalt (Co^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.:	126
Figure IV.51. Modèle de Halsey pour l'isotherme d'adsorption d'ion de cobalt (Co^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite :	127
Figure IV.52. Modèle d'Elovich pour l'isotherme d'adsorption d'ion de cobalt (Co^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.:	127
Figure IV.53. Modèle d'Avrami pour l'isotherme d'adsorption d'ion de cobalt (Co^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite :	128
Figure IV.54. Modèle de Power Function pour l'isotherme d'adsorption d'ion de cobalt (Co^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.:	128
Figure IV.55. Modèle de diffusion intra-particulaire pour l'isotherme d'adsorption d'ion de cobalt (Co^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite :	129
Figure IV-56 Représentation du modèle cinétique pseudo-second-ordre de l'adsorption d'ion de Ni^{+2} par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.:	133
Figure IV-57 Modèle cinétique pseudo-premier-ordre de l'adsorption d'ion de Ni^{+2} par l'argile naturelle et Na-montmorillonite :	134
Figure IV-58 Modèle cinétique pseudo-premier-ordre de l'adsorption d'ion de Co^{+2} par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.:	135
Figure IV-59 Représentation du modèle cinétique pseudo-second-ordre de l'adsorption d'ion de Co^{+2} par l'argile naturelle et Na-montmorillonite :	136
Figure IV. 60 : La courbe de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température pour l'adsorption d'ion de Ni^{+2} par l'argile naturelle et Na- montmorillonite.:	137
Figure IV.61 : La courbe de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température pour l'adsorption d'ion Co^{+2} par l'argile naturelle et Na- montmorillonite :	138
Figure IV.62 : Modèle non linéaire de Langmuir et Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par la Na-montmorillonite:	140
Figure IV.63 : Modèle non linéaire de et Langmuir et Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile naturelle :	140
Figure IV.64 : Modèle de Temkin pour l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile naturelle et Na-montmorillonite :	141
Figure IV.65 : Représentation du modèle non linéaire de la cinétique pseudo-second-first-ordre de l'adsorption du Bleu de Méthylène par l'argile naturelle et Na-montmorillonite :	142
Figure IV.66 : Représentation du modèle non linéaire de la cinétique Modèle de diffusion intra-particulaire de l'adsorption d'ion (BM) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite :	142
Figure IV.67 : Représentation du modèle non linéaire de la cinétique Modèle de Power Function et d'Avrami de l'adsorption d'ion (BM) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite :	143
Figure IV.68 : Représentation du modèle non linéaire de la cinétique Modèle d'Elovich de l'adsorption d'ion (BM) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite :	143
Figure IV.69 : Modèle non linéaire de et Langmuir et Freundlich pour l'isotherme d'adsorption de l'ion $\text{Co}(\text{II})$ par l'argile naturelle :	144

Figure IV.70 : Modèle non linéaire de Langmuir et Freundlich pour l'isotherme d'adsorption l'ion Co(II) par la Na-montmorillonite:	145
Figure IV.71 : Modèle non linéaire de Temkin pour l'isotherme d'adsorption d'ion Co(II) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite :	145
Figure IV.72 : Représentation du modèle non linéaire de la cinétique pseudo-second ordre et intraparticule diffusion de l'adsorption d'ion Co(II) par Na-montmorillonite :	146
Figure IV.73 : Représentation du modèle non linéaire de la cinétique pseudo-second ordre et intraparticule diffusion de l'adsorption d'ion Co(II) par Argile naturel :	147
Figure IV.74 : Représentation du modèle non linéaire de la cinétique Elovich de l'adsorption d'ion Co(II) par Argile naturel et Na montmorillonite:	147
Figure IV.75 : Représentation du modèle non linéaire de la cinétique de Power Function et Avrami de l'adsorption d'ion Co(II) par Na-montmorillonite:	148
Figure IV.76 : . Modèle non linéaire de et Langmuir et Freundlich pour l'isotherme d'adsorption de l'ion Ni (II) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite:	149
Figure IV.77 : Modèle non linéaire de Temkin pour l'isotherme d'adsorption d'ion Ni (II) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite:	149
Figure IV.78 : Représentation du modèle non linéaire de la cinétique de pseudo second ordre et intraparticule diffusion de l'adsorption d'ion Ni(II) par Na-montmorillon:	150
Figure IV.79 : Représentation du modèle non linéaire de la cinétique de pseudo second ordre et intraparticule diffusion de l'adsorption d'ion Ni(II) par Argile naturel:	151
Figure IV.80 : Représentation du modèle non linéaire de la cinétique Elovich de l'adsorption d'ion Ni(II) par Argile naturel et Na-montmorillonite:	151
Figure IV.81 : Représentation du modèle non linéaire de la cinétique Power fonction et Avrami de l'adsorption d'ion Ni(II) par Argile naturel et Na-montmorillonite:	152
Figure IV.82 : Capacité d'adsorption prédite en fonction de la capacité d'adsorptions expérimentales des ions de Ni(II) et Co(II) et celui de colorant du (BM):	163
Figure IV.83. Différents profils des courbes de surface de réponses et en courbes de contour des effets d'interaction des paramètres significants conditions optimales correspondantes aux l'interaction BC (concentration initiale-PH) et BA (concentration initiale- temps de contact) sur la capacité d'adsorption des ions de Ni(II) par l'argile.:	165
Figure IV.84. Différents profils des courbes de surface de réponses et en courbes de contour des effets d'interaction des paramètres significants conditions optimales correspondantes aux l'interaction BC (concentration initiale-PH) et BA (concentration initiale- temps de contact) sur la capacité d'adsorption des ions de Co(II) par l'argile :	166
Figure IV.85. Différents profils des courbes de surface de réponses et en courbes de contour des effets d'interaction des paramètres significants des conditions optimales correspondantes aux l'interaction BC (concentration initiale-PH) et BA (concentration initiale- temps de contact) sur la capacité d'adsorption des ions de (BM) par l'argile:	167
Figure IV.86. Différents profils des courbes de surface de réponses et en courbes de contour des effets d'interaction des paramètres significants des réponses maximales correspondantes aux l'interaction BC (concentration initiale-PH) et BA (concentration initiale- temps de contact) sur la capacité d'adsorption des ions de Ni(II) par l'argile. :	168
Figure IV.87. Différents profils des courbes de surface de réponses et en courbes de contour des effets d'interaction des paramètres significants des réponses maximales correspondantes aux l'interaction BC	

(concentration initiale-PH) et BA (concentration initiale- temps de contact) sur la capacité d'adsorption des ions de Co(II) par l'argile.: 169

Figure IV.89. Différents profils des courbes de surface de réponses et en courbes de contour des effets d'interaction des paramètres signifiants des réponses maximales correspondantes aux l'interaction BC (concentration initiale-PH) et BA (concentration initiale- temps de contact) sur la capacité d'adsorption des ions de (BM) par l'argile: 170



Liste des abréviations

- DRX: Diffraction des rayons X:.....
- FTIR: Infrarouge à transformée de Fourier:.....
- BET: Brunauer, Emmett et Teller:
- XRF: Fluorescence des rayons X:.....
- MEB: Microscopie électronique à balayage:.....
- MET: Microscopie Electronique en Transmission:.....
- BM: Bleu de Méthylène :
- Ni: Nickel:
- Co: cobalt:
- CEC: capacité d'échange cationique:.....
- PCC: plan composite centrale:
- MSR: Méthodologie des surfaces de réponse:
- UV: ultraviolet:.....
- Na-Mont: Montmorillonite sodique:



INTRODUCTION

Générale

INTRODUCTION générale :

Les processus d'absorption constituent une grande importance du point de vue environnemental car ils peuvent être utilisés pour éliminer les composés toxiques des eaux usées industrielles [1]. De nombreuses industries utilisent des colorants et des métaux lourds leurs produits finaux et leur rejet dans les eaux naturelles pose de graves problèmes car Ils sont toxiques pour le milieu aquatique et nuisent à la nature esthétique de l'environnement. car ils peuvent s'accumuler dans les tissus des êtres vivants en causant une toxicité permanente et des effets cancérigènes avérés pas biodégradables [2]. De plus, ces effluents sont assez difficiles à traiter par les techniques biologiques et physico-chimiques classiques en raison de la structure complexe des polluants. Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé, mais son utilisation pose certains problèmes car elle est coûteuse et sa régénération est difficile. Pour cette raison, l'intérêt s'est récemment porté sur les matériaux à faible coût, allant dès L'argiles, ce matériau est capable d'intercaler une gamme variée de polluants organiques et de matériaux inorganiques (cations métalliques) [3]. En tant que roche, est constituée de diverses substances sous forme de particules de très petites tailles telles que: carbonates, silice, alumine, oxydes et hydroxyde, matière organique. Leurs propriétés de plasticité et d'adsorption sont dues à la présence de fines particules de tailles inférieures à μm . Les argiles, ou silicates d'alumine, Les minéraux argileux sont principalement des phyllosilicates, présentant une disposition en couches empilées [4].

L'objectif de notre travail et l'Étude expérimentale de la dépollution par l'argile naturelle et traitée suivi par une modélisation du processus d'adsorption et simulation optimisation des résultats. Afin de réaliser les expériences d'adsorption, différents prétraitements physico-chimique ont été réalisé pour la modification de notre l'argile, parmi lesquelles élimination des composée de quartz comme impureté majeure par sédimentation est ont a effectué un traitement chimique avec H_2O_2 , pour éliminer matières organiques de l'argile. Ont testés l'argile pour améliorer sa stabilité ainsi que sa capacité d'adsorption, le rendant adapté pour usage industriel. Les échantillons d'argile préparés ont été caractérisés par plusieurs méthodes d'analyses telles que DRX, FTIR, XRF, MET et MEB. Les différents types d'argiles préparés au cours de ce travail ont été utilisés comme des adsorbants pour l'élimination des ions métalliques à savoir le cobalt et le nickel et celui de BM. Les solutions traitées sont des solutions synthétiques préparées dans l'eau distillée. L'effet du pH de la solution sur la capacité d'adsorption de l'argile a été examiné. L'équilibre et la cinétique du processus d'adsorption ont ensuite été évalués et il a été constaté que les deux dépendent du traitement

INTRODUCTION générale

effectué sur notre argile. Par conséquent, la liaison à l'équilibre a été décrite en termes de Langmuir ou Les isothermes de Freundlich, et les données cinétiques ont été ajustées selon le modèle de premier et second ordre, à partir duquel la constante de vitesse de sorption et la capacité d'équilibre ont été déterminés. Ces trois paramètres dépendent de la concentration initiale du temps de contact et le PH.

Le travail s'articule principalement sur deux parties, la première partie consiste à une étude bibliographique, qui comporte deux chapitres où on s'est intéressé à donner quelques connaissances concernant l'argile et les différentes étapes de d'adsorption / désorption des polluants.

Chapitre I : Généralités sur les Argiles.

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption / désorption des polluants.

La partie suivante consiste à une étude expérimentale subdivisée en deux chapitres Comporte les méthodes et matériels utilisés pour les différentes étapes de Traitement et caractérisation de l'argile et pour l'adsorption / désorption des polluants.

Chapitre III : Traitement et caractérisation de l'argile

Enfin, le Quatrième chapitre concerne la discussion des résultats obtenus lors de cette étude.

Chapitre IV : Modélisation du processus d'adsorption à l'aide de Plusieurs équations mathématique linéaire et non linéaire et simulé optimisé par un logiciel Design-Expert 12.

Référence :

[1] **Robinson T**, McMullan G, Marchant R and Nigam P, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour Technol* 77: 247-255 (2001).

[2] **An H.K., Park B.Y., Kim D.S., (2001)**. Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Wat. Res*, Vol. 35, No. 15, pp. 3551–3556..

[3]**Costantino U., Ambrogi V., Nocchetti M., Perioli L. (2008)**. Hydrotalcite-like compounds: versatile layered hosts of molecular anions with biological activity. *Micro-porous and Mesoporous Materials* 107, pp.149–160.

[4]Kumari, N., Mohan, C., Kumari, N., & Mohan, C. (2021). Basics of Clay Minerals and Their Characteristic Properties. In *Clay and Clay Minerals*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.97672>

Chapitre I

Généralités sur les Argiles



I. Introduction :

L'argile c'est une matière connue depuis l'Antiquité. L'abondance et l'existence de l'argile expliquent ses excellentes utilisations dans le temps. Elles se forment le plus souvent par l'altération des minéraux de roches sous l'action des eaux, soit de surface, soit hydrothermales. Dans les deux cas, il y a un lien étroit entre la présence de l'argile et de l'eau [1]. On utilise aujourd'hui des argiles, notamment des argiles riches en SiO_2 et Al_2O_3 , dont les propriétés permettent d'utiliser l'argile de différentes manières. La séparation des constituants des argiles par sédimentation en fonction de leurs démontions, on s'est rendu compte que leurs propriétés de plasticité et d'adsorption sont dues à la présence de particules fines de tailles inférieures à 2 μm . L'isolation de cette fraction fine des minéraux argileux nécessite la conjugaison de différents traitements physico-chimiques, décrites dans la partie expérimentale de ce travail, permettant la purification de l'argile en procédant à l'élimination des phases associées. Les argiles peuvent retenir les polluants inorganiques et organiques, et possèdent d'excellentes propriétés adsorbantes, souvent utilisées en catalyse, dans l'industrie du pétrole [2]. A l'état modifié, l'argile est utilisée dans l'industrie de fabrication des produits cosmétiques, et pharmaceutique.

I.1. Définition :

L'argile a plusieurs définitions, du latin «argilla», Le terme « argile » tire ses racines du mot latin « Argilla », qui vient du grec « argillos », remontant à « argos » signifiant « blanc brillant ». Au fil des siècles, « argile » s'est transformée d'« Ardille » en « arzille », puis « arsille », avant de devenir « argile ».

Les argiles se forment par l'érosion des roches silicatées, en particulier les minéraux présents dans le granit comme le mica et le feldspat [3].

À l'inverse, les climats jouent un rôle pour catalyser la formation de kaolinite dans les zones bien drainées et de smectites dans les espaces restreints. Dans les climats tempérés et humides, une altération modérée produit des minéraux interstratifiés, des illites et des chlorites dégradés et de la vermiculite. [4].

L'argile comprend généralement des particules élémentaires d'un diamètre inférieur à 2 micromètres, représentant des minéraux argileux. Les minéraux argileux sont principalement des phyllosilicates, présentant une disposition en couches empilées [5].

Les argiles sont des SiO_2 et Al_2O_3 provenant de processus d'hydrothermale cristallisation volcaniques, sédimentaires [6].

I.2. structure et cristalochimie des argiles :

Les minéraux argileux sont classés en fonction de différents paramètres :

- Le type de feuillets, soit T-O ou T-O-T).
- La nature des cations interfoliaires, qui va influencer sur la capacité d'hydratation/gonflement du minéral argileux ainsi que sur la propriété d'échange cationique [7].

Ces ions Si occupent les centres des structures tétraédriques et les autres cations métalliques occupent les centres des octaèdres, en plus des molécules d'eaux.

Les deux centres de la couche T-O sur trois sont occupés par un ion métallique trivalent tel que Al⁽³⁺⁾ ou Fe⁽³⁺⁾, dite dioctaédrique, par contre si la majorité des cavités de cette de la couche T-O est occupée par des ions de Mg⁽²⁺⁾, Fe⁽²⁺⁾, donc cette argile est tri-octaédrique. Il existe une isomorphique substitution dans la structure d'argile comme ; Al³⁺, Fe³⁺ remplacer par le Si⁴⁺ dans les couches T-O-T ou Mg²⁺, Fe²⁺ remplacer par le Al³⁺. De plus, leur impact sur la charge de la feuille et le type d'élément dans l'espace intercalaire contribuent aux tendances à l'hydratation/gonflement et à la capacité d'échange cationique [8].

Le résultat de ces substitutions donne naissance aux déficits de charges, ce qui nous permet de définir le rôle des ions compensateurs afin de rendre à l'argile son équilibre de neutralité. Ces structures peuvent être décrites comme suit:[6]

I.2.1. Couche tétraédrique :

Le tétraèdre est composé d'une cavité entre trois sphères en contact avec quatre ions oxygène (O^{2-}), et une couche hexagonale d'oxygène est entourée d'ions silicium (Si^{4+}), chacun équidistant de Ce tétraèdre est réalisé par et des sphères de couches d'oxygène adjacentes. Ces tétraèdres se regroupent en donnant des mailles hexagonales avec l'oxygènes, qui forme un empilement (T) (**Figure I-1**)

Représentation de Couche Octaédrique.

I.2.2. Couche octaédrique :

Selon la (figure-2) un octaèdre est formé Il se compose des ions aluminium (Al^{3+}) ou magnésium (Mg^{2+}) en son centre, à égale distance des six hydroxydes (OH^-) aux coins. Ces octaèdres se combinent pour former des couches plates appelées couches octaédriques, et la connexion avec les couches tétraédriques se fait au niveau des atomes d'oxygène.

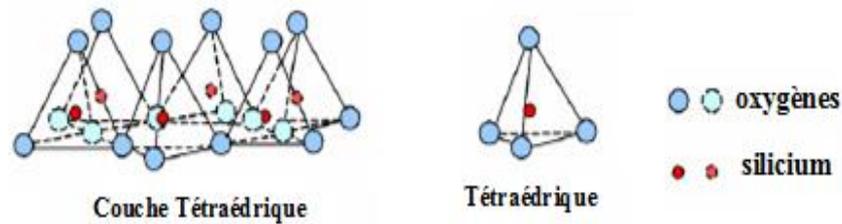


Figure I-1: Représentation de couche Tétraédrique.

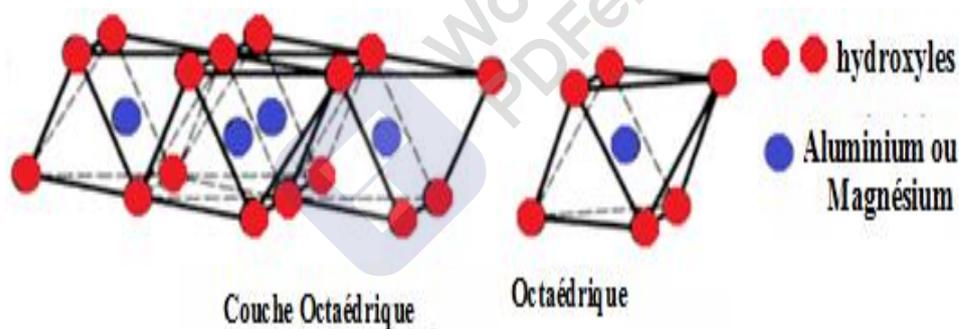


Figure I-2: Représentation de couche Octaédrique.

I.2.3. Espace interfoliaire :

La distance qui sépare deux feuillets élémentaires parallèles dans la structure des argiles est appelée espace interfoliaire. Chaque argile possède son propre espace interfoliaire [6].

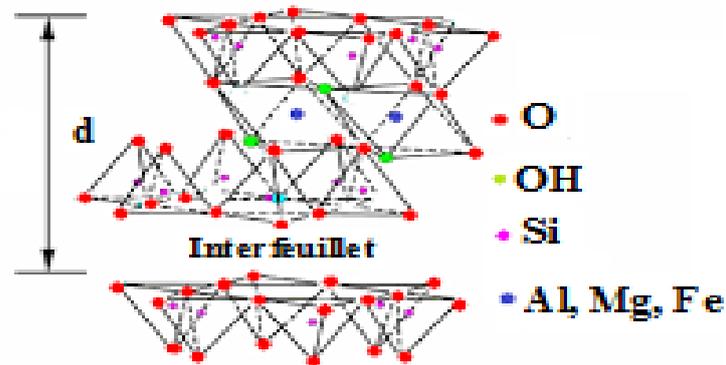


Figure I-3: Espace interfoliaire de l'argile.

I.3. Classification des minéraux argileux :

Les minéraux argileux qui font partie du groupe des phyllosilicates sont classifiés sur des notions structurales de couches élémentaires organisées de manière caractéristique: tétraèdres (SiO) et octaèdres (Al/MgO-OH) (tableau.1) [9].

I.3.1. Les minéraux de type 1/1 (T-O) :

Ils sont constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique, dont les sites sont occupés par du silicium, accolée à une couche octaédrique dont les sites sont occupés par de l'aluminium. La distance basale est de l'ordre de 7\AA . Dans la couche tétraédrique, chaque tétraèdre SiO_4^{-4} est lié aux tétraèdres voisins par trois de ses sommets. Le quatrième sommet assure le lien avec le cation de la couche octaédrique (Figure I-4) [10]. C'est exemple de la Kaolinite.

Tableau I-1 : Classification des principaux groupes de minéraux argileux

Groupe Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure T= Couche tétraédrique O= Couche Octaédrique
Kaolinites	kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à deux Couche T-O T-O
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Biotite	H ₂ O. Cations ↓
Smectites	Montmorillonite Bidellite Nontronite	T-O-T T-O-T Minéraux à Trois Couche

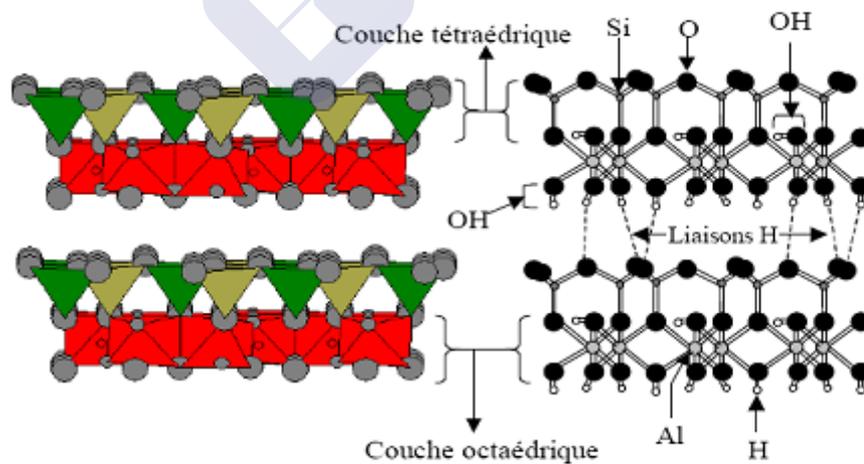


Figure I-4: Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux kaolinite.

La couche octaédrique est formée de deux plans anioniques encadrant un plan cationique. Ceci définit trois sites octaédriques non équivalents et disposés suivant une géométrie hexagonale (Figure I-5).

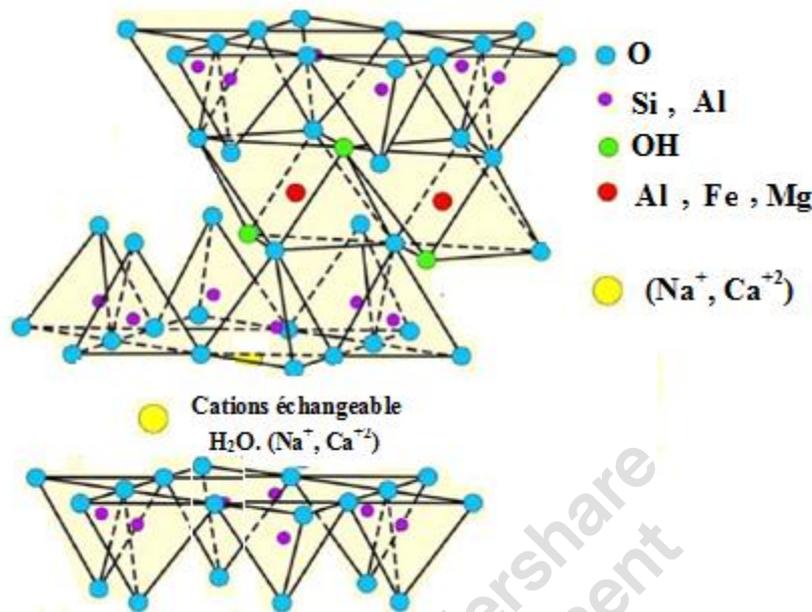


Figure I-5 : Structure de la montmorillonite.

L'argile du type 1/1 se différencie de ce type par la localisation des sites vides dans les feuillets. En effet, une kaolinite idéale, bien cristallisée.

Les feuillets sont électriquement neutres à cause de la répartition de l'ensemble des charges. L'espace interfoliaire ne comprend donc pas de cation.

I.3.2 Les minéraux de type 2/1 (T-O-T) :

Les feuillets des minéraux de type 2/1 sont constitués de deux couches tétraédriques contenant du silicium encadrant une couche octaédrique contenant de l'aluminium (Figure 6). C'est le cas de la Montmorillonite, Illite. L'illite et la montmorillonite ont la même structure cristalline mais elles diffèrent par le type et le nombre de substitutions. L'espace entre les feuillets est plus important chez la montmorillonite que chez l'illite où des ions K^+ plus gros [11] se trouvent très proches des points de substitution et sont solidement insérés entre les feuillets et empêchent par conséquent le gonflement de cette argile.

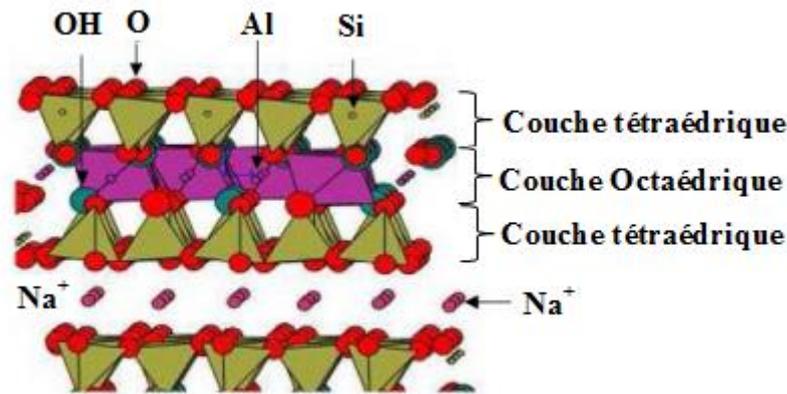


Figure I-6: Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux **Montmorillonite sodique**.

I.3.3 Structure cristalline du feuillet élémentaire :

La montmorillonite-Na est structuré suivant les Figures I.5-6. Ainsi, dans les beidellites, les siliciums Si^{4+} sont partiellement substitués par des aluminiums Al^{3+} et les aluminiums Al^{3+} par des magnésiums Mg^{2+} .

Du fait de la substitution des ions Si^{4+} par les ions Al^{3+} dans la couche tétraédrique (illite et beidellite) et les ions Al^{3+} par des ions de valence inférieure comme Mg^{2+} dans la couche octaédrique (montmorillonite), des charges non compensées sont produites entre les feuillets et sont responsables d'un pourcentage élevé de la capacité d'échange cationique (CEC) [12]. L'équilibre des charges n'est pas atteint et la neutralité électrique sera alors assurée par des cations compensateurs (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ,...) qui servent de lien entre les feuillets.

I.4. Propriétés des argiles :

Une particule d'argile en suspension dans l'eau est colloïdale, se gonfle et adsorbe des quantités d'eau dans l'espace interfoliaire. Les minéraux à déficits de charges et des ne présentent qu'une faible attraction de feuillet en feuillet. Ainsi, les cations compensateurs sont mobilisables par des échanges réversibles avec les cations des solutions mises en contact avec l'argile. [12].

I.4.1 Colloïdale :

Le colloïdal c'est des fines particules, à ce stade les particules forment des suspensions stables grâce à leur grande surface d'interaction donnent lieu à des phénomènes de prise,.

La colloïdale c'est la présence des charges négatives à la surface des particules. Pour une l'électro-neutralité favorable des grains d'argiles, celles-ci vont s'entourer d'une double couche une est fixe et l'autre diffuse [13].

I.4.2. Dispersion :

Les argiles se dispersent dans l'eau et forment des suspensions plus ou moins stables [14].

La dispersion de l'argile est due à :

- La propriété colloïdale
- La capacité d'échange

I.4.3. Gonflement et hydratation

Le gonflement c'est l'accroissement de la distance interfoliaire du l'insertion de molécule de nature varié mais particulièrement de l'eau. [15].

H₂O interfeuille est responsable du phénomène de gonflement. Les cations interfoliaire Na⁺, Li⁺, H⁺ et Ag⁺ dans les smectites échangés, provoquent un gonflement illimité de chaque feuille.

I.4.4. L'ions Adsorbée:

Le gonflement d'argile est capable d'absorbé la majorité d'espèce cationique.

- La solvation des cations : de nombreuses molécules polaires telles que les cétones, les acides aminés, les alcools solvates les cations interfoliaire même lorsque ce sont des alcalins ou des alcalino-terreux la solvation se fait par un **pont d'hydrogène** à une **molécule d'eau** liée au **cation**.
- il est fréquent d'observer la formation de complexes lorsque les cations échangeables sont des cations de transition,. [16].

I.5 Domaines d'utilisation des argiles :

Argile est utilisé dans de plusieurs industrie tel que, chimie, boues de forage, colorants, adsorption.

Les principaux gisements d'argiles sont comme suite suivantes:

- les bentonites, en fonderie, bouletage des minerais pour les fongicides, en filtration, boues de forages, chimie, pharmacie, adsorbants;
- les boues à foulon, pour les insecticides et les fongicides, la filtration, la chimie, les boues de forage, l'adsorption. [17].

I.6. Les impuretés dans les argiles :

Argile impure et constitue de composé du fer, se trouve sous forme de silicates de fer, dans le cas d'hydrates de fer **limonite** $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, d'oxydes de fer **hématites** Fe_2O_3 .

On trouve autre impureté comme les sels de magnésie, les alcalis le titane TiO_2 , soude Na_2O et potasse K_2O , Matières Organiques....etc. [18].

I.7. Activation des argiles :

les propriétés d'absorption est amélioré par un procédé classique tel que l'argile subir un traitement physique chimique [19].

I.8 Les Bentonites :

I.8.1. définition :

La bentonite contenant les minéraux prédominant de taille 2 μ m, le pourcentage de la montmorillonite est le plus élevé, associée à d'autres minéraux argileux comme la Kaolinite, l'illite, le chlorite, en présence d'impuretés sous forme de quartz et de carbone Elle est blanche, grise ou légèrement jaune. [20-21].

I.8.2 Origine de la bentonite :

A l'Ouest algérien, se trouvent les gisements de bentonite les plus importants Maghnia (Hammam Bouhrara) . Estimation des réserves est de 1M de tonnes et de celle de Mostaganem est de 2 M de tonnes [18].

I.8.3 Structure de la bentonite :

Montmorillonite est le constituant principal de la bentonite. C'est un phyllosilicates 2:1 famille de **Smectite** dans lequel la charge négative de la couche est électriquement équilibrée par une charge égale, des **Cations** échangeables (Ca^{+2} , Mg^{+2} , H^+ , K^+ , NH^{+4} et Na^+) situés principalement entre ces couches silicates ; ces cations ne font pas partie de la structure constituant la bentonite est en particulier c'est cation ont une certaine mobilité [22].

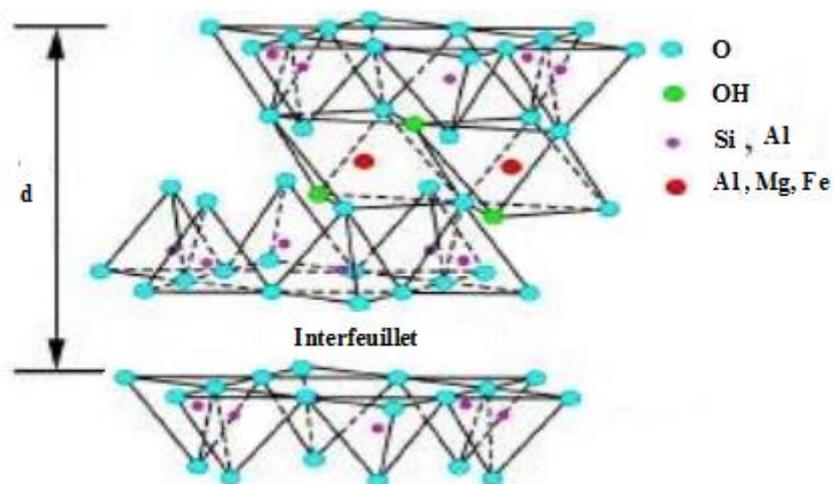


Figure I-7 : distance interfeuille de la montmorillonite

I.8.4 Composition chimique de la bentonite :

Une analyse est nécessaire pour la bentonite soit chimique au minéralogique pour déterminer la composition chimique de la bentonite.

La bentonite à un caractère calcique, si elle est relativement pauvre en Fe_2O_3 . L'analyse minéralogique et utilisée pour montre les prédominances dans la bentonite.

I.8.5 Formule chimique de l'argile:

✚ **Kaolinite** : les dépôts argileux des roches acides riches en feldspath contient la kaolinite. sous forme (T-O-T) de composition $(Si_2)(Al_2)O_5(OH)_4$ par 1/2-maille [23].

✚ **Illite** : c'est le cas que la smectite (**phyllosilicate 2:1**). Les feuillets des smectites à une charge négative, moins élevée que celle des illites, compensée par Na,

✚ **Smectites** : le cas de la smectites sont des **phyllosilicates 2:1** constitués de deux couches Tétraédriques au milieu d'une couche Octaédrique. Les minéraux qui dominent de cette famille de smectite sont la montmorillonite, la beidellite, saponite, et l'hectorite. La charge négative élevée de ces bentonites est due à des substitutions isomorphiques. Des cations compensateurs qui sont localisés dans l'espace interfoliaire de l'argile pour équilibrer le déficit de charge. Le gonflement de l'argile est due aux molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire de l'argile [23].

I.8.6 Propriétés et caractéristiques de l'argile:

I.8.6.1 Capacité d'échange cationique (CEC) :

La capacité d'échange cationique d'une argile résulte de la substitution iso-morphique des atomes d'aluminium de la couche octaédrique par des atomes de Mg^{2+} et Fe^{3+} et de la substitution de Si^{4+} par Al^{3+} dans la couche tétraédrique induisant un déficit en charge du feuillet qui est compensé par la présence des cations compensateurs [24].

I.8.6.2 Liaisons interfoliaires :

La présence des molécules d'eau, entre les feuillets rend les liaisons faibles ce qui permet aux cations compensateurs interfoliaires ou superficiels de s'échanger avec les cations des solutions mises en contact avec l'argile.

I.8.6.3 l'Espace interfeuille :

Les feuilles sont reliées par des liaisons hydrogène. La structure est stable. L'eau ne peut s'adsorber qu'autour des particules et pas de gonflement de cette argile.

I.8.6.4 Charge Compensateurs :

L'illite a une capacité d'échange cationique C.E.C faible. Il y a une forte charge négative qui est principalement compensée par les ions K^+ à forte liaison. La d'hydratation des espaces interfoliaires n'est pas possible. La Montmorillonite est une argile dioctaédrique. L'aluminium des couches octaédrique peut être remplacé par Mg, Fe, Ni, [23].

I.8.6.5 Mesurer de la C.E.C :

La mesure de CEC est indispensable à une bonne interprétation des teneurs en éléments cationiques échangeables Na, K, Ca, Mg, Ca. Par définition la CEC est la somme des cations échangeables par CEC [23]. Abondance d'ions de charge provoque un équilibre provenir de manque d'ions de charge similaire [25].

I.8.7 Application de la bentonite :

Applications dans différents de la bentonites dans de larges industrie comme (peinture, pharmacie, dépollutions..., etc). bentonite utilisé dans le monde dans l'industrie comme liant du sable de moulage, de fonderie et épaissir les fluides de forage [26].

Référence :

- [1]. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau : Minéralogie des argiles: Classification et nomenclature Institut National de la Recherche Agronomique, ISSN 0181-0979 Volume 2 1982.
- [2]. Swarnakar, K. B. Brandt, and R. A. Kydd, catalytic activity of Ti- and Al- pillared montmorillonite and beidellite for cumene cracking and hydrocracking, J App. Catal., A: Gen, vol. 142, 1996, pp. 61-71.
- [3] Murray, H. H. (1999). Applied clay mineralogy today and tomorrow. *Clay Minerals*, 34(1), 39-49. <https://doi.org/10.1180/000985599546055>
- [4] Hydrous mica | Formation, Structure, Properties | Britannica. (s. d.). Consulté 15 avril 2024, à l'adresse <https://www.britannica.com/science/clay-mineral/Origin>
- [5] Kumari, N., Mohan, C., Kumari, N., & Mohan, C. (2021). Basics of Clay Minerals and Their Characteristic Properties. In *Clay and Clay Minerals*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.97672>
- [6] Alain Meunier.2002 « Argiles. Edition scientifique GB ».
- [7] Hillier, S. (1978). Clay mineralogy. In Sedimentology (p. 223 228). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/3-540-31079-7_47
- [8] Ochieng, O. (2016). Characterization and classification of clay minerals for potential applications in Rugi Ward, Kenya. African Journal of Environmental Science and Technology, 10(11), 415 431. <https://doi.org/10.5897/AJEST2016.2184>
- [9] M. Deribere, A. Esme.1943 « La Bentonite, Dunod, Edition 2 ».
- [10] C.Abdelouahab, H. Ait Amar,T.Z.Obretenov et A. Gaid.1988 « Physicochemical and structural characteristic of some bentonitic clays for north-western Algeria. Analysis, 16,292-299 ».
- [11]-Ch. Bardon, M.T. Bieber , L. Cuies , C. Jacquine et A. Nectowm.1983 « Revue de l'institut français du pétrole (I.F.P), vol ».
- [12]-Clavetr R.1973 « Hydratation de la montmorillnite et diffusion des cations compensateurs.I. Saturation par des cation monovalents, Ann.Agnon., 24,77-133 ».
- [13] D.M. Moore, R.C. Reynolds.1997 « X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, 2nd edition, Oxford University Press ».
- [14]-Mc Bride M. B.1994 « Environmental chemistry of soils. Oxford University Press, New York, 406 p ».

- [15] **P. Villieras**, 2008, page 16 : fonction de la concentration en oxyde de fer
- [16] **D. Merabet,, H. Belkacemi**, Caractérisation minéralogique et chimique du kaolin de Tamazert (Algérie), Annales de Chimie Science des Matériaux (Vol. 28, No. 5, pp. 61-83). No longer published by Elsevier, octobre 2003.
- [17] **S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau** : Minéralogie des argiles: Classification et nomenclature Institut National de la Recherche Agronomique, ISSN 0181-0979 Volume 2 1982.
- [18] **P. Adrienne** , L'argile, médecine ancestrale de la tradition aux preuves scientifiques, éditions Amirys SPRL, dépôt légal : 4e trimestre 2003, ISBN : 2-930353-15-5.
- [19] **H. Edlmann**, 1940. L. Favejee, Zéolit. Crist. 102A, 417,
- [20] **G. Berger**, 1941. J. Chem. 38, 42.
- [21] **A. Benedjama**, thèse de Magister « Etude des bentonites Algériennes...» ENP, Alger.1982
- [22] **U. Hofmann, K. Endell, D. Wilm**, 1933. Zeolit. Krist. 861, 340.
- [23]-http://www.lano.asso.fr/web/capacite_dechange_cationique.html
- [24] **Pédro G. (1994)** –Les minéraux argileux, 47-64, dans pédologie. 2-Constituants et propriétés du sol. Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris 665p.
- [25] Al-Ani, T., & Sarapää, O. (2008). Clay and clay mineralogy. Physical-chemical properties and industrial uses, 11 65.
- [26] **Mering J**, 1946. Trans. Faraday Soc, 42B, 205.

Chapitre II

Adsorption/ Désorption

II-Introduction

La qualité de l'eau est un facteur important pour assurer la santé humaine. Les problèmes environnementaux les plus graves c'est la pollution de l'hydrosphère qui est menacée par les activités industrielles. La rétention des molécules de soluté dans les pores des solide-liquide ce fait a l'aide de L'adsorption c'est un phénomène physico-chimique et réversible [1].

Plusieurs techniques sont utilisées dans l'élimination des métaux lourds et les colorants dès l'activité industrielle, l'adsorption sur les argiles, charbon Actif et la Zéolithe sont les plus utilise dans la dépollution de ces toxines. Dans ce chapitre on a développé une partie descriptive sur l'adsorption et le phénomène de désorption et les différentes équations mathématiques utilisées pour la modélisation de ce phénomène.

II.1 l'adsorption :**II.1.1 définition :**

Selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat L'adsorption peuvent être physique ou chimique suivant la liaison de type Van Der Waals [2-3] ou covalentes d'énergie élevée [4-5]. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux à fixer à leur surface des ions métalliques et molécules organiques [3]. L'adsorption se caractérise par la diminution de la concentration du soluté en solution [6].

II.1.2 Les types d'adsorption

On a différentes types d'adsorption d'après les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant [7-8] :

II.1.2.1 Adsorption physique :

L'adsorption physique est de type Wander Waals un phénomène réversible nature physique. Les faibles forces exercées sur l'individualité des molécules adsorbées qui sont de l'ordre d'inférieure 40 KJ/mole, de ce fait la condensation est à des températures faibles les molécules sur la surface du solide est favorisé [2].

II.1.2.2 Adsorption chimique:

L'adsorption chimique provoque à haute température un transfert d'électrons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant, qui provoque la destruction des molécules adsorbées et la formation de nouveaux composés. énergie élevée utilisé par ce phénomène est entre 10 à 100 Kcal par mole [9].

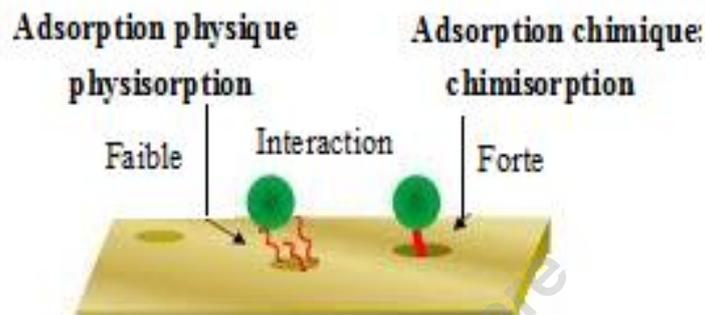


Figure II-1: Adsorption Physico-chimique.

II.1.3 Mécanisme et cinétique d'adsorption :

L'adsorbat dans la phase liquide se transfère vers la phase solide par rétention de soluté (Figure II- 7) Cinétique du processus d'adsorption :

- Transfert de masse externe qui correspond au transfert et la diffusion du soluté au sein de la solution à la surface externe des particules.
- Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores.
- Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant [10].

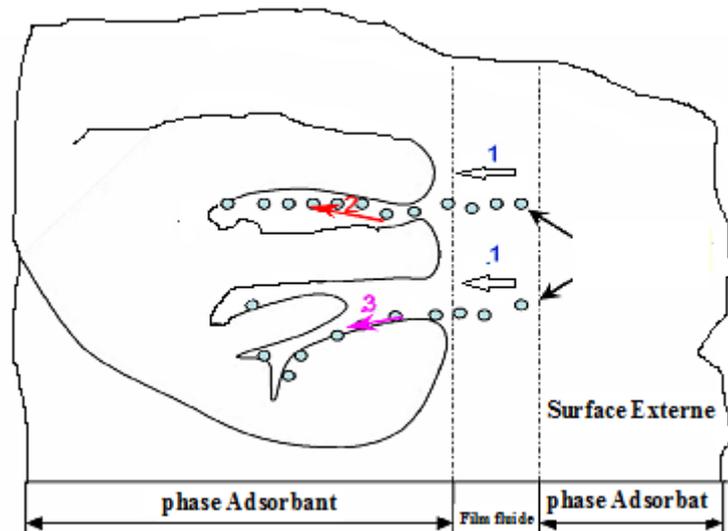


Figure II-2: Mécanisme de transport de l'adsorbant au sein de la phase adsorbant.

II.1.4 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption :

L'équilibre d'adsorption dépend des facteurs suivants:

- Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, solubilité et poids moléculaire.
- Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique et fonctions superficielles BET.
- Les paramètres physico-chimiques du milieu : température et pH [11].

II.1.5 Les isothermes d'adsorption :

II.1.5.1 Classification des isothermes d'adsorption :

à l'interphase liquide/solide, on a l'équilibre d'adsorption qui donne la variation de masse d'adsorbant (Q_e) en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e) suivante l'équation [12]:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad \text{Eq II - 1}$$

Où

V : volume de la solution (L).

C_0 : concentration initial de l'adsorbat dans la phase liquide (mg.L^{-1}).

C_e : concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg.L^{-1}).

m : masse de l'adsorbant (g). [13]

Quatre types d'adsorption peuvent classées les isothermes par Giles et coll :

- ✚ Les isothermes de Types S observé lorsque les molécules du soluté fixe au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement.
- ✚ Model Langmuir c'est l'isothermes de type L cas d'une faible l'adsorption du solvant.
- ✚ Adsorption chimique l'isotherme sont de type H affinité importante entre l'adsorbat et l'adsorbant.
- ✚ Les isothermes de type C s'observent lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant [12, 8-13].

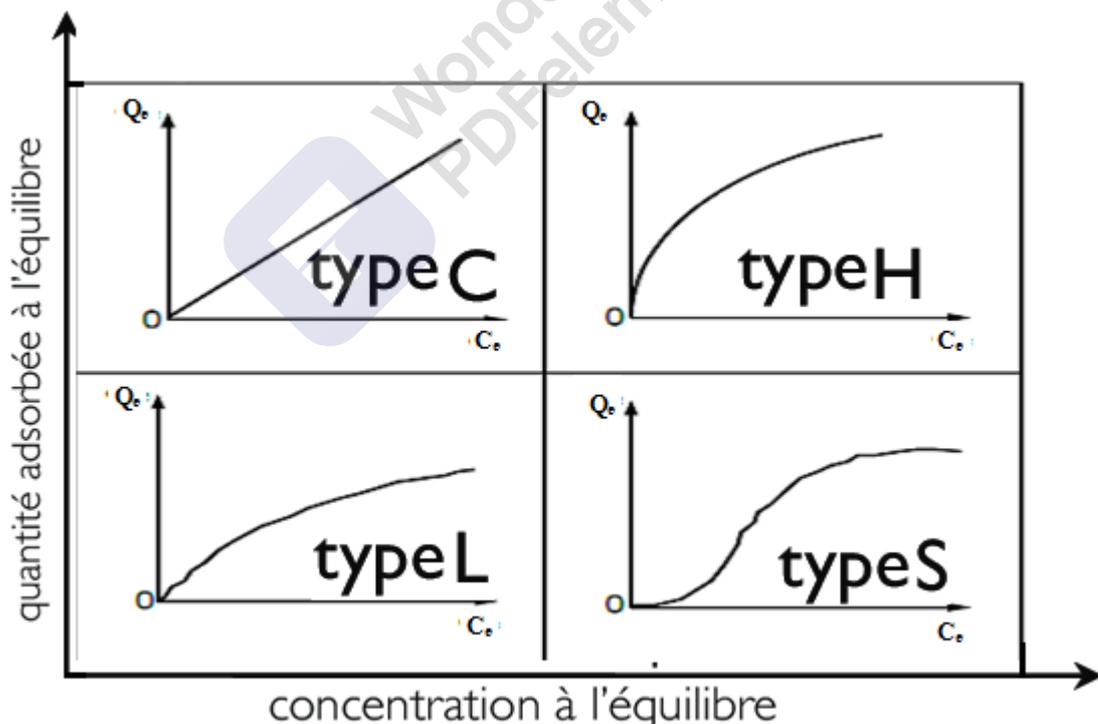


Figure II-3: Typologie des isothermes

II.1.6 Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption :

Afin de modéliser les isothermes d'équilibre d'adsorption, on a besoin de décrire les résultats expérimentaux en utilisant des équations mathématique théoriques ou empiriques, il a plusieurs modèles pour d'écrire l'adsorption:

II.1.6.1 Le modèle de Langmuir :

Etabli en 1918, ce modèle d'adsorption en monocouche est basé sur les hypothèses suivantes:

- La molécule est adsorbée sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée).
- Chaque site ne peut fixer qu'une molécule.
- L'énergie d'adsorption est identique pour chaque site et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (pas d'interaction entre les molécules)

L'équation de Langmuir s'écrit comme suit [14]:

$$Q_e = \frac{X}{m} = Q_m \times \frac{bC_e}{1 + (b \times C_e)} \quad \text{Eq II - 2}$$

Où

Q_e : quantité de l'adsorbant adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg.g^{-1}).

X : masse de l'adsorbant adsorbés (mg).

m : masse de l'adsorbant (g).

Q_m : capacité maximale de l'adsorbant appelée aussi capacité ultime (mg.g^{-1}).

b : constante de Langmuir ($1/\text{mg}$).

C_e : concentration de l'adsorbant dans la phase liquide à l'équilibre (mg.L^{-1})

La linéarisation de cette équation donne :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{(Q_m \times b)} \quad \text{Eq II - 3}$$

Hall et al 1966, ont défini un paramètre R_L défini par

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \quad \text{Eq II - 4}$$

C_0 : la concentration initiale du soluté dans la solution en mg.l^{-1}

ou b (l/mg) est la constante d'équilibre de Langmuir.

R_L : indique la nature de la forme de l'isotherme.

$R_L > 1$ Adsorption défavorable

$0 < R_L < 1$ Adsorption favorable

$R_L = 0$ Adsorption irréversible

$R_L = 1$ Adsorption linéaire

II.1.6.2 Le modèle de Freundlich :

Le modèle de Freundlich peut être utilisé à l'adsorption en solution dilués. le mécanisme de ce processus modèle de Freundlich est complexe, ou la surface est l'hétérogène. L'équation de Freundlich s'écrit comme suit [15]:

$$Q_e = \frac{X}{m} = K_f \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq II - 5}$$

K_f et n sont des constantes de Freundlich qu'il faut évaluer pour chaque solution et pour chaque température et sont uniques pour un composé donné. $1/n$ représente l'affinité du soluté K_f donne des information sur pouvoir adsorbant [16].

L'équation de Freundlich est cependant utile sous sa forme logarithmique soit :

$$\text{Log}(C_e) = \text{Log}(k_f) + \frac{1}{n} \times \text{Log}(C_e) \quad \text{Eq II - 6}$$

Selon les valeurs de $1/n$, on distingue :

$1/n = 1$: Isotherme est linéaire de type C.

$1/n > 1$: Isotherme et concave de type S.

$1/n < 1$: Isotherme est convexe de type L.

$1/n \ll 1$: Isotherme est de type H.

II.1.6.3 Le modèle de Temkin :

L'équation de Temkin s'écrit comme suit [17-18,19]:

$$Q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \quad \text{Eq II - 7}$$

B_T est la constante de l'isotherme de Temkin liée à la chaleur d'adsorption et A_T est la constante de liaison à l'équilibre de l'isotherme de Temkin ($L g^{-1}$).

R : constant des gaz parfait ($8.314 J mol^{-1} K^{-1}$).

T : Température absolue en Kelvin.

$B = R_T/b_T$: constante liée à la chaleur de sorption ($J mol^{-1}$) obtenue soit à partir de l'origine soit de la pente.

La linéarisation de cette équation donne :

$$Q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T) + \frac{RT}{b_T} \ln(C_e) \quad \text{Eq II - 8}$$

II.1.6.4 Le modèle de Halsey :

L'équation de Halsey s'écrit comme suit [17-18, 19-20]):

$$Q_e = \exp \left[\frac{\ln K_H - \ln C_e}{n_H} \right] \quad \text{Eq II - 9}$$

La linéarisation de cette équation de Halsey donne :

$$\log Q_e = \left[\frac{1}{n_H} \ln K_H - \frac{1}{n_H} \ln C_e \right] \quad \text{Eq II - 10}$$

K_H c'est la constante de l'isotherme de Halsey;

n_H c'est l'exposant de l'isotherme de Halsey. Les deux ont été déterminés à partir d'un tracé linéaire de $\log Q_e$ en fonction de $\ln C_e$.

II.1.6.5 Le modèle de Harkin-Jura :

L'équation de Harkin-Jura s'écrit comme suit [17-18, 19-21]):

$$Q_e = \left[\frac{A_{HJ}}{B_{HJ} - \log C_e} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq II - 11}$$

La linéarisation de cette équation de Harkin–Jura donne :

$$\frac{1}{Q_e^2} = \frac{B_{HJ}}{A_{HJ}} - \frac{1}{A_{HJ}} \log C_e \quad \text{Eq II – 12}$$

A_{HJ} et B_{HJ} ont été déterminés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de $1/Q_e^2$ en fonction de $\log C_e$.

II.1.6.6 Le modèle de Redlich–Peterson :

Redlich-Peterson développe l'équation empirique pour plus de précision de l'équation de Langmuir et Freundlich [22, 23,24]. Il est largement utilisé comme étant un compromis entre le modèle de Freundlich et Langmuir, ce modèle s'approche du modèle de Freundlich pour les fortes concentrations et de l'équation de Langmuir pour les faibles concentrations [25,26].

L'équation de Redlich–Peterson s'écrit comme suit [17-18,19]:

$$Q_e = \left[\frac{A_{R-P} C_e}{1 + B C_e^\beta} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq II – 13}$$

La linéarisation de cette équation de Redlich–Peterson donne :

$$\ln\left(\frac{C_e}{Q_e}\right) = \beta \ln C_e - \ln A_{R-P} \quad \text{Eq II – 14}$$

A_{R-P} est la constante isotherme du modèle de Redlich – Peterson ($L g^{-1}$).

B_{R-P} est le Constante du modèle de Redlich – Peterson ($mg L^{-1}$)^β; β est le Redlich – Peterson l'exposant du modèle doit être $0 \leq \beta \leq 1$. Les paramètres ont été déterminés à partir du tracé de $\ln(C_e/Q_e)$ par rapport à $\ln C_e$

II.1.6.7 Le modèle de Jovanovic:

C'est un modèle simple, appliqué pour les surfaces avec énergie homogène et sans interactions latérales avec l'augmentation du taux de recouvrement et par la formation d'une monocouche [26].

L'équation de **Jovanovic** s'écrit comme suit [17-18,19]:

$$Q_e = K_J (1 - \exp^{-k_J C_e}) \quad \text{Eq II - 15}$$

La linéarisation de cette équation de Jovanovic donne :

$$\ln Q_e = \ln Q_{max} - K_J C_e \quad \text{Eq II - 16}$$

K_J : c'est la constante de l'isotherme de Jovanovic déterminé à partir de la pente du tracé de **ln Q_e** : par rapport à **C_e**.

C_e : Concentration à l'équilibre (mol.l⁻¹) ;

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mol.g⁻¹) ;

Q_{max} : Capacité maximale d'adsorption selon Jovanovic (mol.g⁻¹)

II.1.6.8 Le modèle d'Elovich:

L'équation de ce modèle est de nature cinétique. Comparé à celle de Langmuir le l'équilibre d'adsorption ce fait en multi Couches et nombre de sites varie Exponentiellement l'équation modèle d'Elovich s'écrit comme suit [29,28-27] :

L'équation d'Elovich s'écrit comme suit [17-18,19]:

$$\frac{Q_e}{Q_{max}} = K_E C_e \exp \frac{Q_e}{Q_{max}} \quad Eq II - 17$$

La linéarisation de cette équation d'Elovich donne :

$$\ln\left(\frac{Q_e}{C_e}\right) = \ln K_E C_e - \frac{Q_e}{Q_{max}} \quad Eq II - 18$$

K_E est la constante d'équilibre d'Elovich ($L \text{ mg}^{-1}$).

Q_{max} est la capacité d'adsorption maximale d'Elovich (mg g^{-1}). Constantes d'Elovich ont été déterminés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de dans $\ln\left(\frac{Q_e}{C_e}\right)$ contre Q_e

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \log(\beta * \alpha) + \frac{1}{\beta} \log(t) \quad Eq II - 17$$

α : Taux initial d'adsorption en $\text{mg.g}^{-1} \text{ min}^{-1}$

$1/\beta$: est lié au nombre d'emplacements disponibles pour l'adsorption en mg.g^{-1} [30].

II.1.6.9. Le modèle du pseudo-premier-ordre

L'équation pseudo-premier-ordre est comme suit : [31-32] :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 \times t \quad Eq II - 19$$

où Q_e et Q_t sont les quantités ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) adsorbées sur l'argile à l'équilibre et à l'instant t . k_1 est la constante de vitesse (min^{-1}). on applique les conditions initiales (à $t = 0$, $Q_t = 0$ et à $t = t_e$, $Q_t = Q_e$), on a l'équation suivant :

k_1 et Q_e sont obtenues en représentant $\ln(Q_e - Q_t)$ fonction de t .

II.1.6.10. Le modèle du pseudo second ordre

Les données d'adsorption ont aussi été analysées selon le modèle cinétique du pseudo-second-ordre exprimé comme suit [33-34] :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2 \times (Q_e - Q_t)^2 \quad \text{Eq II - 20}$$

k_2 est la constante de vitesse du pseudo-second-ordre ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$). En intégrant et appliquant les conditions (à $t = 0$, $Q_t = 0$ et à $t = t_e$, $Q_t = Q_e$), l'équation II-8 prend la forme linéaire :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{(K_2 \times Q_e^2)} + \left(\frac{1}{Q_e}\right) \times t \quad \text{Eq II - 21}$$

Q_e et k_2 sont obtenues en représentant t/Q_t en fonction de t .

II.1.6.11. Le modèle du Power Fonction :

Les données d'adsorption ont aussi été analysées selon le modèle du **Power Fonction** exprimé comme suit [35]:

$$Q_t = K \times t^v \quad \text{Eq II - 22}$$

k est la constante de vitesse **du Power Fonction** ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

v : paramètres d'ajustement

L'équation II-10 **du Power Fonction** prend la forme linéaire comme suit:

$$\log(Q_t) = \log(K) + v \times \log(t) \quad \text{Eq II - 23}$$

II.1.6.12. Le modèle de l'Avrami:

Les données d'adsorption ont aussi été analysées selon le modèle de l'Avrami exprimé comme suit [35]:

$$Q_t = Q_e (1 - \exp^{[-k_{Av}t]^n}) \quad \text{Eq II - 24}$$

L'équation II-10 de l'Avrami prend la forme linéaire comme suit:
où,

k_{av} : le coefficient de vitesse cinétique d'Avrami (h^{-1}),

n : la constante correspondant au mécanisme d'adsorption.

$$\ln \left(\ln \left(\frac{Q_e}{Q_e - Q_t} \right) \right) = n \ln K_{Av} + \ln t \quad \text{Eq II - 25}$$

II.1.6.13. Etude thermodynamique :

Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard ΔG° , l'enthalpie standard ΔH° et l'entropie standard ΔS° ont été déterminés en utilisant les équations suivantes [36-37].

$$K_{ads} = \frac{Q_e \cdot \left(\frac{m}{v}\right)}{\left[C_0 - C_e \left(\frac{m}{v}\right)\right]} \quad \text{Eq II - 26}$$

$$\Delta G^\circ = RT \cdot \ln K_{ads} \quad \text{Eq II - 27}$$

$$\ln K_{ads} = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{R}\right) \cdot \frac{1}{T} \quad \text{Eq II - 28}$$

II.1.6.14. Modèle Diffusion interne ou intraparticulaire :

Ce **Modèle** cinétique de diffusion **interne** s'appuient généralement sur de nombreux travaux de recherche portant sur l'adsorption de composés aromatiques, qui montrent que les Quantité adsorbée Q_t (mg/g) est une fonction linéaire de $(t^{1/2})$, avec une pente de constante de vitesse (K_{int}). [38]

$$Q_t = K_{int}\sqrt{t} + C \quad \text{Eq II - 29}$$

k_{int} : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{g. mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$).

C : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

La représentation de Q_t en fonction de $t^{1/2}$ permet de calculer la constante de vitesse k_{int}

II.1.7 Types et nature d'adsorbants :

Il a Plusieurs types d'adsorbants on cite l'argile, alumines, gels de silice les zéolithes, ...ect. L'adsorbant travaillant en phase liquide a en général des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse. La surface interne elle doit être accessible au gaz par des pores d'un diamètre élevé pour une adsorption rapide [38].

Les propriétés physiques des adsorbants:

- ✚ Porosité interne
- ✚ Rayon moyen des pores.
- ✚ Surface spécifique des pores;
- ✚ Masse volumique de la particule
- ✚ Fraction de vide externe
- ✚ Masse volumique réelle

II.1.8 nature du solvant et l'adsorbât:

La tension interfaciale solide-liquide peut déterminer le taux d'adsorption est principalement par la tension superficielle du solvant dans l'air que l'on utilise le plus car l'on ne possède que peu de information sur la tension interfaciale (liquides et solides) [39].

Le taux d'adsorption d'une substance par un adsorbant, si le rapport de la concentration de cette substance, dans un solvant donné, à sa solubilité. Plus une substance est polaire plus son adsorption sur une surface polaire est grande. Par contre plus la substance est polaire plus son adsorption sur une surface non polaire est faible [40].

II.1.9. Désorption à l'équilibre :

La forme des isothermes désorptions dépendant principalement de la teneur initiale en polluant adsorbé est qui peut être décrite par l'équation employée pour l'adsorption [41]. L'équation [42] : l'équation de désorption linéaire est représenté comme suite.

$$Q = (K_1 \times C_e) + Q_n \times (1 - e^{-K_2 \times C_2}) \quad \text{Eq II - 30}$$

K_1 et K_2 : Coefficients de désorption (sans dimension).

Q : Quantité de polluants adsorbée par gramme d'argile.

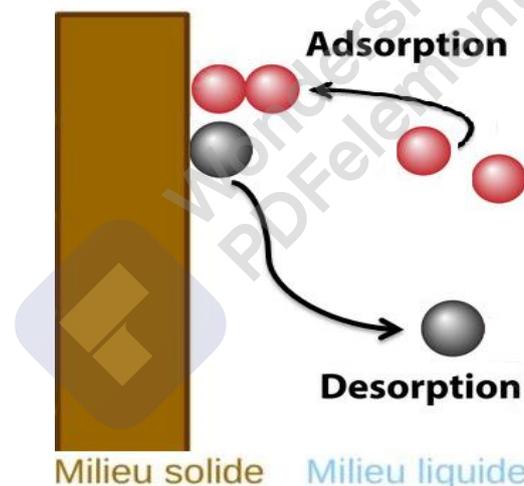


Figure II-4: Phénomène de L'Adsorption / Désorption

II.1.9.1. Différents modes de désorption

Différentes méthodes sont utilisées pour désorber les polluants adsorbés, permis au les méthodes physiques, chimiques et la réduction des concentrations.

II.1.9.2. Désorption physique

La désorption physique est réalisée par régénération thermique de l'adsorbant saturé Différentes type sont utilisé dans la désorption physique :

- 1) Méthodes les plus utilisées source de chaleur externe comme de la vapeur d'eau [43-44].
- 2) Méthodes utilisées c'est chauffage par micro-ondes de l'adsorbant, et l'infrarouge [45].

II.1.9.3. Désorption chimique :

Utilisation d'un solvant est la principale technique chimiques de désorption, pour lequel les molécules adsorbées ont une affinité supérieure par rapport au matériau adsorbant, ce qui favorise leur diffusion vers la phase liquide [46-47], et la jeux à la phase liquide désorbante d'un polymère sur lequel la molécule aller s'adsorber de façon à maintenir un gradient favorable à la désorption [48-49].

II.1.9.4. Désorption par gradient de concentration

La désorption sous l'effet d'un simple gradient de concentration au, une variation dans la concentration de la phase liquide a pour but de modifier l'équilibre qui donne une création d'un gradient de concentration et donc une désorption favorable de la phase solide à la phase liquide [50]. Les avantages et les inconvénients de cette opération est naturellement, sans intervention extérieure ; par contre l'opération ayant pour conséquences une vitesse de désorption faible comparativement à celle de l'adsorption et une désorption parfois incomplète [50].

II.1.9.5. Limitations du phénomène de désorption

Les énergies mises en jeu lors de l'adsorption chimique sont largement supérieures à celles correspondant à une adsorption physique. Cet écart est provoqué par l'interaction qui existe entre l'adsorbant et l'adsorbé. La chimisorption c'est la non réversibilité de l'adsorption avec une forte énergie adsorbant [51].

II.1.9.6. Etudes de désorption.

La désorption est un moyen de régénérer la capacité adsorbants pour la réutilisation et détermination de la rentabilité. La capacité de désorption, le pourcentage, l'efficacité et l'indice de désorption ont été présentés à l'aide des équations. (14)–(16) [52] :

$$Q_{dés} = C_{dés} \times \frac{V}{m} \quad \text{Eq II – 31}$$

$$\text{Désorption (\%)} = \frac{C_{dés}}{C_i} \times 100 \quad \text{Eq II - 32}$$

$$\text{Efficacité}_{dés}(\%) = \frac{Q_{dés}}{Q_e} \times 100 \quad \text{Eq II - 33}$$

$$\text{Indice}_{dés} = \frac{\text{Elimination Totale Après Adsorption}(\%)}{\text{Elimination Totale resté sur l'argile après désorption}(\%)}$$

$Q_{dés}$: Quantité de désorption (mg/g).

Q_e : Quantité adsorbé après sorption (mg/g).

$C_{dés}$: Concentration après la désorption (mg L^{-1}).

V : volume de polluante solution (mL).

m : Masse des adsorbants (mg).

II.1.10. Le plan surface de réponse :

II.1.10.1. Méthodologie de la surface de réponse

La méthodologie de la surface de réponse (RSM) a été utilisée pour optimiser Trois variables : la concentration initiale, le pH et le temps de contact. Ces trois variables ont été choisies comme variables indépendantes. La quantité d'ion Ni^{+2} et Co^{+2} et de Colorant BM éliminée (mg g^{-1}) a été définie comme variable de réponse de sortie. Le logiciel Design Expert V.12 a été utilisé pour la modélisation de la surface de réponse, l'analyse statistique et l'optimisation. L'effet combiné de ces trois variables a été étudié à l'aide d'un plan composite central (CCD). 13 séries d'expériences, dont six répliquions (tableau 3), ont été réalisées. Les données ont été analysées par analyse de variance (ANOVA) et les valeurs optimales d'élimination d'ion Ni^{+2} et Co^{+2} et de Colorant BM (mg g^{-1}) ont été estimées à l'aide de l'analyse de la surface de réponse 3D de la variable.

II.1.10.2. Méthode d'optimisation et Surfaces de réponse:

Les relations entre les facteurs indépendants et la réponse dans la méthode des surfaces de réponse sont donné à l'aide des modèles mathématiques, qui sont utilisés pour analyser les interactions des effets factoriel indépendants sur la réponse, et donné aussi pour optimiser l'absorption.

L'utilisation de plans statistiques expérimentaux pour déterminer la MSR est nécessaire. Les méthodes d'optimisation est la modélisation de régression linéaire. Une équation du premier ordre a été utilisée pour estimer la corrélation entre les variables indépendantes et la réponse [53-54].

$$Y = b_0 + b_1 \times X_1 + b_2 \times X_2 + b_3 \times X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3 + \varepsilon$$

Eq II – 34

Y : la réponse du système représente.

X_i : les variables (facteurs).

b_i : les coefficients de régression.

Les quantités de colorant en BM et les ions de Co⁺² et le Ni⁺² ont été déterminé à l'aide de l'équation suivante [12]:

$$Y = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}$$

Eq II – 35

Où

V : volume de la solution (L).

C₀ : concentration initial de l'adsorbant dans la phase liquide (mg.L⁻¹).

C_e : concentration de l'adsorbant dans la phase liquide à l'équilibre (mg.L⁻¹).

m : masse de l'adsorbant (g). [13]

II.1.10.3. L'ANOVA : est une méthode utilisée pour évaluer la significativité du modèle ($p < 0,07$). Les Figures de réponse de surface et celle de niveau ont été analysées pour de identifier l'effet de facteurs indépendants le temps de contact et le PH et la concentration initial sur les réponses mesurées.

II.1.10.4. Plan composite centrale(PCC):

Le plan composite centrale représente un bon choix en raison de son efficacité élevée par rapport au nombre d'essais nécessaires [55-56]. L'optimisation les niveaux des facteurs se fait généralement on utilisant un plan composite centrale fractionnaire afin d'améliorer la réponse.

II.1.10.5. Optimisation

Pour modéliser la capacité d'adsorption du de colorant en BM et les ions de Co⁺² et le Ni⁺²et celui de BM aux 13 formulations d'essai expérimentales ont été proposées. Trois

facteurs, la température (X_1) et le temps de contact (X_2) et concentration initial (X_3) ont été variés à trois niveaux différents (-1, 0 et 1).

II.2. Généralités sur les colorants et les métaux lourds:

II.2.1. Les colorants :

II.2.1.1 Définition

Durabilité d'une teinte est basé sur la nature de la substance colorante et par leur capacité à absorber des rayons lumineux dans le visible entre 400 à 800 nm [57]. Les colorants possèdent des groupements qui leur confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation auxochromes [58].

II.2.1.2 Chromophores est connu par ses groupements chimiques insaturés covalents qui donnent lieu à une absorption dans le visible : (N = O ; NO₂) et Carbonyle et Thiocarbonyle: (C = O ; C = S).....ect.

II.2.1.3 Auxochromes est connu par ses groupements chimiques saturés liés au chromophore, donc modifient (λ_{\max}) et l'intensité du maximum d'absorption ; amine tertiaire et secondaire et primaire (NH₂ ; NHR ; NR₂) et les hydroxyles : OH.

II.2.1.4. Classification des colorants

Le classement des colorants est basé sur plusieurs formes [59] : Les plus utilisées sont les classifications selon la structure chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoides etc.) et la méthode d'utilisation ou d'application.

II.2.1.4.1. Classification chimique

Le classement des colorants repose sur structure chimique et la nature du groupement chromophore.

II.2.1.4.2. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Sont Catégorie de colorant les plus répandue sur le plan de l'application production mondiale en colorant [60-61]. Ce produit dans les effluents industriels présente un impact dangereux sur l'environnement et sur la santé humaine [62] puisqu'ils sont non biodégradation [63-64].

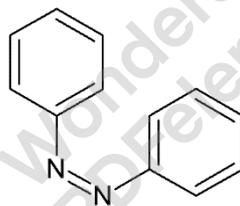


Figure II-5 : structure du colorant azoïque

II.2.1.4.3. Les colorants anthraquinoniques :

Après les colorants azoïques on trouve le groupe de matières colorants anthraquinoniques, ça molécule de base chromophore carbonyle (C=O) sur un noyau quinonique qui est le chromogène [65]. Les colorants anthraquinoniques sont utilisés pour la coloré des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose [66].

II.2.1.4.4. Les colorants triphénylméthanés

On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques utilisés dans les industries textiles et papetières [65], elles sont moins importantes que les colorants azoïques et anthraquinoniques. Les triphénylméthanés sont utilisés dans les.

II.2.1.4.5. Les colorants indigoïdes

Ce composé est considéré comme l'un des plus anciens des colorants connus. Les colorants indigoïdes sont utilisé comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, ainsi que dans des diagnostics médicales [64-67,68-69].

II.2.1.4.6. Les phtalocyanines

Ils sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Utilisés dans la fabrication des encres [66].

II.2.1.4.7. Les colorants xanthènes

Les xanthènes sont des composés organiques tricycliques. Les xanthènes es utilisé comme traceurs d'écoulement (marqueurs) souterraines. Ils sont utilisés comme colorants alimentaire, cosmétique [70-71,72].

II.2.1.4.8. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés possèdent une structure simple caractérisée par la présence d'un groupement nitro (-NO₂) en position ortho d'un électro-donneur. Ces colorants **nitrés et nitrosés** ont une faible utilisation industriel [65-66].

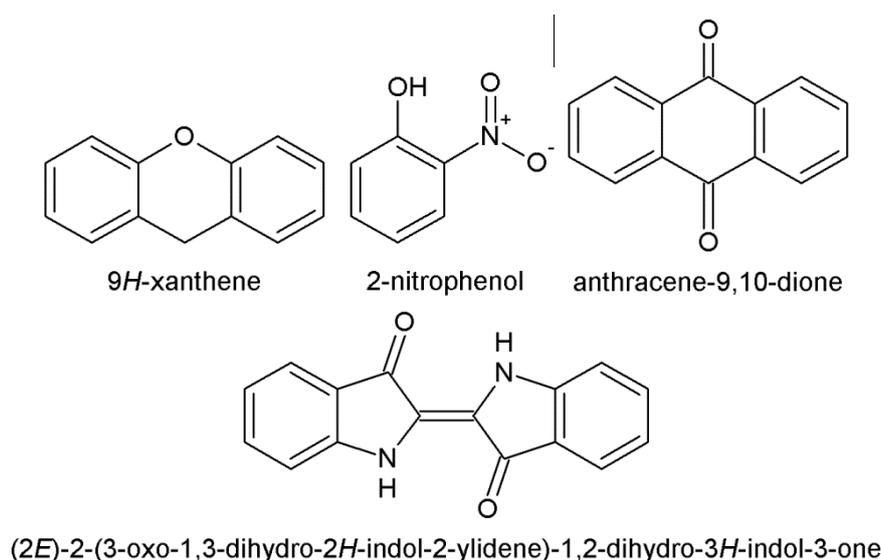


Figure II-6 : Colorants nitrés et nitrosés possèdent une structure simple.

II.2.1.5. Classification selon l'application

Les classes des colorants décrites ci-dessous sont les plus importantes selon la méthode d'application.

II.2.1.5.1 colorants acides (anioniques)

Grâce à leurs groupements carboxylates ou sulfonates les **colorants acides (anioniques)** sont Solubles dans l'eau, qui est utilisé pour teindre les fibres comme la laine et la soie, Ces liaison ionique entre acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [73].

II.2.1.5.2 colorants basiques (cationiques)

Ils ont une bonne solubilité dans l'eau grâce aux groupements cationiques d'amines organiques ont une liaison font avec les sites anioniques des fibres. En phase d'éliminé la teinture de la soie de la laine [74].

II.2.1.5.3 colorants dispersés

Les colorants de dispersion sont de petites molécules polaires, habituellement contenant l'antraquinone ou les groupes azotiques, qui n'ont pas chargé les groupes cationiques ou anioniques dans la structure soluble dans l'eau. Un agent tensioactif capable de le dispersés dans le bain de teinture à haute température, est après sont diffuser dans les fibres synthétiques puis sont fixer [57-59].

II.2.1.5.4 colorants à mordants

Cette classe des colorants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de nickel pour donner différents complexes colorés avec le textile. Ce colorant est généralement utilisé pour teindre la laine, la soie, le coton, le papier [74].

II.2.1.5.5 colorants directs

Les colorants directs sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils contiennent souvent un ou plusieurs groupes azoïques reliant les chromophores aromatiques [59]. L'utilisation de ces colorants pour teindre la laine,.....ect [57-74].

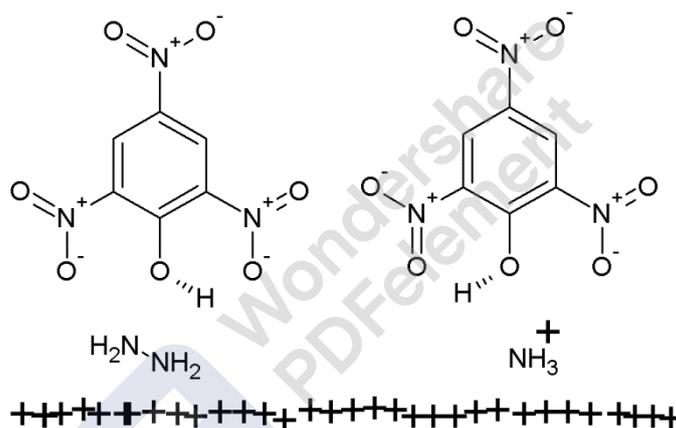


Figure II-7 : Colorants directs.

II.2.1.5.6 colorants alimentaires

Le rôle principal des colorants alimentaires c'est donné la couleur a l'alimentaire [71]. La compensation variations saisonnières de la colore: le cas du beurre dans été et hivers, les industriels qui lui ajoutent un colorant jaune, le β -carotène [60].

II.2.1.6 Le bleu de méthylène :

II.2.1.6.1 Définition :

Le bleu de méthylène est utilisé comme un colorant dans des différentes industries, par exemple utilisé comme agent adjuvant lors de procédures chirurgicales. Le bleu de méthylène, est un composé organique de formule chimique $C_{16}H_{18}ClN_3S$, et sa masse molaire

est de 319,85 mol/g généralement c'est un solide cristallisé, inodore et solubles dans l'eau et non biodégradable.

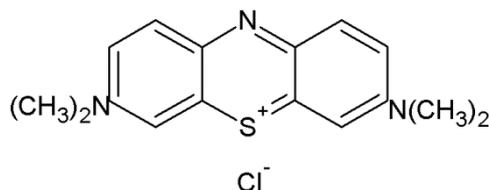


Figure II-8 : Colorants Bleu de méthylène.

II.2.1.6.2 Impact des colorants sur santé et l'environnement

La chargés en colorants dans l'environnement, peuvent des rejets des industries, qui est toxique pour la santé, animales et humaines en générale et nuire à l'environnement. Cette toxicité liée aux colorants qui sont non biodégradabilité, engendrant ainsi un problème important sur la flore et la faune, ainsi l'épuisement des espaces animal. [75].

II.2.1.6.3 Impact des colorants sur la santé

Par définition Un colorant est toxique lorsqu'il possède la capacité de modifier le code génétique des cellules humaines et provoque des effets cancérigènes [76].

L'industrie de textile et de tannerie utilisés de nombreux colorants qui sont toxiques pour l'homme en particuliers et généralement nocifs pour l'environnement [77]. La consommation de ses colorants peut être dangereuse et cancérigène, car peut développer une toxicité neuronale aigüe l'apparition des tumeurs chez l'homme ainsi des effets cardiovasculaires et respiratoires également peut causer des irritations gastro-intestinales avec nausées, vomissements et diarrhée [78-79,80-81].

II.2.2 Les métaux lourds

II.2.2.1 Généralités sur les métaux lourds

Les métaux sont des corps conducteurs à la chaleur et de l'électricité. Ces éléments sont présents souvent dans l'environnement à l'état de trace. Parmi lesquels on peut citer : le le cobalt (Co), le nickel (Ni), le zinc (Zn), le cadmium (Cd)...etc. Parmi eux, certains sont indispensables au fonctionnement des processus biologiques, ce sont les oligo-éléments [82]. L'ensemble des métaux lourds sont dangereux même à l'état de traces parce qu'ils ont

tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et se concentrer dans les chaînes trophiques [83]. Qui sont non biodégradables et toxiques.

II.2.2.2 Caractéristiques physicochimiques du cobalt et le nickel

II.2.2.2.1 Définition du cobalt

C'est un métal gris qui se cristallise dans un système cubique ou hexagonal de symbole Co. Co^{2+} , Co^{3+} et rarement sous forme de Co^+ , sont les trois états d'oxydation qui possède le cobalt. Parmi les isotopes de cobalt, le ^{59}Co qui est le plus stable non radioactif. Le **Tableau II-1** rassemble les propriétés physicochimiques du cobalt [84].

Tableau II-1: Principales caractéristiques physico-chimiques du cobalt [85].

Symbole	Masse atomique	Rayon atomique (Å)	Densité relative	Point de Fusion °C	Point d'ébullition °C	Numéro atomique
Co	58,93	0,75	8,9	1495	2900	27

II.2.2.2.2 Définition du nickel

Le nickel est un métal de couleur blanche argentée, très brillant par polissage, dur, malléable et ductile C'est le vingt deuxième élément le plus courant dans la croûte terrestre de symbole Ni. Il possède cinq isotopes stables : ^{58}Ni , ^{60}Ni , ^{61}Ni , ^{62}Ni , ^{64}Ni et sept isotopes radioactifs identifiés [85]. Les principales propriétés physico-chimiques du nickel sont présentées dans le tableau II-2:

Tableau II-2: Principales propriétés physico-chimiques du nickel [81].

Symbole	Masse atomique	Rayon atomique (Å)	Densité relative	Point de Fusion °C	Point d'ébullition °C	Numéro atomique
Ni	58,71	0,69	8,9	1453	2732	28

II.2.2.3 Les Utilisations du cobalt et le nickel

Le cobalt est utilisé dans de nombreuses applications industrielles, d'aimants permanents, d'alliages chirurgicaux (prothèses) et résistants à la corrosion [86], de fertilisants agricoles et d'additifs alimentaires pour animaux [87]. La chimie du cobalt en solution aqueuse et la formation de complexes est particulièrement riche [88] est comme catalyseur dans l'industrie chimique et pétrolière.

Plusieurs alliages métalliques sont composés du nickel, qui peut être classés en trois catégories [89] les superalliages et fer-nickel, cuivre-nickel.

II.2.2.4 Impact ions du Co(II) et Ni(II) sur santé et l'environnement

Les métaux lourds sont des éléments minéraux peuvent être d'origine naturel ou anthropique. L'industriel est le facteur principal de la pollution environnemental par ces éléments. La toxicité due à un effet cumulatif par adsorption des quantités des métaux par une exposition continue au milieu pollué ou par la possibilité de passage de ces éléments par l'intermédiaire de la chaîne alimentaire) [90]. Nickel (Ni) et cobalt (Co) sont des métaux lourds toxiques présents dans l'environnement en raison de divers facteurs naturels et industriels.

Les effets toxicologiques de cobalt et le nickel ont été largement étudiés par plusieurs travaux de recherche. La vitamine B₁₂ est un produit qui contient ion du Co(II) utilisé comme compliment alimentaire pour homme [91]. Cependant, des doses plus élevées de cobalt peuvent causer des problèmes de santé tels que la paralysie, la diarrhée, l'hypotension, les irritations pulmonaires et les défauts osseux [92]. La toxicité aiguë du cobalt est rarement observée chez les fonctionnaires exposés au ion Co(II), la contamination par respiration du cobalt, provoque des troubles respiratoires, gastro-intestinaux par nausées, vomissements, diarrhées, éternuements, conjonctivite et des problèmes pulmonaires [93-94,95] .

Problème cardiaque et dommages à la thyroïde. La concentration plus élevée de nickel (Ni) provoque des maux de tête, des étourdissements, des nausées, une sensation d'oppression poitrine, toux sèche, vomissements, douleurs thoraciques, essoufflement, respiration rapide, cyanose et extrême faiblesse [96]. Il est donc nécessaire d'éliminer les ions Ni et Co de l'eau à au moins en dessous du niveau réglementaire. Divers procédés ont été proposés pour éliminer les ions métalliques d'une solution aqueuse. Tel que l'adsorption [97], l'échange d'ions [98].

II.2.2.5 Les normes

Les normes sont utilisation pour limité des teneurs d'émissions au de rejet des métaux lourds est réduire leur toxicité. Ces normes sont variables pour déterminer une liste de métaux à surveiller qui varie selon les milieux considérés: rejets liquide solide ou atmosphérique [99]. Algérie utilise des normes, avec un décret fonctionnel depuis le 10 juillet

1993 [100-101] qui donne les valeurs limites maximales sur rejets en métaux. Les valeurs maximales sont fixées pour une température de 30°C et un pH qui doit être compris entre 5.5 et 8.5. Les effluent on des normes de rejet en en Algérie depuis 2009 avec un décret n°09-209 [102] fixe les valeurs limites maximales de la teneur en substances nocives pour les eaux usées chargé en ion Nickel Ni^{+2} et de cobalt sont limité à 2 mg/L respectivement pour les deux métaux.

II.3.Conclusion :

Etude bibliographique dans ce travail et basé sur le phénomène de l'adsorption/désorption au des différentes modèle mathématique d'isothermes et cinétiques d'absorption ont été utilisées pour modélisé le phénomène adsorber les polluants, permis c'est modèle on a Langmuir, et pseudo second ordre.

Les polluants étudiés dans ce travail renferment généralement les colorants et les métaux lourds, le bleu de méthylène et les ions de cobalt et Nickel en, et leurs utilisation dans déférentes domaines tel que l'industrie et leurs **Impact sur santé humain et l'environnement donc Il est nécessaire d'éliminer c'est polluants à au moins en dessous du niveau réglementaire utilisé par des processus** de dépollution en général. Les normes sont utilisation pour limité des teneurs d'émissions au de rejet des métaux lourds est réduire leur toxicité.

Il s'agit donc plutôt de traduire mathématiquement les résultats expérimentaux que de développer des modèles fidèles aux l'isotherme d'adsorption. On se trouve alors confronté à l'application des expressions mathématiques utilisées à des situations aux limité de concentration et pH, temps de contacts, qui peuvent exister dans réel et ne pas avoir été prises suffisamment lors de expérience au laboratoire.

Références

- [1] P. Kjeldsen, M.A. Barlaz, A.P. Rooker, A. Baum, A. Ledin, T.A. Christensen, Crit., Reviews in Environmental Science & Technology, 32,(4) **2002**, 297-336.
- [2]-Lepluard L., Nanocomposites epoxy/amine/ montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse matériaux, INSA de Lyon, p. 252, (2002).
- [3] El Azzouzi., (1999) . Arias et coll.(2002) (master de Melle A. GADIRI [preparation des composites bentonite-derives de p4vp application a la retention des colorants textile] 2013)
- [4]E. Mechrafi - Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Thèse de Doctorat. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat. Maroc.(2002).
- [5]-M. Mekaoui (- Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. Thèse de Doctorat d'état. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat(2001)
- [6].S.K. Maiti, S. De, T. Hazra, A.Debsarkar, A. Dutta, Procedia Environmental Sciences, 35, **2016**, 391–399.
- [7] Professeur, C. B., Professeur, M. A., Professeur, H. F. Z., & Professeur, H. A. (s. d.). Caractérisation et étude de l'adsorption des métaux toxiques dans les argiles—Cas du Substratum de l'aquifère du site de Draria.
- [8] Bouras, O. (s. d.). Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation
- [9] **Mathieu-Sicaud, A.Mering, J.Perrin-Bonneti**, 1951. Soc.Miner. Cristal, 74, 439.
- [10] **G. Akcay, M. Akcay, K. Yurdakoc.2006** « The characterization of prepared organomontmorillonite (DEDMAM) and sorption of phenoxyalkanoic acid herbicides from aqueous solution, J. Colloid and Interface Sci. 296 , 428-433 ».
- [11] **M. Boutehala**, Etude physico-chimique d'une montmorillonite échangée Application à la condition ionique, Thèse de magister, Université de Sétif, Alger, 1992, p175.
- [12] **M. Déribéré, A. Esme**, La bentonite, Paris, Dunod, (1951) 224.
- [13] Bentonite | Propriétés, Formation, Utilisations » Science de la géologie. (s. d.). Consulté 15 avril 2024, à l'adresse <https://fr.geologyscience.com/min%C3%A9raux/silicates-min%C3%A9raux/bentonite/>
- [14]-**Langmuir I.**: J. Am. Chem. Soc., 1918, **40**, 1361. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- [15]-**Freundlich H.**: J. Phys. Chem., 1906, 57, 385.

- [16] H. Klug, P. et L. E. Alexander, X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials, New York, J. Wiley (1967) 716.
- [17] Kampalanonwat, P. & Supaphol, P. The study of competitive adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by aminated polyacrylonitrile nanofiber mats. *Energy Proc.* 56, 142–151 (2014).
- [18]. Ayawei, N., Ebelegi, A. N. & Wankasi, D. Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *J. Chem.* 2017, 1–11 (2017).
- [19]. Dada, A. O. *et al.* For biosorption of indigo carmine dye: Kinetics, isotherm, and thermodynamic studies. *Int. J. Phytoremediat.* 1–14 (2020).
- [20] G. Halsey, “Physical adsorption on non-uniform surfaces,” *The Journal of chemical physics*, vol. 16, pp. 931–937, 1948.
- [21] W. D. Harkins and G. Jura, “The decrease (π) of free surface energy (γ) as a basis for the development of equations for adsorption isotherms; and the existence of two condensed phases in films on solids,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 12, pp. 112–113, 1944.
- [22] : Hossein Shahbeigi^{1*}, Nafiseh Bagheri², Sohrab Ali Ghorbanian¹, Ahmad Hallajisani¹, Sara Poorkarimi². A new adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon, ISSN 1 746-7233, England, UK World Journal of Modelling and Simulation Vol. 9 (2013) No. 4, pp. 243-254.
- [23] Meriem Belhachemi, Fatima Addoun. Comparative adsorption isotherms and modeling of methylene blue onto activated carbons, *Applied Water Science*, December (2011), Volume 1, Issue 3–4, pp 111–117| Cite as.
- [24] Feng-Chin Wua, Bing-Lan Liub, Keng-Tung Wuc, Ru-Ling Tsengd*. A new linear form analysis of Redlich–Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes, *Journal of Hazardous Materials* (Oct. 13, 2008).
- [25] Nimibofa Ayawei, Augustus Newton Ebelegi, and Donbebe Wankasi. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms, *Journal of Chemistry* Volume (2017), Article ID 3039817, 11 pages.
- [26] Bekkouche Salim. Etude de la dégradation photocatalytique et de l’adsorption du Phénol sur TiO₂. Influence de la présence des métaux lourds et des ultrasons, Présentée pour l’obtention du diplôme de Doctorat, Université Mentouri Constantine, (2012).
- [27] O. Karnitz Jr et al., “Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse,” *Bioresource technology*, vol. 98, pp. 1291–1297, 2007

- [28] Rania Farouq and N. S. Yousef Equilibrium and Kinetics Studies of adsorption of Copper (II) Ions on Natural Biosorbent , International Journal of Chemical Engineering and Applications, Vol. 6, No. 5, October (2015).
- [29]. O. Ferrandon, H. Bouabane and M. Mazet. Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif, Revue des sciences de l'eau, Volume 8, Number 2, (1995).
- [30]. Onal, Y., Akmil-Basar, C., Sarici-Ozdemir, C., 2007, Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon, Journal of Hazardous Materials, 146: 194-203.
- [31]. orption onto activated clay. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 307, 45–52.
- [32] Weng C.H. et Y.F. Pan, (2007). Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay. J. Hazard. Mater., 144, 355 362
- [33]Al-Degs Y, Khraisheh MAM, Allen SJ and Ahmad MN (2000) Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. Water Research 34: 927–935, [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00200-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00200-6).
- [34]Namasivayam C, Radhika R and Suba S (2001) Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: coir pith. Waste Management 21(4): 381–387, [https://doi.org/10.1016/s0956-053x\(00\)00081-7](https://doi.org/10.1016/s0956-053x(00)00081-7). [17-3]
- [35]. Dada, A. O. *et al.* For biosorption of indigo carmine dye: Kinetics, isotherm, and thermodynamic studies. *Int. J. Phytoremediat.* 1–14 (2020).
- [36] Seki Y, Yurdakoc, K (2006) Adsorption of promethazine hydrochloride with KSF montmorillonite. Adsorption 12(1):89–100.
- [37] Al-kaim A (2005) Synthesis and characterization f zeolite- urea formaldehyde polymer complex and study of adsorption of some phenolic compounds from aqueous solution on it's surface, M.Sc Thesis, College of Science, University of Babylon
- [38]-M. EI-Batouti, O.M. Sadek, F.F. Assaad, Colloid and Interface Science 259 (2003) 223.
- [39] Souad. Touati, mémoire magister, université d'Oran, (2005).
- [40] B. Velde, Origin and mineralogy of clays, Clays and the environment, Springer (1995).
- [41] CALVET, R. (1989) Adsorption of Organic Chemicals in Soils. Environmental Health Perspectives, 83, 145-177.
- [42] BARRIUSO, E. ; BAER, U. & CALVET, R. (1992) Dissolved of Organic Matter and Adsorption Desorption of Dimefuron, Atrazine, and Carbetamide by Soils. J. Environ Quai., 21 (3), 359-367.

- [43] **Berčić, G.**, Pintar, A., Levec, J., 1996. Desorption of phenol from activated carbon by hot water regeneration. Desorption isotherms. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 4619–4625.
- [44] **Zhonghua Hu et al., 2000.** ADSORPTION AND DESORPTION OF PHENOLS AND DYES ON MICROPOROUS AND MESOPOROUS ACTIVATED CARBONS. [Adsorption Science and Technology](#), pp. 274-278 (2000); https://doi.org/10.1142/9789812793331_0055
- [45] **Le Cloirec, P.**, 2003. Adsorption en traitement de l'air. *Tech. Ing.*
- [46] **Kim, S.**, Kim, Y.-K., 2004. Apparent desorption kinetics of phenol in organic solvents from spent activated carbon saturated with phenol. *Chem. Eng. J.* 98, 237–243.
- [47] **Tanthapanichakoon.W et al., 2005.** Adsorption–desorption characteristics of phenol and reactive dyes from aqueous solution on mesoporous activated carbon prepared from waste tires; [Water Research](#); [Volume 39, Issue 7](#), April 2005, Pages 1347-1353
- [48] **Johnson, M.D.**, Weber, W.J., 2001. Rapid Prediction of Long-Term Rates of Contaminant Desorption from Soils and Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 35, 427–433.
- [49] **Morelis. Simone and van Noort Paul C.M., 2008.** Kinetics of phenanthrene desorption from activated carbons to water. [Chemosphere](#) [Volume 71, Issue 11](#), May 2008, Pages 2044-2049.
- [50] **SÉDA BOURNEUF.** Génie des Procédés et de l'Environnement, DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE ; 10 juillet 2015 ; DEVELOPPEMENT D'UN PROCEDE DE LISSAGE DE CHARGE PAR ADSORPTION/DESORPTION EN AMONT D'UNE EPURATION BIOLOGIQUE POUR LE TRAITEMENT D'EAUX RESIDUAIRES INDUSTRIELLES.
- [51] **Moe and Li, 2005**
- [52] Adekola, F. A., Hodonou, D. S. S. & Adegoke, H. I. Thermodynamic and kinetic studies of biosorption of iron and manganese from aqueous medium using rice husk ash. *Appl. Water Sci.* 6, 319–330 (2016).
- [53] M.C. Alvarez-Ros, S. Sánchez-Cortés, J.V. García-Ramos, Vibrational study of the salicylate interaction with metallic ions and surfaces, *Spectrochim. Acta. Part A* 56 (2000) 2471–2477.
- [54] T. Wu, M. Sun, B. Huang, T. Wu, M. Sun, B. Huang, Atomic-strain mapping of high-index facets in late-transition-metal nanoparticles for electrocatalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.* 60 (2021) 22996–23001.
- [55] A. Caglar, T. Sahan, M.S. Cogenli, A.B. Yurtcan, N. Aktas, H. Kivrak, *International Journal of Hydrogen Energy* 43 (2018) 11002-11011.
- [56] M. Asadollahzadeh, H. Tavakoli, M. Torab-Mostaedi, G. Hosseini, A. Hemmati, *Talanta* 123 (2014) 25-31.
- [57] **M. Iqbal**, Ministry of Science and Technology (Applied Chemistry) (2008).

- [58] **N. Azbar, T. Yonar, K. Kestioglu**, Chemosphere 55 (2004)35-43.
- [59] **L. Howard. Needles**, « Textile fibres, dyes, finishes, and processes », University of California, Davis, Davis California (Mars 1986).
- [60] **INRS**, Dermatoses professionnelles aux colorants, document pour le médecin de travail N°100, France, 4^{ème} trimestre, (2004).
- [61] **J.P.S. R. Perrin**, Chimie industrielle, Tome 2.Edition Masson Paris(1995).
- [62] **C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt**, J. Photochem. Photobiol. A: chem. 140 (2001) 87-92.
- [63] **U. Pagga, D. Brown**, The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyes tufts in aerobic biodegradation tests, Chemosphere 15 (1986) 479-491.
- [64] **U. Pagga, D. Brown**, Chemosphere 15(4) (1986) 479-491.
- [65] **N. Barka**, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, Thèse de Doctorat Agadir, (2008).
- [66] **Y. Bentahar**, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Thèse de Doctorat, Tetouan (2016).
- [67] **Guivarch E.** traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée (Electro-Fenton). Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat de l'université de Marne- la Vallée, 2004
- [68] **L. Amalric, C. Guillard, E. Blanc-Brude, P. Pichat**, Correlation between the photocatalytic degradability over TiO₂ in water of meta and para substituted methoxybenzenes and their electron density, hydrophobicity and polarizability properties, Water Research 30 (1996) 1137-1142.
- [69] **J.P. Chen, L. Wang**, Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors, Chemosphere 54 (2004) 397-404.
- [70] **E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel**, Mutagenic activity of rhodamine dyes and their impurities as detected by mutation induction in Salmonella and DNA damage in Chinese hamster ovary cells, Cancer Research 39 (1979) 4412- 4417.
- [71] **C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt**, J. Photochem. Photobiol. A: chem. 140 (2001) 87-92.
- [72] **M. Stolte, M. Vieth**, Acta Endosc. 31 (2) (2001) 125–130.
- [73] **A. khenifi, Z. boubarka, F. sekrane, M. kameche**, Adsorption 13(2007)149-158.
- [74] **K. Hunger**, « industrial dyes: chemistry, proprieties, applications », Edition: Wiley vch (2003).
- [75] **R.G. Zepp and D.M. Cline**, Environment. Sci. Tech, 11 (1997) 359-366.

- [76] **Y.-S. Choi, J.-H. Cho**, Color removal from dye wastewater using vermiculite, *Environmental technology* 17 (1996) 1169-1180.
- [77] **M. Mazet, O. Dusart, M. Roger, D. Dussoubs-Marmier**, Elimination de colorants de l'industrie textile par des sciures de bois, *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* 3 (1990) 129-149.
- [78] **A.S. Özcan, A. Özcan**, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acidactivated bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science* 276 (2004) 39-46.
- [79] **C.L. Jenkins**, Textile dyes are potential hazards, *Journal of environmental health* 40 (1978) 256-263.
- [80] **O. Yoshida, T. Harada, M. Miyagawa, T. Kato**, Bladder cancer in workers of the dyeing industry, *Igaku No Ayumi* 79 (1971) 421-422.
- [81] **D.L. Jeffords, P.H. Lance, W.C. Dewolf**, Severe hypertensive reaction to indigo carmine, *Urology* 9 (1977) 180-181.
- [82] **Zangué A.H., (2012)**. Adsorption des métaux lourds des eaux usées par les ariles alluviales de l'extrême-Nord Caméroun. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, France.
- [83] **Dinetto, M. (1997)**. Dossier SAM – les métaux lourds » École Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, France.
- [84] **Lide D.R., (2002)**. Handbook of Chemistry and Physics, 11-62, pp, 11-98.
- [85] **Phillips C.S.G. , Williams R.J.P., V.Hérault V.**. Chimie minérale, Tome II, Métaux. Paris., (1971).
- [86] **Cobo, J. Heidkamp, P.-A. Jacques, J. Fize, V. Fourmond, L. Guetaz, B. Jousset, R. Salazar, V. Ivanova, H. Dau, S. Palacin, M. Fontecave, V. Artero, A Janus** cobalt-based catalytic material for electro-splitting of water, *Nature Materials* 11 (2012) 802. DOI: 10.1038/nmat3385
- [87] **G. Brandt**, *Dissertatio de Semi-Metallis, Acta literaria et scientiarum Sueciae*, vol. IV, 1735, p. 1-12. Uppsala, 1742.
- [88] **G. Brandt**, *Cobalti nova species examinata et descripta, Acta Societatis regiae scientiarum upsaliensis*, 1742, p. 33-41. Stockholm, 1748
- [89] « **Nickel [archive]** » dans la base de données de produits chimiques Reptox de la CSST (organisme québécois responsable de la sécurité et de la santé au travail), consulté le 25 avril 2009.

- [90] **Ghezri F., (2014).** Etude de la sorption du plomb (II) par la résine lewatit TP 214. Mémoire de Master, Département de chimie, Université de Tlemcen, Algérie.
- [91] **Smičiklas I., Dimović S., Plečaš I., and Mitrić M., (2006).** Removal of Co^{2+} from aqueous solutions by hydroxyapatite,” Water Research, vol. 40, no. 12, pp. 2267–2274, 2006.
- [92] **Kudesia, V. P. (1990).** Industrial Pollution. Progati Prokashan. India.
- [93] Institut national de recherche et de sécurité. Available at: www.inrs.fr, consulté en octobre 2015.
- [94] Commission de la santé et de la sécurité du travail. Available at : www.csst.qc.ca/prevention/reptox, consulté en octobre 2015.
- [95] **LO. Simon , harbak H,** bennek cobalt metabolism and toxicology-abrief update 2012
- [96] **Atul Kumar Kushwaha and al;** J. Chem. Pharm. Res., 2011, 3(2):807-815.
- [97] **C Jeon; IW Nah; KY Hwang.** Hydrometallurgy, 2007, 86, 140–146.
- [98] **A Dabrowski; Z Hubicki; P Podkoscielny; E Robens.** Chemosphere, 2004, 56, 91–106.
- [99] **M.U. Khobragade, Anjali Pal,** Journal of Environmental Chemical Engineering, 2, 2014, 2295–2305.
- [100] **M.G.A. Vieiraa, A.F. Almeida Neto, M.L. Gimenes, M.G.C. da Silva,** Journal of Hazardous Materials, 177, 2010, 362–371.
- [101] **M.M. Motsa, J. M. Thwala,** Titus A.M. Msagati, Bhekie B. Mamba, Physics and Chemistry of the Earth, 36, 2011, 1178–1188.
- [102] **Fadi Al Mardini,** « Etude de l’adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles » Thèse de doctorat Université de Poitiers. France 2008.

Chapitre III

Traitement et Caractérisation de l'argile

III. Introduction :

La pollution est un problème majeure pour la santé et l'environnement. Elle est à l'origine de plusieurs maladies respiratoires et cardiovasculaires, d'allergies, d'inflammations et de problème cutanés.

L'objectif de ce Chapitre III est la purification de l'argile naturelle par des méthodes physico-chimique pour l'élimination de toutes les phases cristallines sous forme de quartz, calcite comme une première étape mais aussi remplacer tous les cations changeables de natures diverses par des cations de sodium homo-ionisation sodique, l'argile traitée est caractérisée par différente méthode.

La détermination de la structure de l'argile ont permis de vérifias la pureté de notre produit qui peut être utilisations comme adsorbant pour les polluants étudier dans notre travail.

III.1 Traitement de l'argile naturelle :

Les l'argile naturelle utilisée est soumis à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation.

Argile naturelle a traitée consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines quartz, calcite, [1,2-3]..., mais aussi remplacer tous les cations changeables de natures diverses par des cations de sodium (homo-ionisation sodique). Il permet aussi d'avoir des fractions granulométriques de taille inférieure à 2 micromètres, qui correspondent à la montmorillonite homoionique sodique. Nous la symboliserons dans la suite de notre travail par Na-Montmorillonite.



Figure III-1 : Balance utilisée

III-1-1 Etape physique

➤ Préparation de l'échantillonnage

L'argile que nous avons utilisée dans ce travail, est une argile de couleur blanche, prélevée du gisement : de la région de Maghnia qui est situé à l'ouest de l'Algérie.

Du point de vue pratique, ce procédé de purification consiste à disperser une masse de **20 g** d'argile non pure dans 2 litres d'eau d'ionisée. On maintient le mélange obtenu eau distillé et argile sous l'agitation à l'aide d'un barreau aimant et un agitateur pendant 3 heures à la température ambiante 20-22 °C. Les valeurs de pH après une agitation plus d'une heure sont mesurées à l'aide d'un PH-mètre.



Figure III-2 : Traitement physique de l'Argile



Figure III-3 : Mesure de PH de la solution avec PH-mètre.

A ce stade, les particules ne flocculent plus mais sont en forme de suspension dans l'eau, au la suspension est laissée au repos pendant 12 h pour que la sédimentation puisse avoir lieu.

Après les 12 h de repos, 15cm de la suspension au-dessus du sédiment sont soigneusement siphonnées [4,5-6]. Cette opération est répétée 1 fois de plus. . Après le lavage un traitement chimique a été effectué selon le protocole suivant:

Ensuite le surnageant est écarté et on garde le sédiment que l'on va filtrer par succion et laver à l'eau déionisée jusqu'à ce que les lavages ne montrent aucune traces de Cl^{-1} par test avec AgNO_3 .

III-1-2 Etape chimique

Les deux suspensions siphonnées sont rassemblées et chauffées à 70°C en présence d'une solution composée des sels de sodium de bicarbonate (1M), citrate (0,4M) et chlorure (1M) [7-8].

Cette épuration visait à éliminer les composés organiques et inorganiques, divers cations libres et aluminium (Al) sous forme de quartz retrouvé dans les espaces interfoliaires de l'argile au le Chlorure a été éliminé après lavages, et les carbonates ont été traités avec acide chlorhydrique (0,4 M).

Après décantation et filtration en fait un lavage à l'eau distillée et on continue ce lavage jusqu'à PH 7.3.

La matière organique a été éliminée complètement par traitement au peroxyde d'hydrogène (35% v/v) à 75°C.

La phase solide est lavée deux fois à l'eau bi-distillée chaude pour éliminer l'excès matière organique. Puis saturée de sodium ions. Pour assurer une transformation complète sous forme sodium, tous les échantillons ont été lavés plusieurs fois avec une solution d'hydroxyde de sodium (0,5M). L'argile purifiée a été séchée à 110°C. Cette opération a pour but de traiter l'argile purifiée par des cations de sodium (homo-ionisation sodique) qui permet de remplacer les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques. L'argile purifiée est broyée puis conservée à l'abri de l'humidité jusqu'au moment de l'utilisation.



Figure III.4 Le séchée à l'étuve à 110 °C de l'argile purifiées



Figure III.5 Argile purifiées (Na-Montmorillonite)

III.2 Caractérisation physico-chimique de l'argile

III.2-1 Méthodes de caractérisation :

III.2.1.1 Diffraction des rayons X (DRX) :

- **Principe de fonctionnement:**

La technique de diffraction de rayons X identifie la structure cristalline ainsi que l'orientation des cristallites des couches minces étudiées. Elle met également en évidence des constatations qualitatives faites à partir de la microscopie électronique au niveau de la texture des couches et de la taille des cristallites.

Les diagrammes de diffraction de rayons X sont réalisés à l'aide d'un diffractomètre Siemens de type D'ENDEAVOR -Bruker. Les mesures ont été effectuées au Laboratoire de de l'entreprise nationale La FAGE mascara et à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax – Tunisie du Laboratoire Eau Energie Environnement. Les mesures sont faites à température ambiante, sur un intervalle allant de 5° à 80°, avec un temps d'acquisition de 5s tous les 0,03°. La **Figure III-7** représente le schéma du principe de fonctionnement de cette technique. Le faisceau de rayons X de longueur d'onde λ de la raie $K\alpha$ du cuivre 1,5406 Å, arrive sur l'échantillon et sera diffracté par des plans (**hkl**) de distance réticulaire d_{hkl} suivant la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \times \sin \theta = n \lambda \quad \text{Eq III - 1}$$

λ : Longueur d'onde.

θ : Angle du rayonnement incident et réfléchi.

d_{hkl} : Distance inter réticulaire du plan hkl.

Ce faisceau diffracté sera détecté par un compteur à scintillation et enregistré en fonction de sa position angulaire. Ainsi, on obtient un diagramme **I (2 θ)** constitué de pics correspondants aux diffractions de Bragg par les plans d'indice (**hkl**).

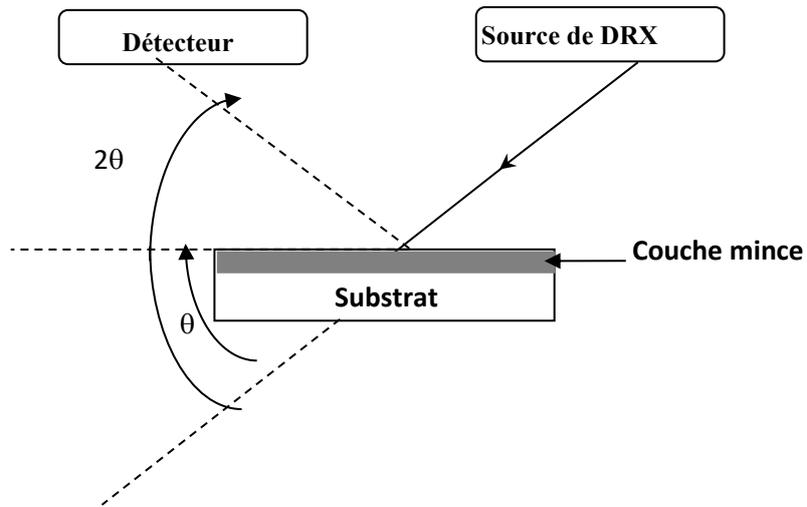


Figure III-6: schéma du principe de fonctionnement de rayons X.



Figure III-7: DRX diffraction Rayons X (D4 ENDEAVOR -Bruker)

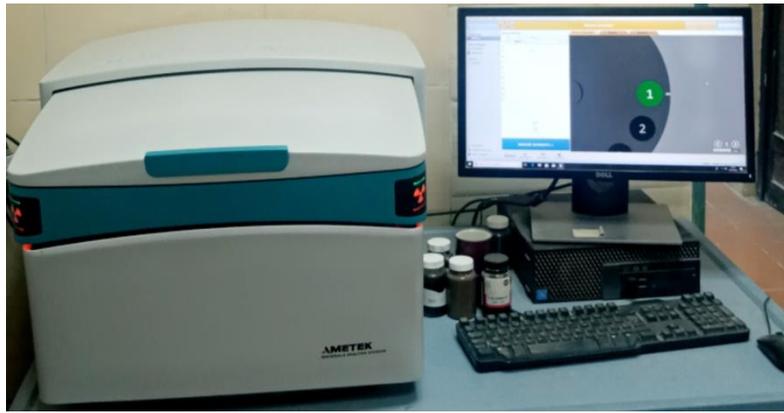


Figure III-8 : XRF spectrométrie de fluorescence des rayons X (Analyzer Pro - Xeposc-146448).

III.2.1.2. Infrarouge à transformée de Fourier (IR) :

La spectroscopie infra-rouge (IR) est considérée comme une autre technique d'étude de la structure des argiles et par conséquent comme un moyen d'identification des minéraux argileux. Son efficacité est très précieuse car les propriétés des argiles sont intimement liées à la présence d'hydroxyles structuraux et des molécules adsorbées.

Cette analyse a été effectuée, à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax – Tunisie du Laboratoire Eau Energie Environnement.

Les spectres IR ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Agilent Technologies Cary 630 FTIR, sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} [9].

La **Figure III-9** présente les spectres IR de l'argile naturelle et Na-Montmorillonite. L'examen de ces spectres fait apparaître des bandes d'absorption caractéristiques suivantes :



Figure III-9 : spectres IR spectromètre Agilent Technologies Cary 630.

III.2.1.3. Spectrophotométrie ultraviolet/visible [10]:

Un spectrophotomètre UV visible (**Figure III-10**) : l'analyse par cet instrument s'appuie sur le fait que toute solution colorée traversée par un faisceau de lumière laisse passer une fraction de lumière incidente, la quantité de lumière absorbée est proportionnelle à la concentration du composé coloré recherché.

Le dosage Bleu de méthylène et les ions Ni^{+2} et Co^{+2} , ont été réalisées par spectrophotométrie UV-Visible (SHIMAZU 1900i) en utilisant la loi de Beer Lambert [11]:

Dans le domaine de linéarité de la droite d'étalonnage (densité optique en fonction de la concentration), l'expression théorique de la **Loi de Beer-Lambert** :

$$A = \epsilon L C = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) \text{ Eq III - 2}$$

La spectrophotométrie UV- visible est largement appliquée à l'analyse quantitative



Figure III-10 spectrophotométrie UV- visible SHIMAZU 1900i

Avec :

A : densité optique, nombre sans dimension

ϵ (mol/L.cm): coefficient d'extinction molaire

L (cm): longueur de la cuve

C (mol.L⁻¹) : concentration de l'espèce Etudier

III.2.1.4. Conductimètre et Mesure de la surface spécifique:

La conductivité électrique est la capacité d'un matériau à transporter un courant électrique en présence de particules chargées. Selon la loi d'Ohm la tension établie à travers une solution est proportionnelle au courant :

$$V = R \times I \quad \text{Eq - III - 3}$$

$$G = \frac{1}{R} \quad \text{Eq - III - 4}$$

R : Résistance (ohm, Ω)

V: Tension (volt)

I: Courant (A)

G: Conductance

La mesure de conductivité électrique dépend de la géométrie de la cellule, qui est connue par la constante de cellule (K). C'est le rapport de la distance (L) et de la surface (A) des pôles :

$$K = \frac{L}{A} \quad \text{Eq - III - 5}$$

conductance peut être transformée en conductivité par la relation suivante :

$$C = K \times G \quad \text{Eq - III - 6}$$

K : Constante de cellule (cm^{-1})

L : Distance entre les électrodes (cm)

A : Surface de contact (cm^2)

C : Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)



Figure III-11 Conductimètre et Mesure de la surface spécifique

La surface spécifique est exprimée en mètres carrés par gramme (m^2/g). Elle donne la quantité de surface disponible pour les interactions avec d'autres substances, comme, l'adsorption, ou la catalyse. Des pores plus petits augmentent généralement la surface spécifique comme dans notre cas d'argile où les mesures ont été effectuées au Laboratoire de l'entreprise nationale La FAGE mascara.

III.2.1.5- Analyse spectrométrie d'absorption atomique (AAS) :

La spectrométrie d'absorption atomique (AAS) est une technique décrite les principales techniques de la spectroscopie dans le domaine UV-visible utilisée en analyse chimique. L'absorption atomique de flamme est une méthode qui permet de doser essentiellement les métaux en solution transformé à l'état d'atomes libres à une température entre 2000 à 3000 °C. L'analyse chimique élémentaire de l'échantillon d'ions Ni(II) et Co(II) ont été effectuée à l'aide d'un Spectromètre d'absorption atomique (AAS). Ce type d'Analyse des métaux a été réalisée à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax – Tunisie du Laboratoire Eau Energie Environnement.

III.2.1.6- Analyse spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF) :

L'analyse chimique élémentaire de l'échantillon d'argile a été effectuée à l'aide d'un Spectromètre à fluorescence X de type (**Analyzer Pro - Xeposc-146448**), à dispersion de longueur d'ondes 1 kW, Ce type d'Analyse chimique a été réalisée aux laboratoires l'entreprise nationale La FAGE mascara.

III.2.1.7- Analyse Microscopie Electronique en Transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) elle permet de visualiser les feuillets d'argiles à l'échelle nanométrique. MET c'est une technique complémentaire à la diffraction de Rayons X. Des photos de microscope ont été enregistrées pour l'argile naturelle et la Na-Na-Montmorillonite avant et après échange cationique avec le sodium et activation.

III.2.1.8- Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La morphologie des poudres de l'argile naturelle et celui de Na-Montmorillonite ont été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage du type HITACHI SC-2500. Le principe de cette technique est basé sur l'interaction forte entre les électrons secondaires émis et rétro diffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet. Les tensions de travail permet d'avoir un grossissement pouvant aller jusqu'à 30.000 fois. L'argile réduite en poudre de granulométrie inférieure à des centaines de micromètre est dispersée sur une plaquette métallisé d'une couche (Au/Pd) pour le rendre conducteur avant l'enregistrement.

III.2-2 Résultats et discussions DRX et XRF :**III.2 -2.1 caractérisation physico-chimique de l'argile :****III.2-2.1.1 Composition chimique de l'argile :**

Les résultats obtenus sont exprimés en pourcentage massique d'oxyde pour l'argile naturelle et purifiée (**Na-Montmorillonite**) (**Tableau III.1**).

Les compositions chimiques des échantillons déshydratés d'argile Naturelle et **Na-Montmorillonite** sont données dans le **tableau III-1**. Ces résultats révèlent que la fraction du minéral argileux composant l'argile est principalement formée de Si, Al et Fe représentant 70,35 % et 91,14%, 124,56 % du poids total d'argile Naturelle et **Na-Montmorillonite** respectivement. Il est important de noter que la quantité de Na₂O (correspondant à la Sodique) est plus élevée dans l'argile Traitée (**Na-Montmorillonite**) et de (4,73- **0,817** % pds) en comparaison avec celle dans la fraction d'argile Naturelle (**0,58** %). Il est bien visible est d'après le **tableau III-2** de l'Analyse DRX de l'Argiles Naturelle et Traitée que le pourcentage de Quartz à diminué de à diminué de **45,99** à **9,07** pour l'Argiles Naturelle et Traitée qui confirme le bon traitement de notre argile.

Tableau III-1: XRF Composition chimique des argiles naturelle et Na-Montmorillonite exprimée en pourcentage massique d'oxyde.

Oxyde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	H ₂ O
Argile Naturelle	50,64	14,71	5,45	2,44	0,58	2,05	9,7	6,82
Na-montmorillonite	83,76	34,77	6,03	6,26	4,73	2,11	3,14	2,5

Tableau III-2: Analyse DRX de l'Argiles Naturelle – Na-montmorillonite

	Calcite	Dolomite	Quartz	illite	Kaolinite	Chlorite	pyrophyllite	albite	microcline	Diaspore	Topaz
Argile Naturelle	1,19	0,64	45,99	16,32	11,46	1,01	5,61	4,87	10,08	0,67	2,16
Na-montmorillonite	5,14	0,5	9,44	29,58	20,93	0	19,33	6,07	6,55	2,01	0,46

Tableau III-3: Analyse physique de l'Argiles Naturelle – Na-montmorillonite

Code	Densité absolue g/cm ³	Surface spécifique cm ² /g	Conductivité μS/cm	PH
Argile Naturelle	2,6	6371	31,3	7,6
Na-montmorillonite	2,9	7640	30,0	7,1

III.2-2.1.2 Structure chimique de l'argile :

Les résultats obtenus sont exprimés en pourcentage massique d'oxyde pour l'argile naturelle et **Na-Montmorillonite (Tableau III-1.2-3)**.

Discussion :

La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires dans tous les échantillons. L'argile naturelle et **Na-Montmorillonite** dont la structure correspond à une couches siliceuses pour une couche alumineuse (argiles dites 2/1), ont par ailleurs une teneur en silice très importante, ce qui conduit à un rapport massique $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ important qui est entre **3,44** et **3,03 - 2,40** de argile naturelle et **Na-Montmorillonite** respectivement. Dans notre cas l'argile est un phyllosilicate type 2/1, c'est une **Montmorillonite** voire le **tableau III-1 et 2**, les valeurs du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont généralement inférieure à 4 [**12 -13**]. Cet écart suggère la présence d'une quantité importante de silice libre dans échantillon de l'argile naturelle [**13 -14**]. Le rapport Silice/Alumine, renseigne sur la perméabilité du matériau vis-à-vis de l'humidité, plus ce rapport est grand plus la perméabilité est importante [**6**]. Dans notre cas, ce rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est très grade [**15-16**]. Cette différence indique la présence de Quartz libre dans la fraction argileuse en grande proportion [**17**].

La diminution du pourcentage **CaO** et l'augmentation des pourcentages de Fe_2O_3 et Na_2O dans **Na-Montmorillonite** montre une pureté importante est qui confirme que notre argile c'est une **Montmorillonite** avec un ion compensateur Na^+ .

La composition globale des autres oxydes (Fe_2O_3 , MgO , K_2O , CaO et Na_2O) atteint un pourcentage de 20,22 et **14,017** respectivement pour l'argile naturelle et **Na-Montmorillonite** ce qui montre que notre argile est pure [**8**]. Surface spécifique a augmenté de $6371 \text{ cm}^2/\text{g}$ pour l'argile de départ à $7640 \text{ cm}^2/\text{g}$ pour la **Na-Montmorillonite**.

Donc on déduit la formule suivante :



A l'aide de la composition chimique de l'argile naturelle et **Na-Montmorillonite** exprimée en pourcentage massique d'oxyde ont a peut déterminer les formule structurelles de ces composés la première formule structurel est celle de l'argile naturelle est comme suite :



La seconde et la formule structurelle celle de la **Na-Montmorillonite**

$[\text{Si}_{3.95} \text{Al}_{0.33}] (\text{Al}_{0.85} \text{Fe}^{\text{II}}_{0.17} \text{Mg}_{0.81})\text{Ca}_{0.29} \text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.23}$.

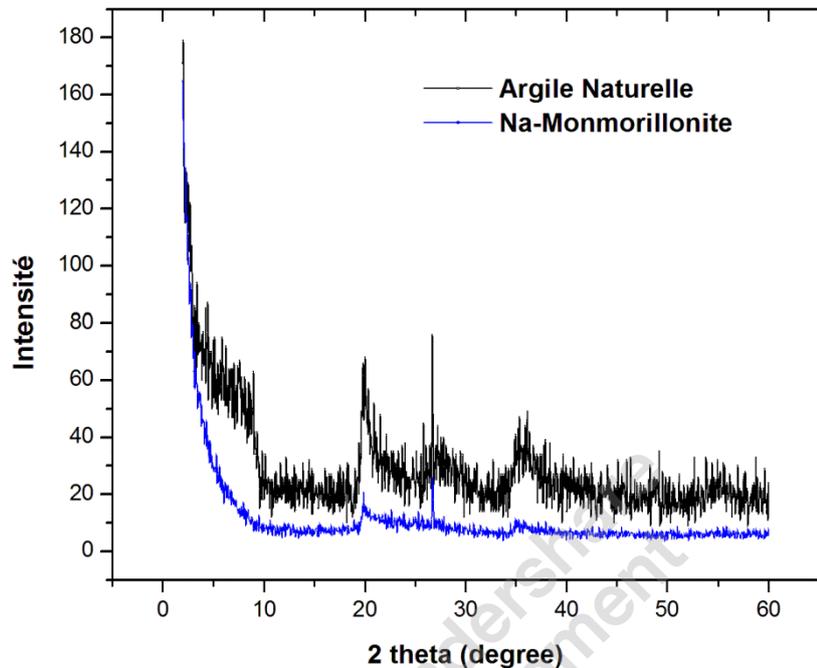


Figure III-13 : Spectres DRX de Na-Montmorillonite et l'argile Naturelle

Le spectre DRX de l'argile naturelle présenté sur la **Figure III-12 et 13** révèle la présence des minéraux argileux et de phases cristallines essentiellement sous forme de kaolin, Illite et Montmorillonite d'impuretés de quartz et de calcite avant traitement :

- $2\theta = 5 - 12^\circ$ et $17 - 22^\circ$ qui confirme la présence d' Montmorillonite et la kaolinite.

L'examen du spectre DRX de Na-Montmorillonite présenté sur de la **Figure III-12 et 13** confirme une bonne purification avec:

- Réduction de l'intensité du pic caractéristiques d'impuretés de quartz à $2\theta = 26,34^\circ$.
- une intensification de certaines raies localisées à $2\theta = 5-12$ et 22° , (Montmorillonite); $2\theta = 29- 40$ et 45° Kaolinite;
- La disparition complait de certaines raies caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés quartz et de calcite à $2\theta = 26,34^\circ$ est le déplacement du pic vers les 2θ supérieur qui indique la formation de notre Na-Montmorillonite **Figure III-12 et 13**.

Ces résultats confirment parfaitement que la calcite diminue considérablement dans la fraction Na-Montmorillonite de 9,7% à 2,01- 3,14%, à l'issue du traitement effectué sur l'argile. De même, on constate que la quantité de Na^+ augmente dans l'échantillon traité de Na-Montmorillonite par comparaison au Naturelle; ce qui indique que l'homoionisation des espaces interfoliaires de l'Montmorillonite est vraisemblablement accomplie avec succès. En supposant que le nombre de cations par unité de maille de chaque élément constituant le minéral argileux est calculé sur la base de 12 atomes O, sans tenir en compte des molécules de H_2O puisque les échantillons sont préalablement déshydratés [18-19].

III.2-3 Résultats IR

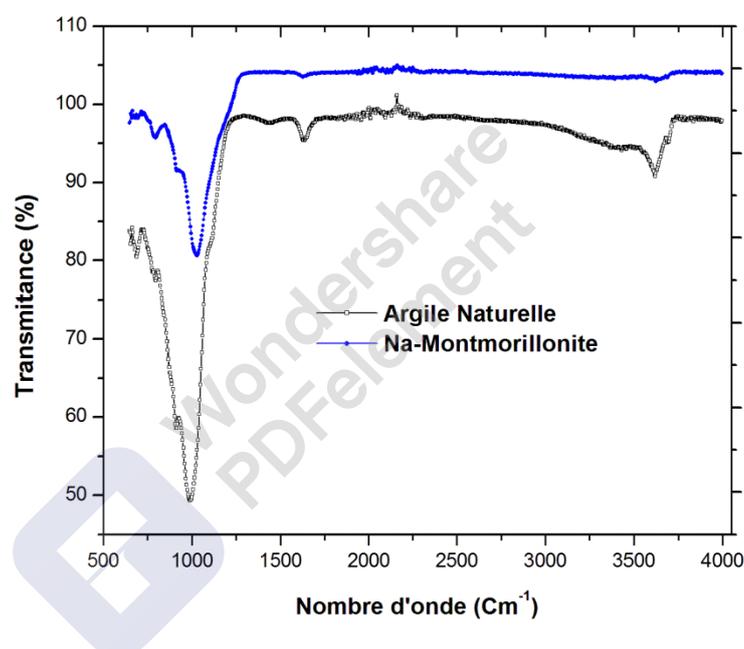


Figure III-16 : Spectres IR de l'argile Naturelle et Na-Montmorillonite

La **Figure III-15 et 16**. Présente les spectres IR de l'argile naturelle et Na-Montmorillonite.

L'examen de ces spectres fait apparaître des bandes d'absorption suivantes :

Groupements OH :

La bande située dans l'intervalle $3800\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ avec un pic intense et des épaulements à 3620 et 3690 cm^{-1} , correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée soit à Al-Mg (3650 cm^{-1}) soit à 2 Al (3620 cm^{-1}) caractérisant l' Na-Montmorillonite [20].

La bande centrée vers 1500 et 1640 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets de l'argile **Naturelle et Na-Montmorillonite**.

La disparition complète des bandes à 1440 et 873 cm^{-1} a souligné la dissolution de la calcite (CaCO_3) et de la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)$) pour la Na-montmorillonite [21].

Liaison Si-O :

La bande intense située entre 1250 - 700 cm^{-1} , centrée vers 1050 et 1000 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O. Dans les Na-Montmorillonite, cette bande apparaît à 1000 cm^{-1} suivant la **Figure III-15 et 16**.

Liaison Al-OH :

La bande intense située entre 960 - 800 cm^{-1} , centrée vers 950 et 820 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Al-OH.

III.2-4 Résultats Microscopie Electronique en Transmission (MET)

visualiser les feuillets de l'argile naturelle et celui de Na-Montmorillonite à l'échelle nanométrique par la microscopie électronique en transmission (MET) avant et après échange cationique avec le sodium et présentés suivant la **Figure III-17**. Les photos de microscopie électronique en transmission (MET) montrent la présence de feuillets aléatoirement d'argiles dispersés soit sous forme enroulés et sous forme des carrés adjacente [22]. Nous pouvons observer également quelques agrégats qui peuvent être dus à des impuretés de quartz dans l'argile. La taille des grains estimée à partir de ces images est de l'ordre de 20 nanomètre.

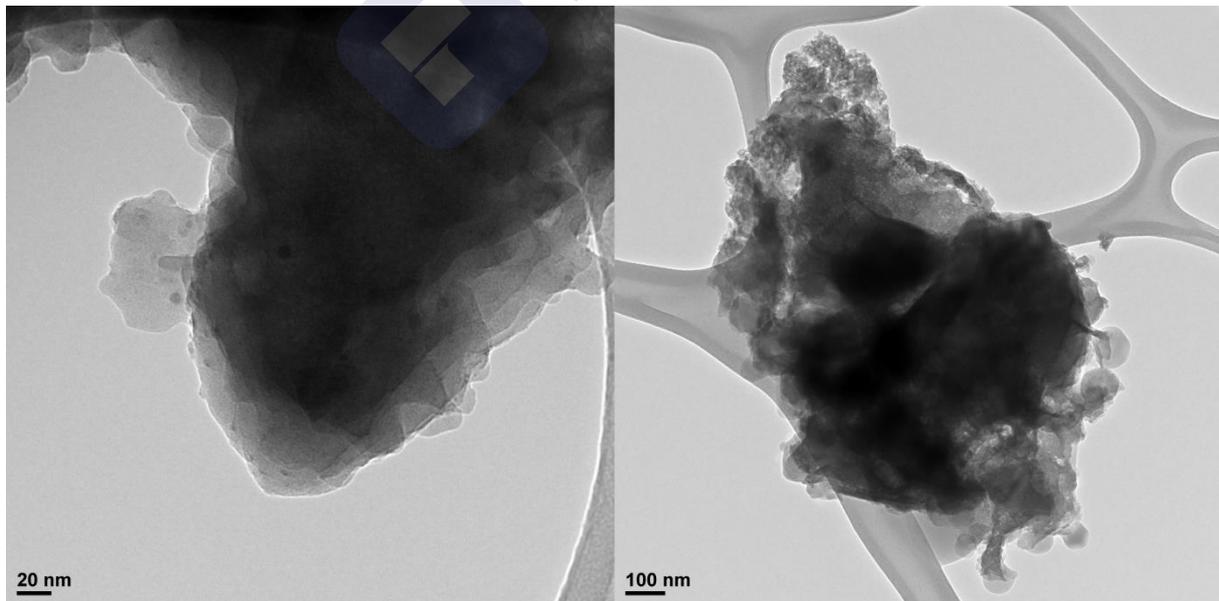


Figure III-17 : PHOTOS MET de l'argile naturelle et Na-Montmorillonite

III.2-5 Résultats Microscopie électronique à balayage (MEB) :

L'argile naturelle et celui de Na-Montmorillonite sont donnés par la **Figure III.18**. Les photos obtenues par la microscopie électronique à balayage (MEB) de l'échantillon l'argile naturelle et celui de Na-Montmorillonite présentent sous forme d'amas d'agrégats grosse et fines en forme contours irréguliers qui représentent les Calcites et le Quartz se présente sous forme des grains de petite taille [22,23-24]. Comme il a été montré par analyse **Microscopie Electronique en Transmission (MET)**. Il s'agit d'une structure rencontrée aussi bien pour des Illites cristallisées que pour des Kaolinites [25].

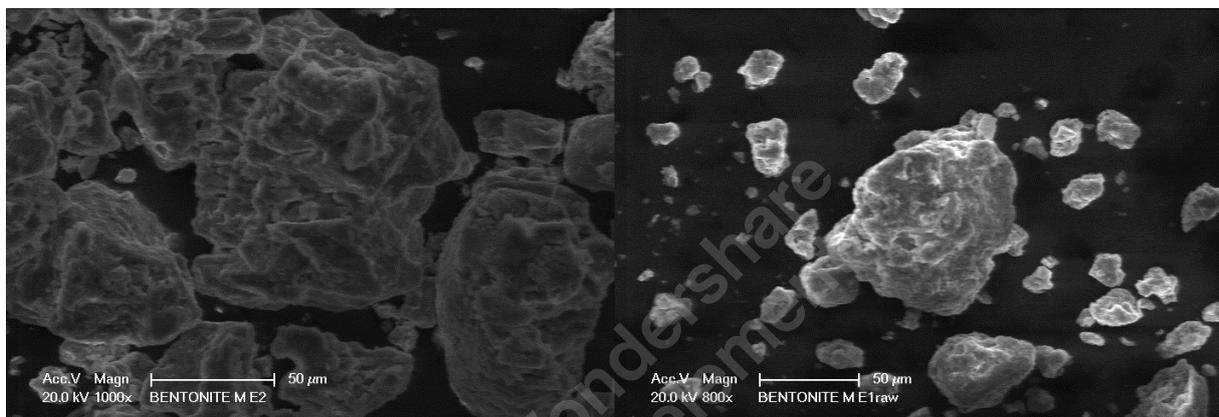


Figure III-18: PHOTOS MEB de l'argile naturelle et Na-Montmorillonite.

III.3. Conclusion

Lors de cette étude, nous avons utilisé la même Argile Algérienne prise à l'état naturel et purifié.

La partie du **Chapitre III** Traitement et Caractérisation de l'argile nous a permis d'une façon efficace de connaître le mode opératoire de traitement et les différentes méthodes de caractérisation de **l'argile naturelle et Na- montmorillonite**.

La spectrométrie Infra Rouge a été utilisée pour compléter les autres résultats de la DRX

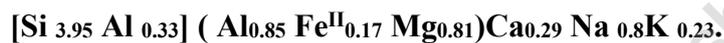
Les bandes d'absorption situées à : 1030 cm^{-1} ; et 3689 cm^{-1} (figure III-9) sont en accord avec la DRX indiquant la présence de la Montmorillonite dans l'argile. La bande à 3621 cm^{-1} est attribuable aux flexions des liaisons H–OH des molécules d'eaux structurales et celle à 912 cm^{-1} aux vibrations de flexion des groupements Al– Al–OH et Al–Mg–OH, indiquant la présence de la Montmorillonite [5- 9]. La bande au voisinage de 750 cm^{-1} indique

la présence de l'illite [10]. Ces résultats sont en accord avec ceux de la DRX. Ils confirment la présence de la Montmorillonite et de l'illite dans l'argile étudiée.

Le rapport massique $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ égale respectivement tend vers une valeur importante, ce qui conduit à un $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ important qui est entre **3,44** et **3,03** de argile naturelle et **Na-Montmorillonite** respectivement, qui sont généralement entre 1- 4 [3, 4-7]. Cet écart suggère la présence d'une quantité importante de silice libre dans l'échantillon de l'argile naturelle.

La diminution du pourcentage **CaO** et l'augmentation des pourcentages de Fe_2O_3 et Na_2O dans **Na-Montmorillonite** montre une pureté importante est qui confirme que notre argile c'est une **Montmorillonite**.

A l'aide de la composition chimique ont a peut déterminer les formule structurelles de l'argile naturelle et **Na-Montmorillonite** qui sont comme suite :



Les Résultats Microscopie Electronique en Transmission (MET) et Microscopie électronique à balayage (MEB) confirment les résultats DRX de la présence des agrégats qui peuvent être dus à des impuretés de quartz.

Références

- [1] **K.O.ADEBOWALE, I.E.UNUABONAH, B.IOLU-OWOLABI**, Adsorption of some heavy metal ions on sulfate and phosphate-modified Kaolin, Applied Clay Science, 29, 145–148, 2005.
- [2] **K.O. ADEBOWALE, E. UNUABONAH, B.I.OLU-OWOLABI, I. BAMIDELE**, The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite clay, Journal of Hazardous Materials, B134, 130–139, 2006.
- [3] **E.I.UNUABONAH, K.O.ADEBOWALE, B.I.OLU-OWOLABI, L.Z.YANG, L.X. KONG**, Adsorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solutions onto sodium tetraboratemoified Kaolinite clay, Equilibrium and thermodynamic studies, Hydrometallurgy, 93, 1–9 2008.
- [4] **ABDELOUAHAB C., AIT AMAR H., OBRETENOV T. Z. & GAID A.** (1988) 16, 292-299., Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north western algeria, analisis.

- [5] **BOURAS O.** (1992), Synthèse et caractérisation des montmorillonites pontées à base de bentonites algériennes, thèse de magister, Institut de Chimie Industrielle, Université de Blida (Algérie).
- [6] K.Song, G.Sandi, Characterization of montmorillonite surfaces after modification by organosilane. *Clays and Clay Minerals*. 49 (2001) 119-125.
- [7].Pusino A, Micera G, Gessa C and Petretto S (1989) Interaction of diclofop and diclofop-methyl with Al^{+3} , Fe^{+3} , and Cu^{+2} saturated montmorillonite. *Clays and Clay Minerals* 37: 558–562, <https://doi.org/10.1346/CCMN.1989.0370609>.
- [8].**Robert M and Tessier D** (1974) Méthode de préparation des argiles de sols pour des études minéralogiques. *Annales Agronomiques* 25(6): 859–882
- [9] **Hajjaji M, Kacim S, Alami A, El-Bouadili A, El Mountassir M** (2001) Chemical and mineralogical Characterization of a clay taken from the Moroccan Meseta and a study of the interaction between its fine fraction and methyleneblue. *Appl Clay Sci* 20:1–12.
- [10] Workbook. Fundamentals of UV-visible spectroscopy. Agilent Technologies 2000.
- [11]A. Swiatkowski, M. Pakula, S. Biniak, M. Walczyk, Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behavior in the presence of lead(II) ions, *Carbon*, vol. 42, (2004) 3057-3069.
- [12] Robert M, Tessier D (1974) Méthode de préparation des argiles des sols pour des études minéralogiques. *Ann Agron* 25:859–882
- [13] Pusino A, Micera G, Gessa C, Petretto S (1989) Interaction of diclofop and diclofop-methyl with Al_3^+ , Fe_3^+ , and Cu_2^+ saturated montmorillonite. *Clays Clay Miner.* 37:558–562
- [14] Jouenne C. A., (1990) *Traité de céramiques et matériaux minéraux*, Editions Septima, pp.219 et 507, Paris.
- [15] Jarraya I., Fourmentin S., Benzina M., *J. Soc. Chim. Tun.* 12 (2010) 139.
- [16] Gourouza M., Zanguina A., Natatou I., Boos A., *Rev. CAMES – Sciences Struct. Mat.* 1, Déc. (2013) 29.
- [17] Sadki H., Ziat K. et Saidi M., *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (S1) (2014) 2061.
- [18] Gadsden A (1975) *Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds*. The Butterworth group, UK.
- [19] **J.M.ONAL**, Determination of chemical formula of sméctite, *Commun. Fac. Sci.Univ.Series B. AnK*, 2006, PP. 1-6.
- [20] Kloproge JT, Mahmutagic E and Frost RL (2006) *Journal of Colloid and Interface Science* 296: 640.

- [21] Khalil M and Rasmussen R (1998) Carbon monoxide in the Earth's atmosphere: indications of a global increase. *Nature* 332: 242–245, <https://doi.org/10.1038/332242a0>.
- [22] DJEBBAR M.,(2014), Argile de Maghnia : purification et adsorption des polluants. *Doctorat en science ; Chimie des Matériaux ; université d'Oran*.
- [23]. Arib A., Sarhiri A., Moussa R., Remmal T., Gomina M., C. R. *Chimie* 10 (2007) 504.
- [24]. Kohler E., Univ. Evry Val d'Essonne. *Eco. Doc. Phys. Chim*, (2005).
- [25]. Zangue Adija H., Univ. Lorraine. *Eco. Doc. Scien. Et Ing des Ress, Proc, Prod et Env*. (2012) 132.



Chapitre IV

Modélisation du processus d'Adsorption des Polluants par l'argile

IV.1 Introduction

Le rejet des colorants est important à la fois pour des raisons sanitaires et esthétiques de l'environnement [1]. Industries telles que les industries du textile, du cuir, du papier et du plastique sont à l'origine de certains effluents de teinture [2]. Le but de cette étude est d'éliminer les composés toxiques tel Blue de méthylène et de l'ion de Ni^{+2} et Co^{+2} sur l'argile naturelle et Na-Montmorillonite que dans l'eau contaminée à un très faible niveau coût. Les argiles telles que la bentonite ont montré d'excellents résultats dans l'élimination de nombreux colorants et substances organiques et substances inorganiques [3,4]. Parmi ces adsorbants, les argiles ont été s'est révélé être le choix le plus prometteur en raison de leur abondance, application technique, faisabilité technique facile, une rentabilité élevée et une surface spécifique élevée [5,6-7].

L'adsorption du Blue de méthylène et de l'ion de Ni^{+2} et Co^{+2} sur l'argile naturelle et Na-Montmorillonite a été étudiée. La cinétique, la thermodynamique et les isothermes d'adsorption ont été utilisés pour identifier les mécanismes de la rétention. Les expériences, menées en réacteur fermé et parfaitement agité, pour la détermination de la cinétique, ont été étudié, tels le pH, le temps d'adsorbant et la concentration initiale en Blue de méthylène et de l'ion de Ni^{+2} et Co^{+2} sur l'argile naturelle et Na-Montmorillonite. Les résultats obtenus ont été modélisés suivant les équations cinétiques du pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, ainsi que ceux liés à la diffusion externe et intra-particulaire, modale de Langmuir et Freundlich et six autres modèles mathématiques. Les résultats expérimentaux de la réaction globale sont parfaitement ajustables par ces modèles mathématiques, avec de très grands coefficients de régression. La diffusion intra-particulaire est l'étape déterminante dans le processus d'adsorption au-delà de 40 et 90 min de contact respectivement pour le Blue de méthylène et l'ion de Ni^{+2} et Co^{+2} . La thermodynamique et l'isotherme d'adsorption sont de type endothermique spontané, avec une bonne rétention des molécules de Blue de méthylène et l'ion de Ni^{+2} et Co^{+2} en monocouches organisées sur la surface de l'adsorbant.

IV.2. Structure de Blue de méthylène

Le Blue de méthylène est un Colorant utilisé dans l'industrie du textile comme colorant est donné par la figure IV.1.

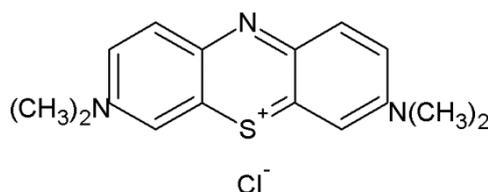


Figure IV.1. Structure de Blue de méthylène.

IV.3. Les expériences d'adsorption de bleu de méthylène :

La structure du colorant cationique bleu de méthylène est illustrée à la **figure IV-1**. La solution de colorant a été préparée par la dissolution de **0,5 g** de bleu de méthylène dans **500 ml** d'eau ionisée pour obtenir **1000 mg/L de bleu de méthylène** utilisé pour préparer différents concentrations de colorants. Le bleu de méthylène a été extrait de laboratoire de l'Université de Mascara avec une pureté de 88% et un poids moléculaire égal à 319,85 g/mol. Les expériences ont été réalisées en ajoutant 20 mg d'argile brute et **Na-Montmorillonite** à 50 mL de la solution de Blue de méthylène à température constante (25 °C). Le pH du système eaux blue de méthylène -argile a été ajusté aux valeurs désirées par l'addition de HCl pour acidifier ou de NaOH. La solution de Blue de méthylène a été séparée de l'adsorbant par centrifugation à 2700 rpm pendant 10 min.

L'absorbance de la solution du surnageant a été mesurée en utilisant un spectromètre 50 UV/visible spectrophotométrie à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale de l'échantillon ($\lambda = 640$ nm). La concentration Blue de méthylène résiduel dans le mélange de réaction a été calculée à l'aide de la courbe de calibrage dont l'équation est donnée par :

La capacité d'adsorption **de bleu de méthylène** a été calculée en utilisant la formule suivante :

$$Q_t = (C_0 - C_t) \times \frac{V}{m} \quad (\text{IV.1})$$

où Q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) est la quantité adsorbée à l'instant t (min), C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) est la concentration initiale en blue de méthylène, C_t est la concentration en colorant à l'instant t , V est le volume de la solution (mL) et m est la quantité de l'adsorbant en solution.

IV.3.1. L'influence du pH

L'influence du pH de la solution sur l'adsorption a été étudiée en utilisant différentes valeurs du pH : 4 à 12. Les expériences ont été réalisées en ajoutant 20 mg d'argile brute et **Na-Montmorillonite** à 50 mL de la solution de Blue de méthylène à température constante (25 °C). Le pH du système eaux blue de méthylène -argile a été ajusté aux valeurs désirées par l'addition de HCl pour acidifier ou de NaOH.

IV.3.2. L'influence de la température

L'influence de la température a été étudiée en utilisant un bain thermostat permettant le maintien de la température à la valeur désirée (20°, 30°, 40°, 50 °C). Les expériences ont été réalisées en ajoutant 20 mg d'argile brute et **Na-Montmorillonite** à 50 mL de la solution de 50 ml de Blue de méthylène à température constante (20 °C).

IV.3.3. L'influence de la concentration initiale en Blue de méthylène

L'influence de la concentration initiale de la solution sur l'adsorption a été étudiée en utilisant des concentrations différentes de Blue de méthylène allant de (5 à 100 mg/l) sont mis en contact avec une masse de 20 mg pour argile, à une température de 20°C. La détermination de la quantité du Blue de méthylène fixé, correspondant à l'équilibre d'adsorption, a permis l'établissement des isothermes d'adsorption pour l'argile naturelle et **Na-Montmorillonite**.

IV.4. analyse des résultats:

IV.4.1. Adsorption du Blue de méthylène par l'argile naturelle et Na-Montmorillonite :

La solution de Blue de méthylène utilisé dans la fabrication des Textiles commercial cette solution est préparée à des concentrations inférieures à leurs solubilités, dans des flacons teintés ou sombres. Etant donné le nombre important de mesures à faire sur l'argile naturelle et **Na-Montmorillonite** en tenant compte de certains paramètres notamment l'influence du pH sur l'adsorption, la solution-mère du produit testé est préparée en grande quantité et elle est renouvelée tous les semaines. L'eau distillée utilisée est de pH = 6.5.

Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre UV-Visible modèle SHIMAZU 1900i à une longueur d'onde de 640 nm.

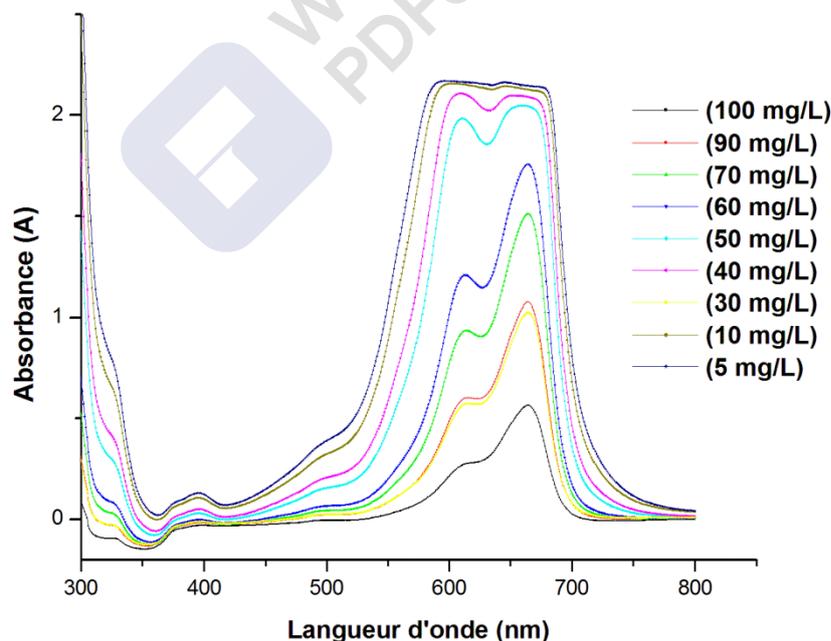


Figure IV.2: Courbe de variation de l'absorbance en fonction de la concentration de Blue de méthylène à $\lambda_{\max} = 640$ nm.

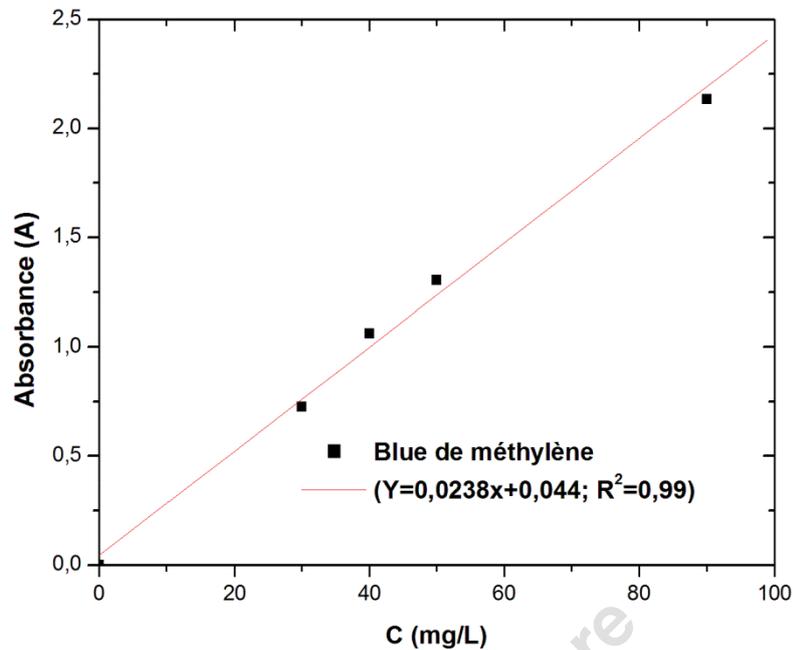


Figure IV.3: Courbe d'étalonnage Blue de méthylène.

IV.4.2. Application à L'adsorption:

IV.4.2.1.Effet de la concentration initiale et le temps de contact en Blue de méthylène.

La figures IV.4-5 représentent les courbes d'évolution de la quantité du Blue de méthylène adsorbée par gramme d'argile à différentes concentrations initiales (5 à 100 mg•L⁻¹) en Blue de méthylène adsorbée par l'argile naturelle et Na-Montmorillonite. On remarque que la quantité adsorbée à l'équilibre augmente avec la concentration. On observe clairement que la vitesse d'adsorption augmente avec la concentration initiale, ceci est dû au fait que la diffusion des molécules de Blue de méthylène à la surface de l'adsorbant est accélérée par l'augmentation de la concentration de Blue de méthylène (Figure IV.4 -5) [8]. On peut remarquer sur le graphique que l'adsorption maximale a eu lieu à 260 min pour l'argile naturelle et 270 min pour la montmorillonite de sodium. A ce moment, conduisant à une courbe de saturation, le taux d'adsorption s'est avéré lent.

On peut observer sur les **Figure IV.4 -5** que l'élimination du colorant par adsorption de l'argile naturelle et la Na-montmorillonite s'est avérée rapide au moment du contact initial, puis a ralenti avec le temps. De l'avis des auteurs, une diffusion rapide sur la surface externe, est dû au fait que les forces d'attraction entre les molécules d'adsorbant et le colorant, telles que attractions des molécules de **Blue de méthylène** par les forces électrostatiques de van der Waals, qui ont été suivies par des attaques rapides diffusion dans le pore à travers la matrice intraparticulaire pour atteindre équilibre à 270 min.

Il ressort également de la **Figure IV.4 -5** que la quantité de le colorant adsorbé Q_e (mg/g) a augmenté avec le temps et est resté constante après le temps d'équilibre (270 min). L'important de la force motrice fournie par la concentration est de surmonter toute résistance au transfert de masse de la concentration du colorant de Blue de méthylène entre les phases solides et aqueuses [9]. Par conséquent, un une concentration initiale plus élevée du colorant améliorera l'adsorption processus. La capacité de sorption à l'équilibre de l'argile naturelle et la montmorillonite de sodium augmente avec le temps de contact et température (**figures IV.6 et 7**).

IV.4.2.2. Effet du pH sur la capacité de rétention de Blue de méthylène

Le comportement de l'adsorption Blue de méthylène sur l'adsorbant a été étudié sur une large gamme de pH 3-12. La **Figure IV.4** montre une augmentation de la quantité adsorbée de Blue de méthylène par l'argile brute et **Na-Montmorillonite** avec le pH de la solution [10].

Les quantités adsorbée de **l'argile naturelle et Na-Montmorillonite** entre 9 et 11 sont importants ce comportement peut être dû au fait que la surface de l'argile est chargée négativement, ce qui favorise l'adsorption Blue de méthylène cette résultat est en accorde avec plusieurs travaux ultérieur [11].

-Aux faibles valeurs de pH, les protons H_3O^+ sont majoritaires, donc augmentant l'attraction électrostatique entre les sites d'adsorption chargés positifs et les anions (Si – O) chargés négativement de l'argile étudiée. La charge positive sur la surface augmente et le nombre de sites chargés négativement diminue ne favorise pas l'adsorption du colorant de bleu de méthylène en raison de la répulsion des protons H_3O^+ et les cations des colorants par les forces électrostatiques. Par contre, pour des valeurs de pH inférieur 7, la surface de l'argile est chargée positivement, et donc susceptible de repousser les molécules de Blue de méthylène. Plus le pH diminue, plus le nombre des sites chargés négativement diminue et le nombre des sites chargés positivement augmente [12].

-Lorsque le pH de la solution augmente, la charge positive sur la surface diminue et le nombre de sites chargés négativement augmente. Aussi, dans un milieu alcalin, il n'y a pas concurrence entre les ions hydroxyde (OH^-) et les cations des colorants. Cependant, toujours Il est important que la grande quantité de colorant bleu de méthylène éliminée dans la solution a été observée à des pH élevés de 7 à 12 **Figure IV.4**.

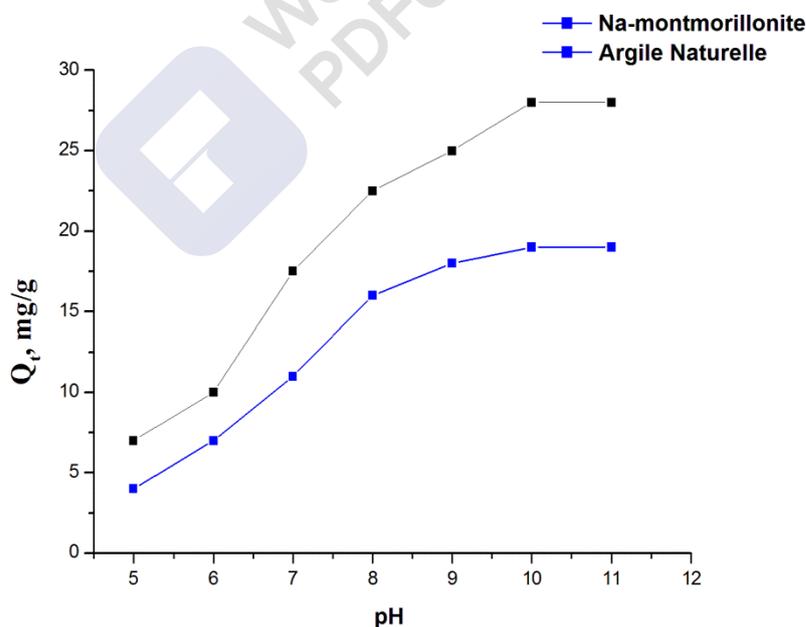


Figure IV.4 : Effet de la variation du pH sur l'adsorption Blue de méthylène par l'argile Naturelle et Na-montmorillonite.

L'adsorption atteint son maximum à pH=11, la quantité adsorbée est de 18 **mg/g** pour l'argile Naturelle et 28 **mg/g** pour Na-montmorillonite.

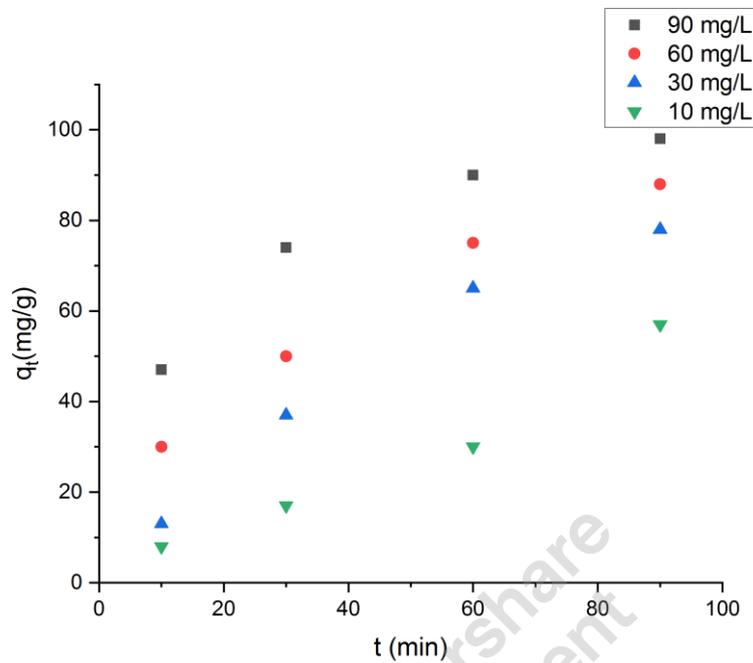


Figure IV.5. Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur l'élimination du colorant bleu de méthylène sur Na-montmorillonite.

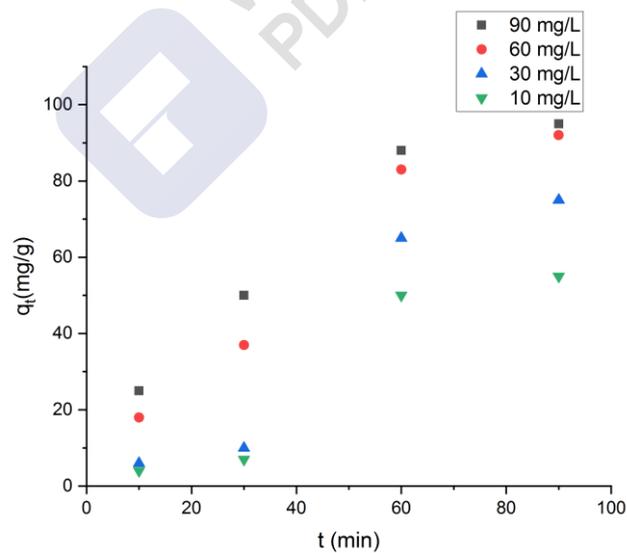


Figure IV.6. Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur l'élimination du colorant bleu de méthylène sur l'argile naturelle.

IV.3.2. Effet de la température sur l'adsorption d'argile brute et Na-Montmorillonite

Les expériences ont été réalisées en ajoutant 20 mg d'argile brute et Na-Montmorillonite à 50 mL de la solution de Blue de méthylène.

Le comportement de l'adsorption Blue de méthylène sur d'argile brute et Na-Montmorillonite a été étudié sur la gamme de température à la valeur suivante (20°, 25°, 30°, 40°, 50 °C). La **Figure IV.6** montre une augmentation de la quantité adsorbée de Blue de méthylène par l'argile brute et Na-Montmorillonite en fonction de la température de la solution.

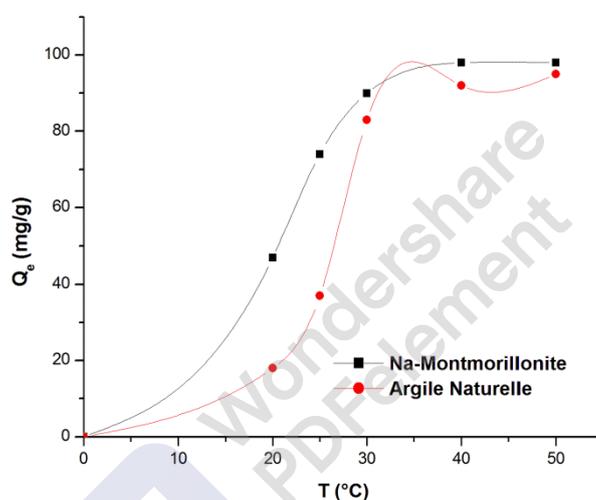


Figure IV.7. Effet de la température sur l'élimination du colorant bleu de méthylène sur d'argile brute et Na-Montmorillonite.

IV.5. Etude de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile naturelle et Na montmorillonite.

L'un des éléments importants et significatifs des aspects des études d'adsorption est la modélisation mathématique des isothermes. Les données d'équilibre obtenues à partir de la concentration initiale ont été analysées à l'aide de huit modèles mathématiques isothermes. Tous les modèles mathématiques d'isotherme utilisés dans cette partie d'étude ont été présentés dans le **tableau IV.1 et 2** avec leurs équations linéaires non linéaires et la description des paramètres.

Nous avons examiné l'adsorption du bleu de méthylène sur une matrice argileuse de **l'argile naturelle et Na-montmorillonite**. Le choix de cette molécule a été motivé, d'une part, par le caractère nocif surtout sur la santé humaine et l'environnement d'autre part, par la facilité de leur dosage dans l'eau.

Les résultats de l'adsorption du bleu de méthylène par l'argile naturelle et Na-montmorillonite ont été traités à l'aide des équations de Langmuir et de Freundlich sont présentées sur les **Figure IV.8 - 9** et **Figure IV.10 - 11**.

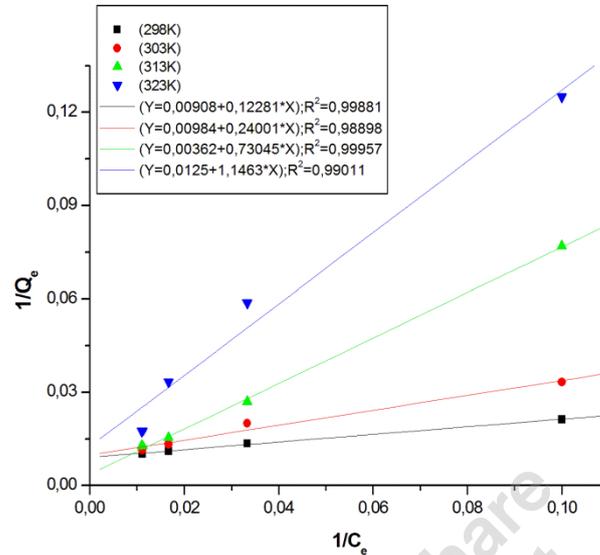


Figure IV.8: Modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par la Na-montmorillonite.

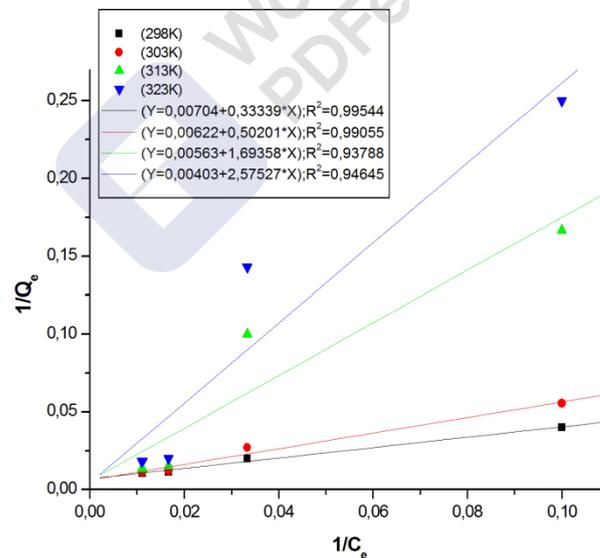


Figure IV.9. Modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile naturelle.

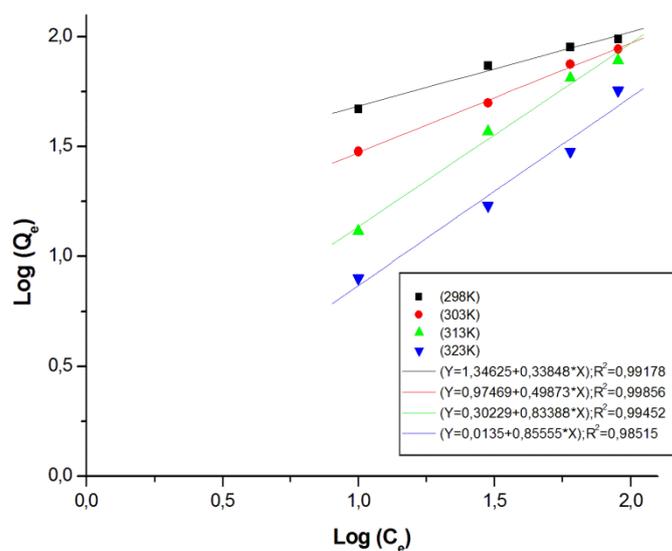


Figure IV.10 : Modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par la Na-montmorillonite.

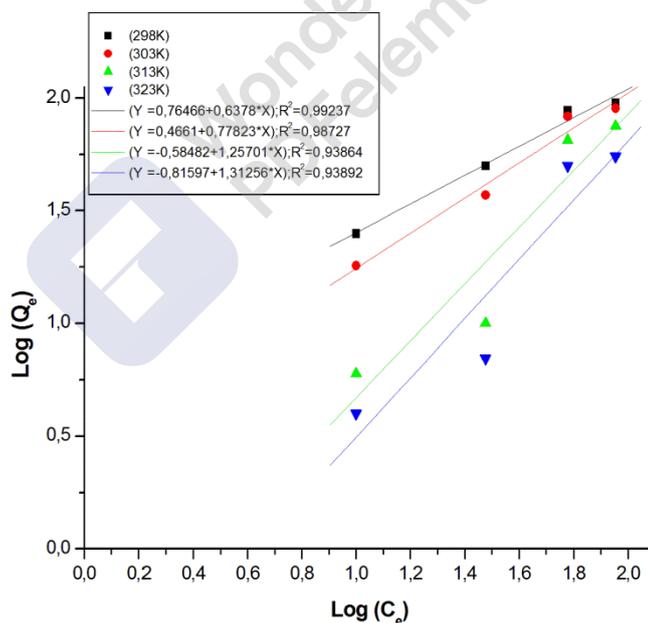


Figure IV.11. Modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile naturelle.

Les modèles isothermes de Langmuir et de Freundlich sont présentés par l'équation (Eq-II.3 et Eq-II.6) dans le Table IV. 1.

L'ajustement aux équations de Langmuir et de Freundlich, montre une bonne corrélation pour le modale de Freundlich et Langmuir puisque les valeurs de R^2 sont supérieures à 0,99. Les valeurs de (n) mesuré également si l'adsorption est favorable ou pas. La valeur de $1/n$ (0,33 – 0,85) inférieure à l'unité et n_F supérieur à l'unité et inférieur à 10 indiquait un état normal et adsorption favorable [13,14].

Les paramètres caractéristiques l'isotherme d'adsorption de modèles Freundlich et Langmuir sont représentés dans le **Table IV. 1**. Les valeurs 3,843– 1,013 et 2,148 - 0,444 indiquent la capacité de Freundlich (K_F) d'adsorption respectivement par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

Les isothermes nous permettent d'obtenir, par régressions linéaires avec une qualité statistique satisfaisante, les valeurs des constantes (b , Q_{max} , K_F et $1/n$) qui sont regroupées dans le **Table IV.1 et 4**.

Table IV. 1. Paramètres du Modèle de **Langmuir et Freundlich** de l'adsorption du bleu de méthylène par **l'argile naturelle et Na- montmorillonite**

concentration (mg/L)	Langmuir			Freundlich		
Na- montmorillonite	Q_{max} (mg.g ⁻¹)	K_L (L .mg ⁻¹)	R^2	$1/n$	K_F (L .mg ⁻¹)	R^2
10	142,857	0,0023	0,96	0,63	2,148	0,98
30	161,29	0,0031	0,97	0,77	1,593	0,97
60	178,57	0,0094	0,99	1,25	0,559	0,9
90	250	0,01	0,98	1,31	0,444	0,9
concentration (mg/L)	Langmuir			Freundlich		
Argile Naturelle	Q_{max} (mg.g ⁻¹)	K_L (L .mg ⁻¹)	R^2	$1/n$	K_F (L.g ⁻¹)	R^2
10	109,890	0,074	0,99	0,33	3,843	0,98
30	102,04	0,079	0,97	0,49	2,650	0,97
60	277,777	0,0049	0,99	0,83	1,352	0,99
90	80	0,01	0,98	0,85	1,013	0,99

Les capacités d'adsorption augmentent de 102,04 mg.g⁻¹ à 161,29 mg.g⁻¹ pour **l'argile naturelle et Na- montmorillonite** d'après le **Tableau IV-1**.

IV.6. Etude Thermodynamique

Paramètres thermodynamiques:

Les paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de Bleu de méthylène par l'**argile naturelle et Na- montmorillonite** tel que la variation d'enthalpie (ΔH°), changement l'énergie libre de Gibbs (ΔG°) et le d'entropie (ΔS°) peut être calculé à partir de la variation du d'adsorption maximum avec la température (T) en utilisant les relations de base thermodynamiques suivantes [15].

$$K_{ads} = \frac{Q_e \cdot \left(\frac{m}{m}\right)}{\left[C_0 - C_e \left(\frac{m}{v}\right)\right]} \quad \text{Eq. (IV..2)}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_{ads} \quad \text{Eq. (IV..3)}$$

$$\ln K_{ads} = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{R}\right) \cdot \frac{1}{T} \quad \text{Eq. (IV. 4)}$$

K_{ads} : constante de distribution ; Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ; C_e : Concentration à l'équilibre du soluté en solution (mg/L) ; R : Constante des gaz parfaits ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) et T : Température absolue (K). v : est le volume de la solution, en ml ; m : poids de l'échantillon d'argile en (g).

Selon l'équation (IV.4), la valeur moyenne du changement d'enthalpie dû à l'adsorption du colorant par l'argile naturelle et la Na-montmorillonite dans la plage de température étudiée peut être déterminée graphiquement par le tracé linéaire de $\ln K_{ads}$ en fonction de $1/T$ représenté par la Figure IV.11.

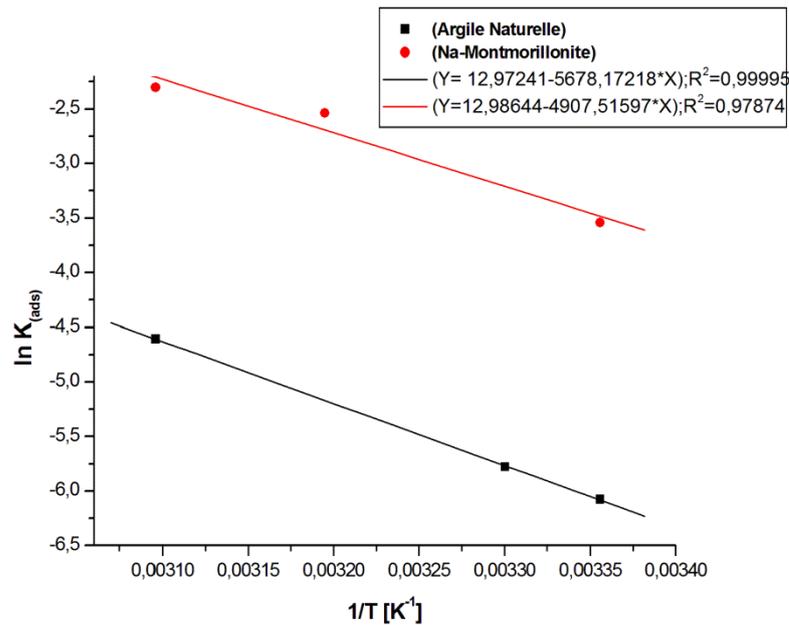


Figure IV.12 : La courbe de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température pour l'adsorption de bleu de méthylène par l'argile naturelle et Na- montmorillonite.

Table IV. 2. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Bleu de méthylène par l'argile naturelle et Na- montmorillonite.

Argile Naturelle	Parameters Thermodynamique		
	ΔH° (kJ/mole)	ΔG° (kJ/mole)	ΔS° (J/k mole)
298	47,18	-15,04	106,94
303		-14,54	
313		-12,13	
323		-12,36	
Na-montmorillonite	Thermodynamic parameters		
	ΔH° (kJ/mole)	ΔG° (kJ/mole)	ΔS° (J/k mole)
298	40,78	-8,76	107,94
303		-6,55	
313		-6,60	
323		-6,18	

En déterminant la chaleur développée lors de l'adsorption d'une mole de molécule de Bleu de méthylène par gramme d'adsorbant l'argile naturelle et **Na-montmorillonite**. Elle est donnée par la relation de Clausius-Clapeyron [8].

Les valeurs positive de l'adsorption (ΔH_{ads}) obtenues sont en faveur d'une adsorption physique ce qui indique que le processus d'adsorption est endothermique [14-16]; et les valeurs positives de ΔS signifient qu'il y a une augmentation du caractère désordonné à l'interface solide-liquide des ions colorants sur l'argile naturelle et la Na-montmorillonite [17]. Les ΔG ont des valeurs négatives à différentes températures (298–323 K), dans ce cas l'adsorption du colorant de Bleu de méthylène par l'argile naturelle et Na- montmorillonite et spontanée et le degré de spontanéité augmente avec l'accroissement de la température [18].

IV.7. Etude de Mécanisme de la cinétique d'adsorption

Afin d'examiner le mécanisme cinétiques d'adsorption, les modèles du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre ont été utilisés pour tester les données expérimentales dynamiques.

IV.7.1 Étude cinétique

Les essais d'adsorption du Bleu de Méthylène à différentes concentrations initiales sur **l'argile naturelle et Na-montmorillonite** ont été menés pendant 60 min. L'adsorption du Bleu de Méthylène par **l'argile naturelle et Na-montmorillonite** se fait rapidement pendant les Cents premières minutes (**Figures IV.12 et 13**), puis évolue lentement et se stabilise au bout de 40 min. Deux modèles ont été appliqués pour décrire le mécanisme de la cinétique d'adsorption : le pseudo-premier ordre et le pseudo-second ordre. La figure IV.13 montre que $1/Q_t$ en fonction du temps est linéaire. On déduit que la cinétique d'adsorption du Bleu de Méthylène sur **l'argile naturelle et Na-montmorillonite** peut être décrite par une cinétique du pseudo-premier ordre. Par contre, les capacités d'adsorption à l'équilibre et les coefficients de corrélation calculés pour le pseudo-second ordre (**Tableau IV.3**), montrent que ce modèle peut décrire le comportement cinétique de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur l'argile. En effet, on remarque que les coefficients de corrélation R^2 sont très proches de 1 et les valeurs des capacités d'adsorption calculées ($Q_{e\text{ cal}}$) à partir du modèle du pseudo-second ordre sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement ($Q_{e\text{ exp}}$) (**Tableau IV.3**). Des résultats similaires ont été observés.

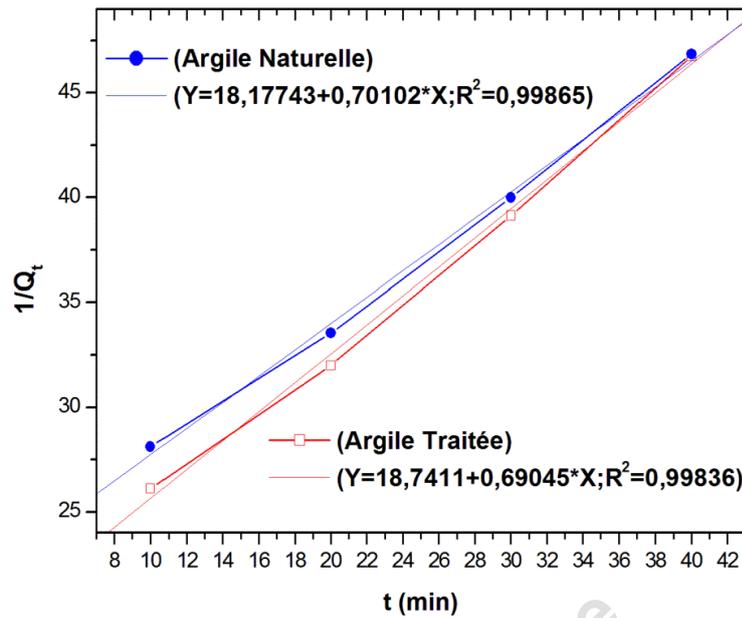


Figure IV-13 Modèle cinétique pseudo-premier-ordre de l'adsorption du Bleu de Méthylène par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

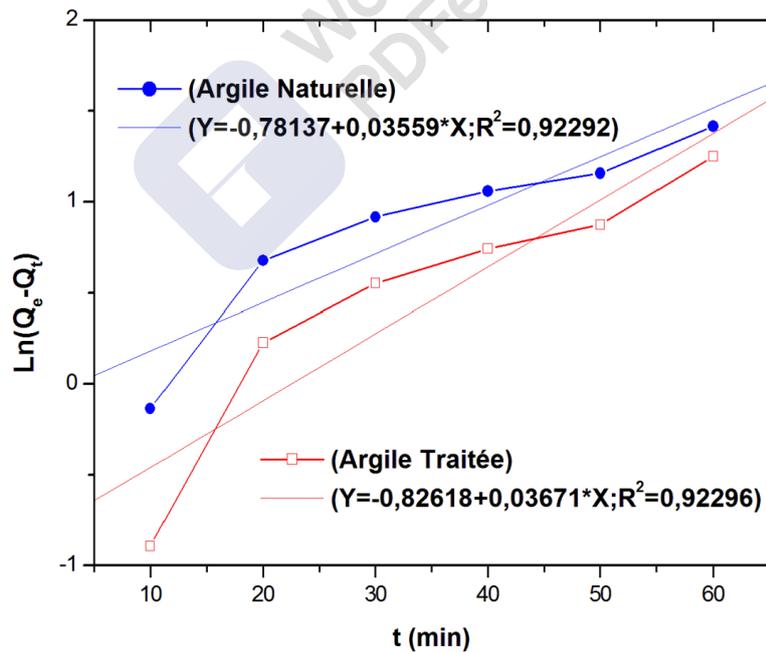


Figure IV-14 Représentation du modèle cinétique pseudo-second-ordre de l'adsorption du Bleu de Méthylène par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

Table IV.3. Paramètres cinétiques de Pseudo-premier et second ordre d'adsorption de (BM) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

Ordre de la Réaction	Paramètres	Argile Naturel	Na-montmorillonite
Pseudo-premier ordre	$Q_{e,exp}$ (mg.g ⁻¹)	0,373	0,379
	$Q_{e, cal}$	1,0362	1,0373
	K_1 (min) ⁻¹	0,7814	0,8262
	R^2	0,85	0,85
Pseudo-second ordre	$Q_{e,exp}$ (mg.g ⁻¹)	2,453	2,450
	$Q_{e, cal}$	1,448	1,426
	$K_2 \times$ (mg (g.min) ⁻¹)	0,0254	0,027
	R^2	0,996	0,997

- On a déduit que la cinétique d'adsorption du Bleu de Méthylène sur l'argile naturelle et Na-montmorillonite peut-être décrite par une cinétique du pseudo-premier-ordre et les coefficients de corrélation R^2 sont très proches de 1 et les valeurs des capacités d'adsorption calculées ($Q_{e, cal}$) à partir du modèle du pseudo-second-ordre sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement ($Q_{e, exp}$).

IV.15. Etude de l'isotherme et la cinétique d'adsorption du Bleu de Méthylène sur l'argile naturelle et Na montmorillonite.

Les résultats de l'adsorption du Bleu de Méthylène par l'argile naturelle et Na-montmorillonite ont été traités à l'aide des plusieurs équations qui sont présentées dans la partie bibliographique.

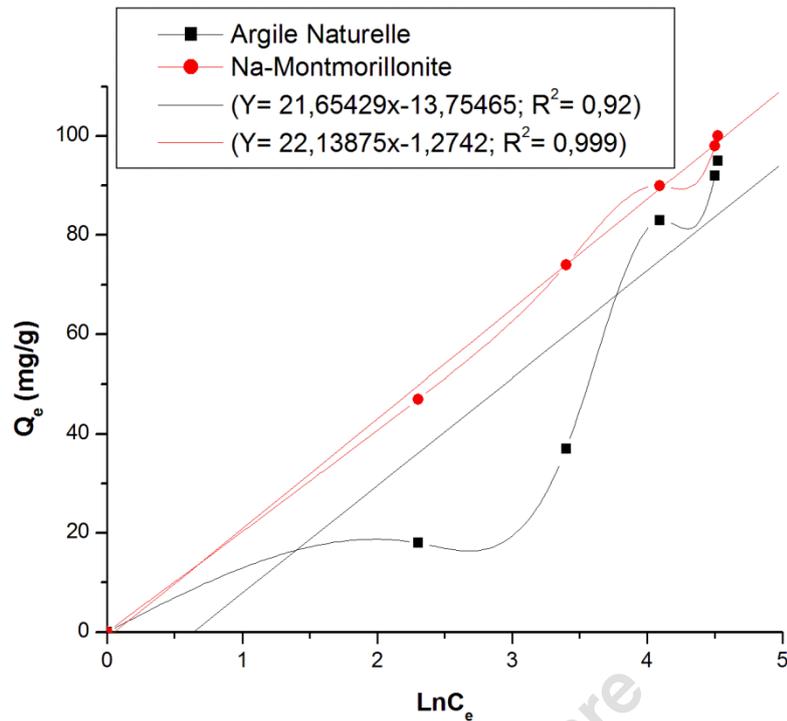


Figure IV.15. Modèle de Temkin pour l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

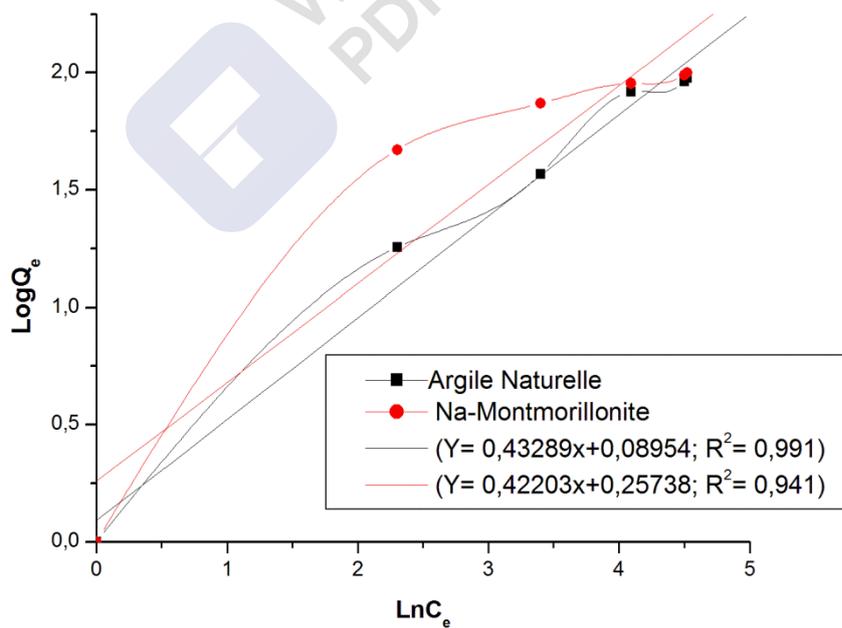


Figure IV.16. Modèle de Halsey pour l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

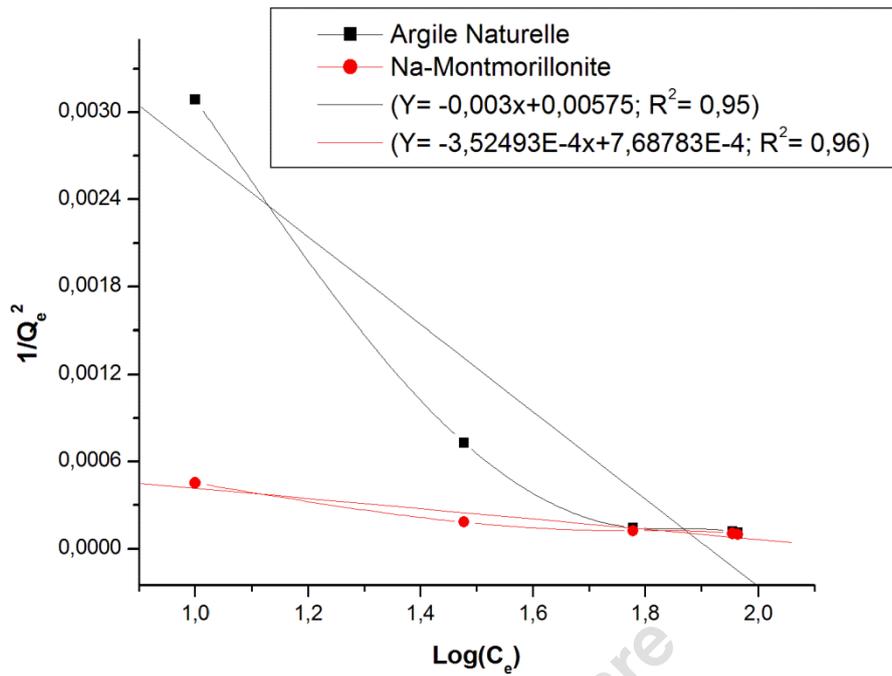


Figure IV.17. Modèle de Harkin–Jura pour l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

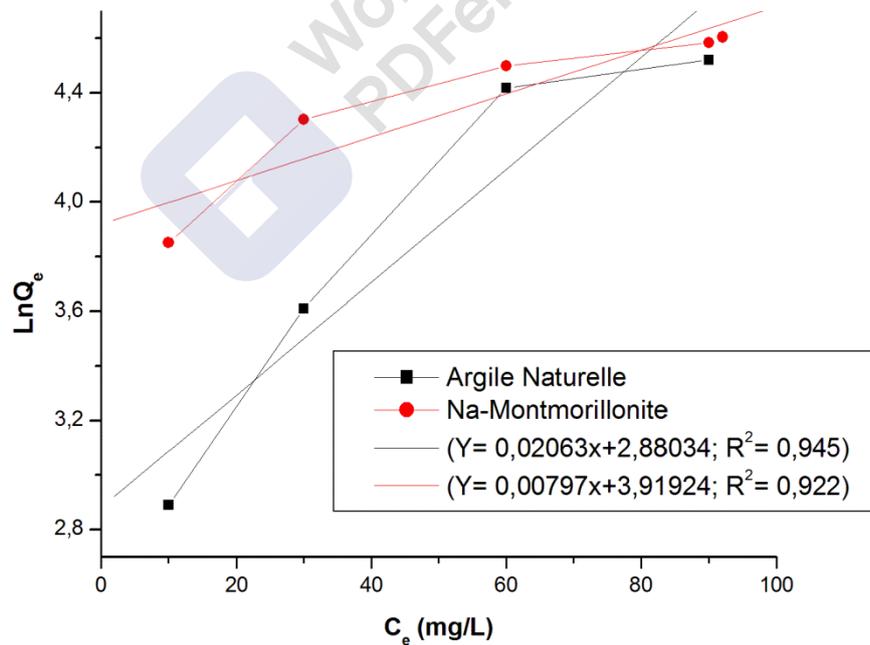


Figure IV.18. Modèle de Jovanovic pour l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

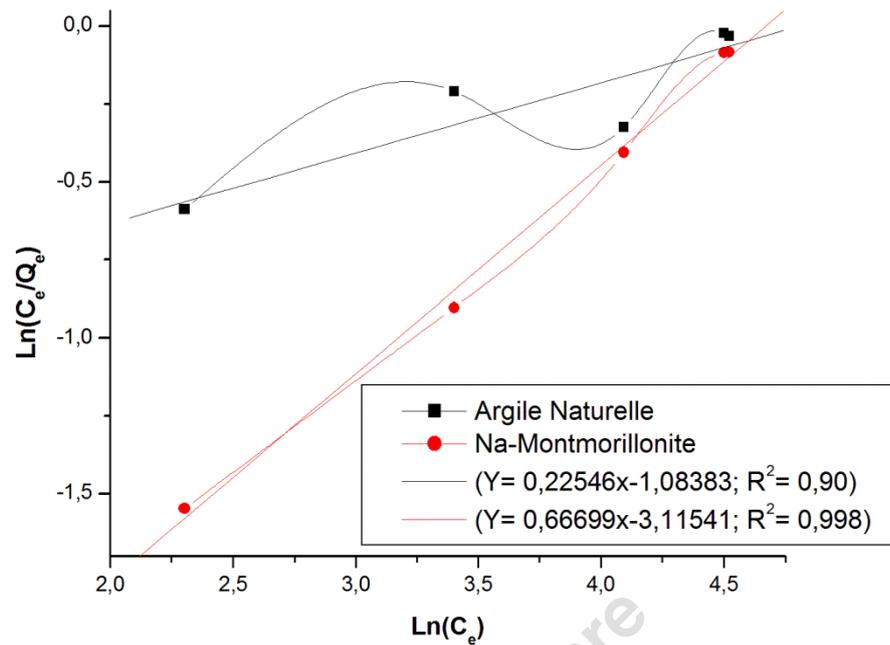


Figure IV.19. Modèle de Redlich–Peterson pour l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

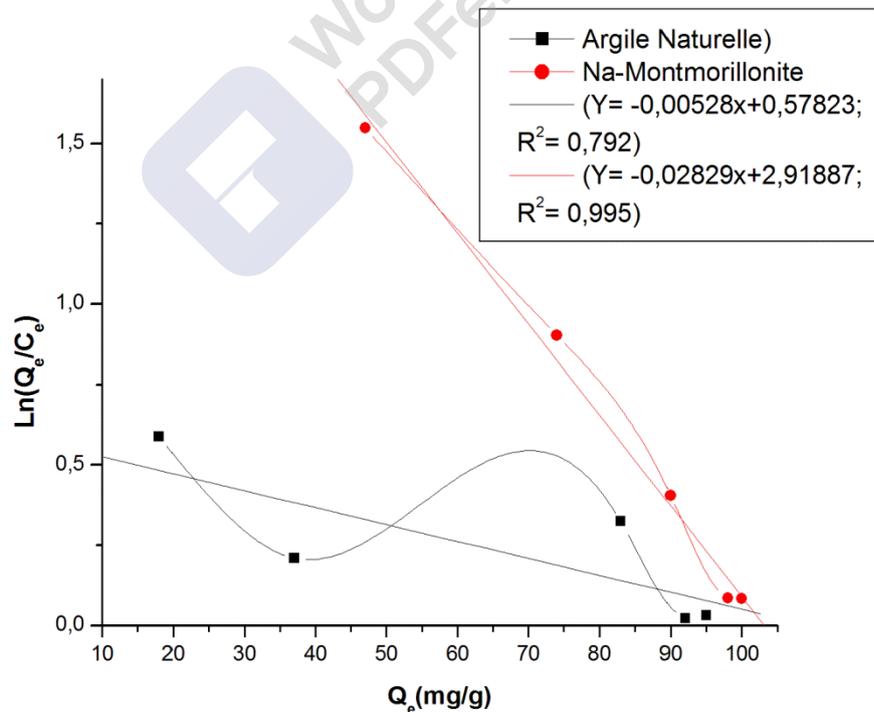


Figure IV.20. Modèle d'Elovich pour l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

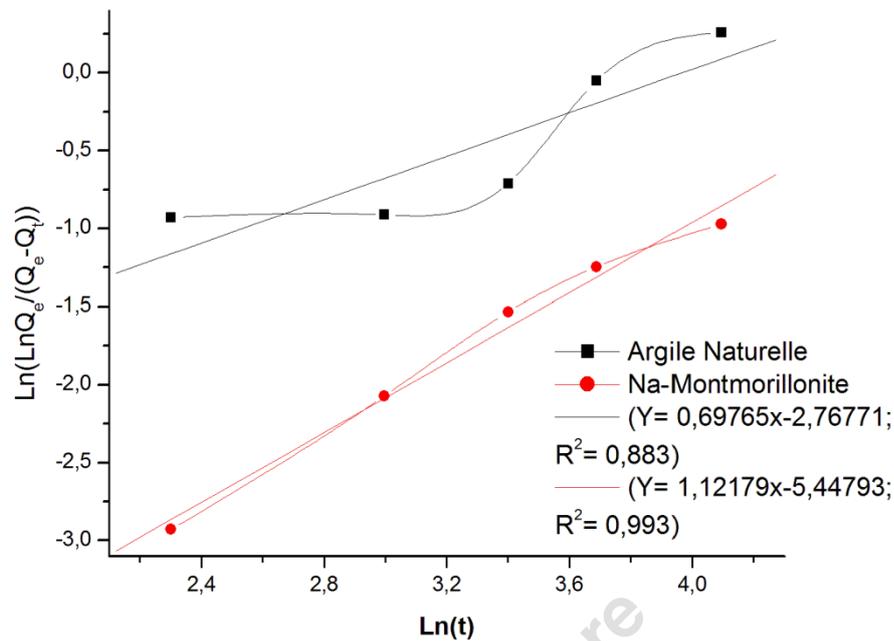


Figure IV.21. Modèle d'Avrami pour l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

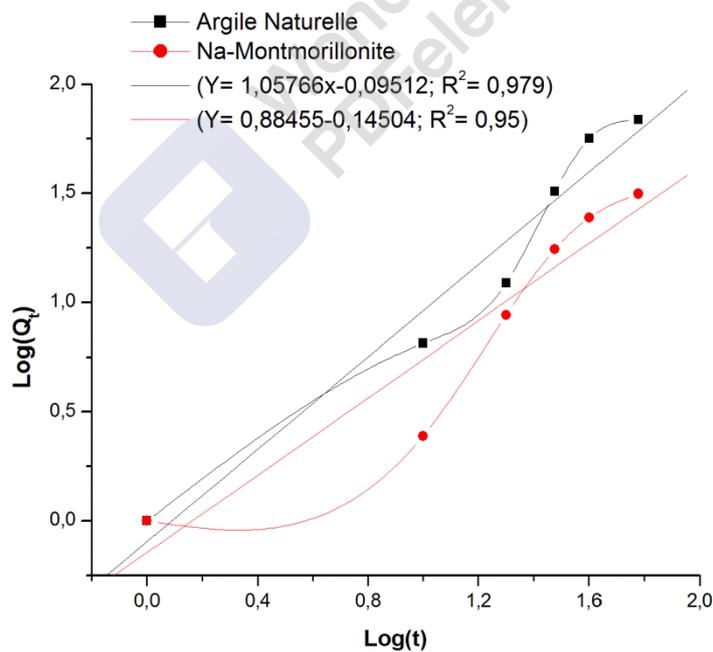


Figure IV.22. Modèle de Power Function pour l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

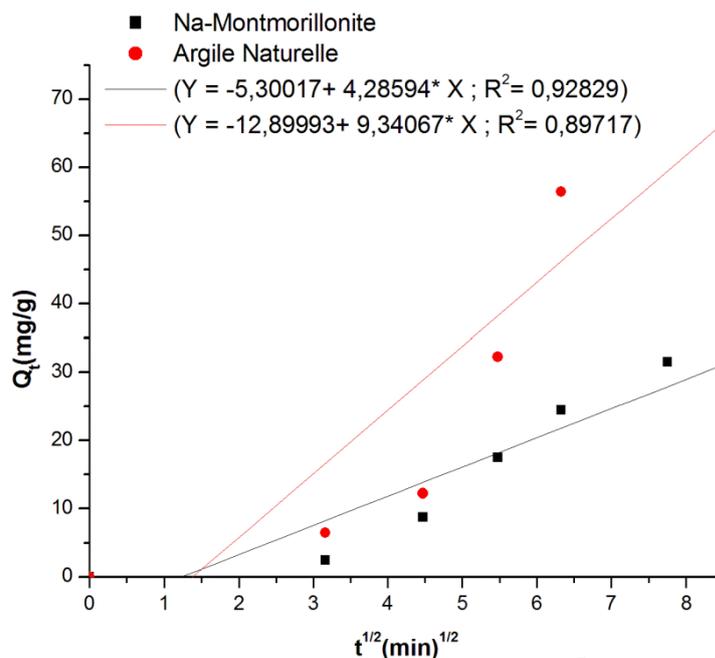


Figure IV.23. Représente le tracé du **modèle de diffusion intra-particulaire** d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

IV.8. Résultats et discussions d'absorption du bleu de méthylène :

Figure IV.22. Modèle de diffusion intra-particulaire pour l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

Les données d'équilibre obtenues dans ce travail à partir de la concentration initiale du bleu de méthylène ont été analysées à l'aide de treize modèles mathématiques d'isothermes d'adsorption. Tous les résultats des modèles mathématiques d'isotherme utilisés dans cette partie d'étude ont été présentés dans le **Tableau IV.4**.

Le modèle Temkin (**Eq-7**) s'adapte aux données expérimentales ($R^2 = 0,9396$) comme illustré sur la **Figure IV.14**. La valeur positive de B (**36,479- 22,139**) et la valeur élevée de b_T (**67,91776- 111,9098 J mol⁻¹**) a révélé la liaison de bleu de méthylène sur l'argile naturelle et Na-montmorillonite ainsi que la nature endothermique du système [13].

Modèle isotherme de Halsey donnée par l'équation **Eq-9** et tracé par la **Figure IV.14**, avec paramètres de K_H et n_H présenté sur le **Tableau IV.4** (**0,8132 – 2,31** et **0,813226 - 6,9156**) en outre soutenu l'adsorption normale et favorable indiquée par le modèle isotherme de Freundlich. Cependant, la valeur négative de n_H couplé avec la basse R^2 de la valeur du Harkin-Jura donnée par l'équation **Éq. 11**, et tracé sur la **Figure IV.16** a montré que la nature

de l'adsorption de la surface de l'argile n'est pas multicouche avec un l'équilibre hétérogène [19-20].

La **Figure IV.17** représente le tracé du modèle de l'isotherme de Jovanovic par l'équation **Eq-15**. Isotherme d'Elovich modelé par l'équation **Eq-17** et tracé sur la **Figure IV.19** et repose sur le principe cinétique avec l'hypothèse d'une augmentation des sites d'adsorption de manière exponentielle [21]. Il prend également en compte la capacité maximale de la monocouche (Q_{\max}).

Basé sur la valeur R^2 , les données d'équilibre ont été ajustées au modèle d'Elovich et qui décrit bien les données d'équilibre qui sont très proche aux valeurs de modèle de Langmuir. En outre, son Q_{\max} estimé égale $188,679 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (**Tableau IV.4**) mais les données d'équilibre qui ont été ajustées au modèle de Jovanovic étant inférieur à celui de Langmuir En outre, son Q_{\max} estimé égale $17,81961 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (**Tableau IV.4**). Les Valeur de corrélation de Redlich – Peterson ($R^2 = 0,8081-0,9963$) montre un ajustement aux données d'équilibre respectivement pour le bleu de méthylène adsorbé par l'argile naturelle et Na-montmorillonite (**Figure IV.18**). Les Valeur de corrélation de modèle d'Avrami et Power Function montre l'ajustement aux données d'équilibre le plus élevé pour ions de Ni^{+2} et Co^{+2} par rapport au (BM) (**Tableaux IV.4-5,6**)

La **Figure IV.22** représente le tracé du modèle de diffusion intra-particulaire donnée par l'équation **Eq-15**.

D'après le graphe représentant le résultat cinétique, la droite ne passait pas par l'origine que la diffusion intra particulaire n'était pas la seule étape déterminante du taux. Ces résultats proviennent que le procédé d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile naturelle et Na-montmorillonite est complexe et implique plus un mécanisme [22] pour l'adsorption de BM sue le **l'argile naturelle et Na- montmorillonite** $R^2=0,8$ et $0,86$ et $K_{\text{int}} = 9,34$ et $4,28$ respectivement. Le mécanisme d'adsorption pour tout retrait de colorant par un processus d'adsorption peut impliquer les quatre étapes suivantes:

- a) diffusion de masse.
- b) diffusion à travers le film.
- c) diffusion à travers les pores ou diffusion intra-particulaire.
- d) l'adsorption du colorant sur la surface du matériau adsorbant [23].

Tableau IV.4 : Paramètres du Modèle de l'isotherme et la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile naturelle et Na- montmorillonite.

Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile naturelle							
Temkin	Paramètres	Halsey	Paramètres	Harkin–Jura	Paramètres	Redlich-Peterson	Paramètres
A_T	0,13777214	$1/n_H$	-0,4329	$1/A_{H-J}$	0,003	A_{R-P}	2,955890
$B (L g^{-1})$	36,479	n_H	-2,3100023	A_{HJ}	333,3333	$B (L g^{-1})$	0,2255
$b_T (J mol^{-1})$	67,91776	K_H	0,81322683	B_{HJ}	1,9		
R^2	0,9396	R^2	0,9828	R^2	0,9016	R^2	0,8081
Jovanovic	Paramètres	Elovich	Paramètres	Avrami	Paramètres	Power Function	Paramètres
Q_{max}	17,81961	Q_{max}	188,67924	n	0,8621	K	0,2167205
K_J	-0,0206	K_E	1,00306916	K_{av}	0,07385163	V	1,4418
R^2	0,8929	R^2	0,6271	R^2	0,888	R^2	0,9569
Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par Na- montmorillonite							
Temkin	Paramètres	Halsey	Paramètres	Harkin–Jura	Paramètres	Redlich-Peterson	Paramètres
A_T	0,9440704	$1/n_H$	-0,1446	$1/A_{H-J}$	0,0004	A_{R-P}	22,5424455
$B (L g^{-1})$	22,139	n_H	-6,9156293	A_{HJ}	2500	$B (L g^{-1})$	0,667
$b_T (J mol^{-1})$	111,9098	K_H	0,81322683	B_{HJ}	2		
R^2	0,9986	R^2	0,9828	R^2	0,9202	R^2	0,9963
Jovanovic	Paramètres	Elovich	Paramètres	Avrami	Paramètres	Power Function	Paramètres
Q_{max}	1,008032	Q_{max}	35,335689	n	1,1218	K	0,0971628
K_J	-3,9192	K_E	1,08611257	K_{av}	0,00221732	V	1,4702
R^2	0,8505	R^2	0,9919	R^2	0,9866	R^2	0,9668

IV.9 .Conclusion

La partie du **Chapitre IV Modélisation du processus d'Adsorption de Polluant Par l'argile** nous a permis d'une façon efficace d'étudier l'adsorption du bleu de méthylène par l'argile naturelle et Na- montmorillonite.

Lors de cette étude, nous avons utilisé la même argile Algérienne prise à l'état naturel et Traitée.

Nous avons testé l'argile comme adsorbants du bleu de méthylène nous avons montré que :

Les résultats expérimentaux de la présente étude indiquent que l'argile naturelle et la Na-montmorillonite sont de bons adsorbants pour l'élimination du bleu de méthylène. Le pH de la solution colorante joue un rôle important dans le phénomène d'adsorption. Les résultats de l'isotherme d'adsorption ont été bien ajustés à l'aide de treize modèles mathématiques d'isothermes d'adsorption. La capacité d'adsorption plus élevée de 250 mg/g pour l'argile naturelle et la Na-montmorillonite et de 277, 77 mg/g, montre que l'argile pourrait être utilisée comme adsorbant pour l'élimination de Bleu de Méthylène dans l'eau. Les valeurs négatives et positives des deux paramètres ΔG et ΔS du système argileux naturel et sur Na-

Montmorillonite indiquent que la réaction est spontanée et la nature endothermique du système ; l'examen des valeurs d'entropie standard de l'adsorption est supérieur à $40 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ montre qu'il ne s'agit pas d'une physisorption.

- L'équilibre est atteint au bout de 40 min pour Bleu de Méthylène.
- On a déduit que la cinétique d'adsorption du Bleu de Méthylène sur l'argile brute et celle purifiée peut être décrite par une cinétique du pseudo-premier-ordre et les coefficients de corrélation R^2 sont très proches de 1 et les valeurs des capacités d'adsorption calculées ($Q_{e \text{ cal}}$) à partir du modèle du pseudo-second-ordre sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement ($Q_{e \text{ exp}}$).
- L'étude thermodynamique montre que l'adsorption est endothermique en faveur avec une physisorption pour Bleu de Méthylène.
- Le modèle Temkin est d'après les valeurs positives de B (**36,479- 22,139**) et les valeurs élevée de b_T (**67,91776- 111,9098** J mol^{-1}) a révélé la liaison du bleu de méthylène sur l'argile naturelle et Na-montmorillonite ainsi que la nature endothermique du système qui soutenu les résultats thermodynamique.
- Modèle isotherme de Halsey soutenu l'adsorption normale et favorable indiquée par le modèle d'isotherme de Freundlich.
- Basé sur valeur R^2 , les données d'équilibre ont été ajustées au modèle d'Elovich et qui décrit bien les données d'équilibre qui sont très proche aux valeurs de modèle de Langmuir. En outre, son Q_{max} estimé égale $188,679 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (**Tableau IV.4**) mais les données d'équilibre qui ont été ajustées au modèle de Jovanovic étant inférieur à celui de Langmuir. En outre, son Q_{max} estimé égale $17,81961 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (**Tableau IV.4**).

IV.10. Les expériences d'adsorption d'ions de Ni^{+2} et Co^{+2} :

IV.10.1. Préparation des solutions aqueuses :

Les solutions aqueuses des ions, Co^{+2} et Ni^{+2} , sont préparées par la dissolution respective de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Co}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ dans de l'eau distillée-déminéralisée dans chacune des solutions mères. L'ajustement du pH de la solution aqueuse est réalisé par addition de HNO_3 (0,1M) ou NaOH (0,1M) [25-26].

IV.10.2. Mode opératoire :

Etude des concentrations initiales des ions, Co^{+2} et Ni^{+2} , ont été examinés en ajoutant 20 mg de l'argile naturelle et **Na-Montmorillonite** à différentes concentrations des ions, Co^{+2} et Ni^{+2} , sont (5 à 100 ppm) les concentrations d'ions Co^{+2} et Ni^{+2} avant et après la sorption ont été déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax – Tunisie du Laboratoire Eau Energie Environnement. La quantité adsorbée et le pourcentage d'efficacité d'élimination ont été

calculés à l'aide des équations. **Eq-II-1 et IV-1 [24]**: La courbe d'étalonnage construite est représentée à la Figure IV.24 et 25.

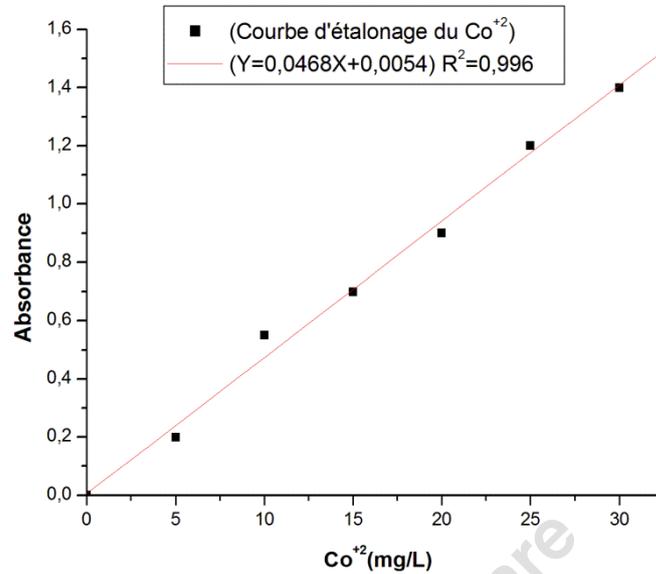


Figure IV.24: Courbe d'étalonnage cobalt Co^{+2} .

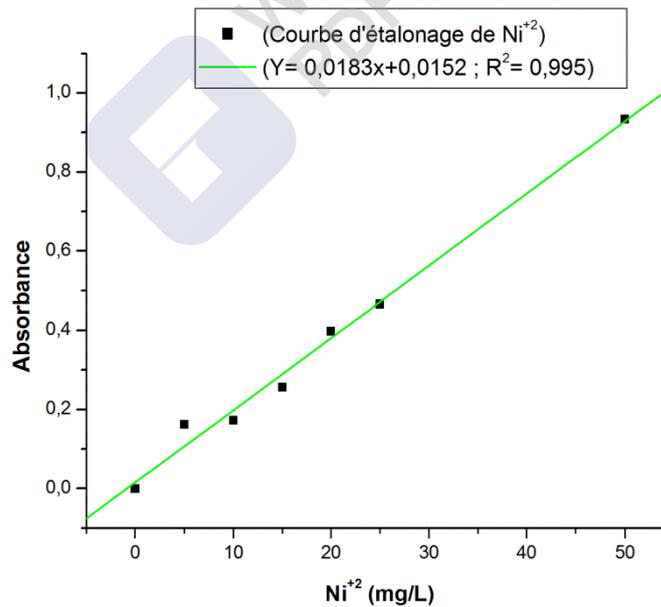


Figure IV.25: Courbe d'étalonnage nickel Ni^{+2} .

IV.11. L'influence de la concentration initiale sur l'ions Ni^{+2} et Co^{+2}

L'influence de la concentration initiale de la solution sur l'adsorption a été étudiée en utilisant des concentrations différentes de **cation Ni^{+2} et Co^{+2}** allant de (5 à 100 mg/l) sont mis en contact avec une masse de 20 mg pour argile, à une température de 20°C. La détermination de la quantité des **cation Ni^{+2} et Co^{+2}** fixé, correspondant à l'équilibre d'adsorption, a permis l'établissement des isothermes d'adsorption pour l'argile naturelle et **Na-Montmorillonite**.

Les concentrations d'ions de **Ni^{+2} et Co^{+2}** résiduel dans le mélange de réaction ont été calculée à l'aide de la courbe de calibrage dont l'équation est donnée par :

La capacité d'adsorption **d'ions de Ni^{+2} et Co^{+2}** ont été calculée en utilisant la formule suivante :

$$Q_t = (C_0 - C_t) \times \frac{V}{m} \quad \text{Eq-(IV.1)}$$

où Q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) est la quantité adsorbée à l'instant t (min), C_0 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) est la concentration initiale en **cations Ni^{+2} et Co^{+2}** , C_t est la concentration en colorant à l'instant t , V est le volume de la solution (mL) et m est la quantité de l'adsorbant en solution.

IV.12. analyse des résultats:

IV.12.1. Adsorption des ions Ni^{+2} et Co^{+2} par l'argile naturelle et Na-Montmorillonite :

La solution des **cations Ni^{+2} et Co^{+2}** utilisé est préparée à des concentrations inférieures à leurs solubilités, dans des flacons teintés ou sombres. Etant donné le nombre important de mesures à faire sur l'argile naturelle et **Na-Montmorillonite** en tenant compte de certains paramètres notamment l'influence du pH sur l'adsorption, la solution-mère du produit testé est préparée en grande quantité et elle est renouvelée tous les semaines. L'eau distillée utilisée est de $\text{pH} = 6.5$.

IV.12.2. Application à adsorption:

IV.12.2.1. Effet de la concentration initiale en cations Ni^{+2} et Co^{+2} .

La **figure IV.25-26** représentent la courbe d'évolution de la quantité du **des cations Ni^{+2} et Co^{+2}** adsorbée par gramme d'argile à différentes concentrations initiales (5 à 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) **d'ions de Ni^{+2} et Co^{+2}** dans l'argile brute et **Na-Montmorillonite**. On remarque que la quantité adsorbée à l'équilibre augmente avec la concentration. On remarque également que la vitesse initiale d'adsorption augmente avec la concentration **figure IV.25-26**, ceci est dû au fait que la diffusion des molécules du **des ions Ni^{+2} et Co^{+2}** de la solution à la surface de l'adsorbant est accélérée par l'augmentation de la concentration **d'ions de Ni^{+2} et Co^{+2}** [8].

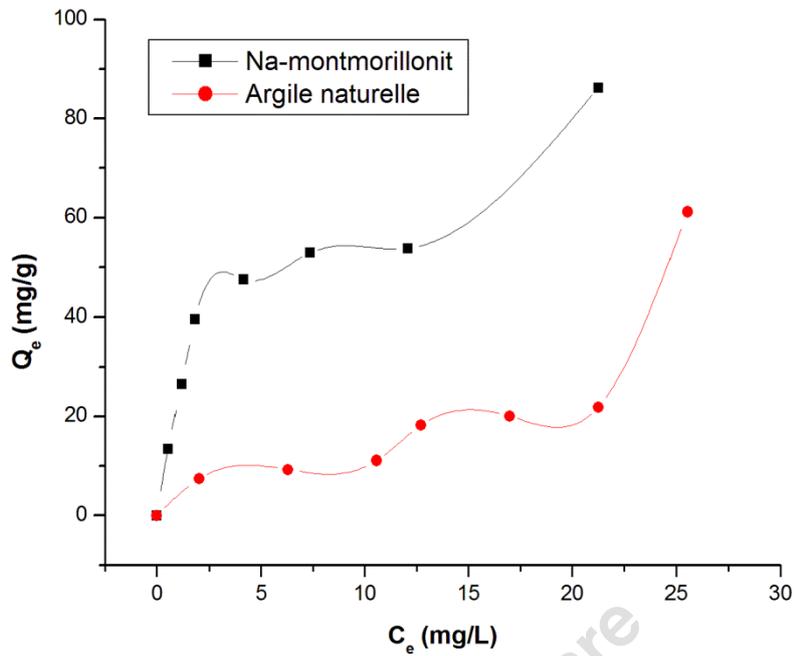


Figure IV.26: Isotherme d'adsorption du cation de cobalt (Co²⁺) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

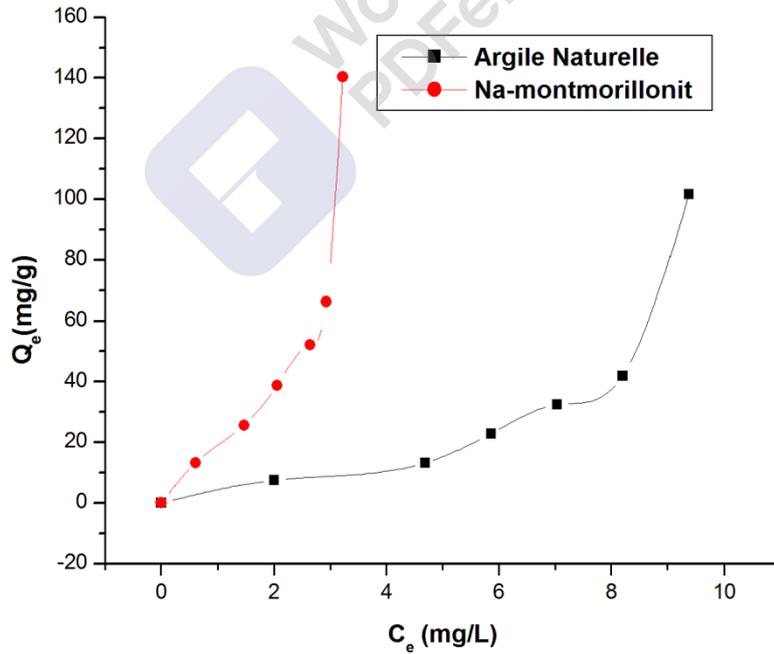


Figure IV.27: Isotherme d'adsorption du cation de Nickel (Ni²⁺) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

L'isotherme d'adsorption est de type S (**Figure IV.26**) caractéristique d'une adsorption de forme correspondant à l'isotherme de Langmuir ; suivant le classement par Giles [27].

L'isotherme d'adsorption est de type C (**Figure IV.27**) : correspond à une isotherme linéaire, ce qui veut dire que de nouveaux sites d'adsorption sont créés lors de l'adsorption.

IV.12.2.2 L'influence du temps de contacts :

L'influence du pH de la solution sur l'adsorption a été étudiée en utilisant différentes valeurs du **temps de contacts** : 20 à 120 min. Les expériences ont été réalisées en ajoutant 20 mg d'argile brute et **Na-Montmorillonite** à 50 mL de la solution de des **ions Ni^{+2} et Co^{+2}** à température constante (25 °C). Le pH de la solution des **ions Ni^{+2} et Co^{+2}** et l'argile ont été ajusté aux valeurs désirées par l'addition de HCl pour acidifier ou de NaOH.

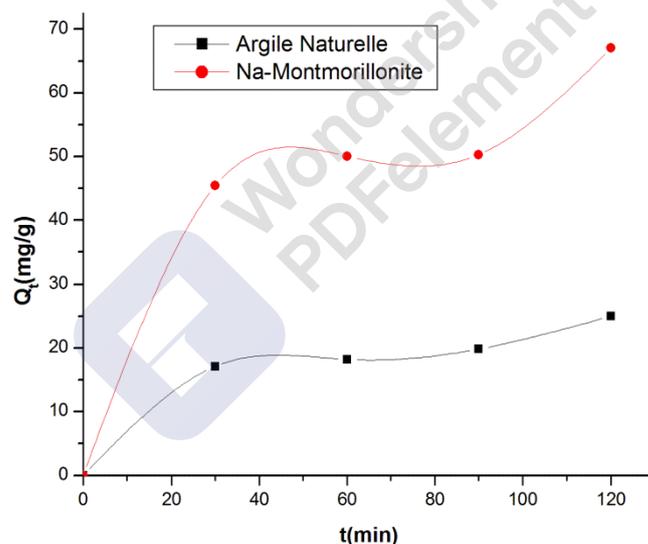


Figure IV.28 : Effet de temps sur l'adsorption de l'ion Co^{+2} par l'argile Naturelle et Na-montmorillonite.

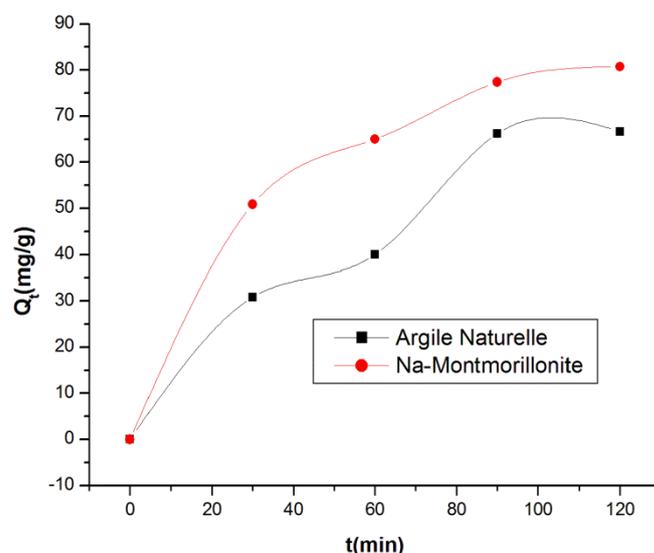


Figure IV.29 : Effet de temps sur l'adsorption du ion Ni^{2+} par l'argile Naturelle et Na-montmorillonite.

IV.12.2.3 L'influence du pH

L'influence du pH de la solution sur l'adsorption a été étudiée en utilisant différentes valeurs du pH : 4 à 12. Les expériences ont été réalisées en ajoutant 20 mg d'argile brute et Na-Montmorillonite à 50 mL de la solution de des ions Ni^{2+} et Co^{2+} à température constante (25 °C). Le pH de la solution des ions Ni^{2+} et Co^{2+} et l'argile ont été ajusté aux valeurs désirées par l'addition de HCl pour acidifier ou de NaOH.

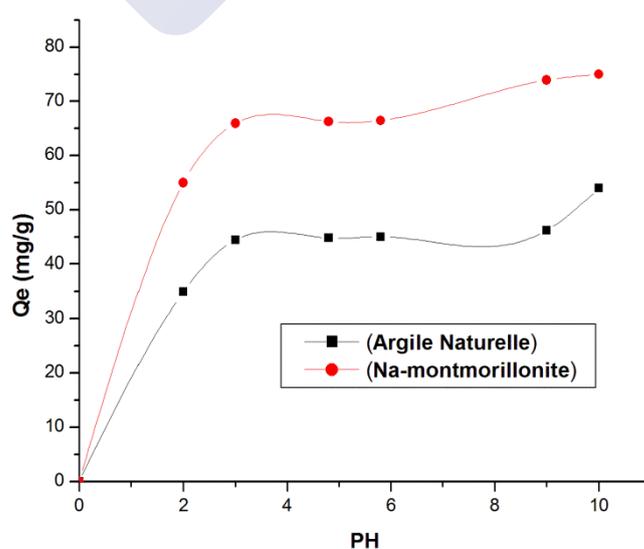


Figure IV.30: Effet de la variation du pH sur l'adsorption du ion de Nickel (Ni^{2+}) par l'argile Naturelle et Na-montmorillonite.

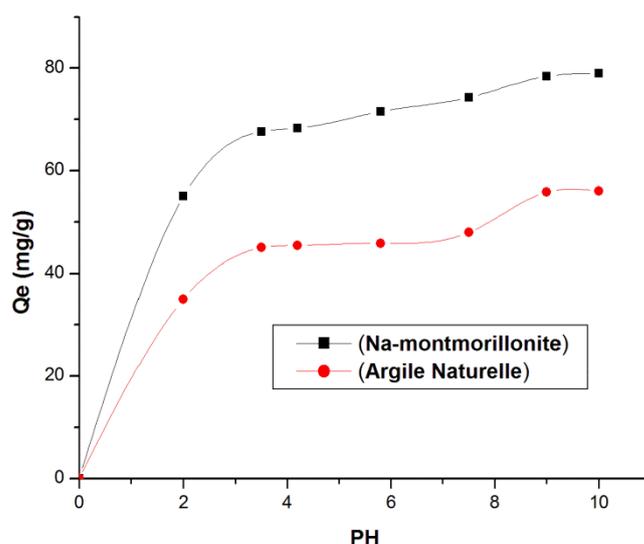


Figure IV.31 : Effet de la variation du pH sur l'adsorption d'ion de cobalt (Co^{+2}) par l'argile Naturelle et Na-montmorillonite.

IV.12.2.4 Effet du pH sur la capacité de rétention en cations Ni^{+2} et Co^{+2} :

Le comportement de l'adsorption d'ions de Ni^{+2} et Co^{+2} sur l'adsorbant a été étudié sur une large gamme de pH 2-10. La **Figure IV.30 et 31** montre une légère augmentation de la quantité adsorbée d'ions de Ni^{+2} et Co^{+2} par l'argile brute et Na-Montmorillonite avec le pH de la solution. Les quantités adsorbées de l'argile naturelle et Na-Montmorillonite entre 5 et 10 sont importantes ce comportement peut être dû au fait que la surface de l'argile est chargée négativement, ce qui favorise l'adsorption en cations Ni^{+2} et Co^{+2} . Par contre, pour des valeurs de pH inférieures à 5, la surface de l'argile est chargée positivement, et donc susceptible de repousser les cations d'ions de Ni^{+2} et Co^{+2} . Plus le pH diminue, plus le nombre des sites chargés négativement diminue et le nombre des sites chargés positivement augmente [12].

IV.12.2.5 Effet de la température sur la capacité de rétention d'ions Ni^{+2} et Co^{+2} par d'argile brute et Na-Montmorillonite

Les expériences ont été réalisées en ajoutant 20 mg d'argile brute et Na-Montmorillonite à 50 mL de la solution de Bleu de méthylène.

Le comportement de l'adsorption Bleu de méthylène sur d'argile brute et Na-Montmorillonite a été étudié sur la gamme de température à la valeur suivante (20° , 25° , 30° , 40° , 50°C). La **Figures IV.32 et 33** montre une augmentation de la quantité adsorbée d'ions Ni^{+2} et Co^{+2} par l'argile brute et Na-Montmorillonite en fonction de la température de la solution.

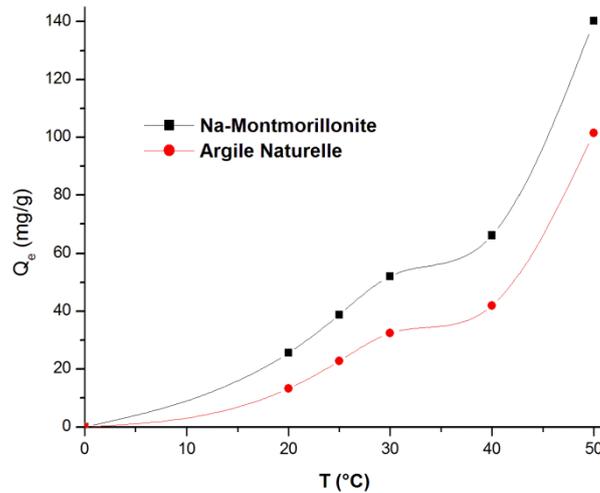


Figure IV.32. Effet de la température sur l'élimination d'ion de Ni(II) sur d'argile brute et Na-Montmorillonite.

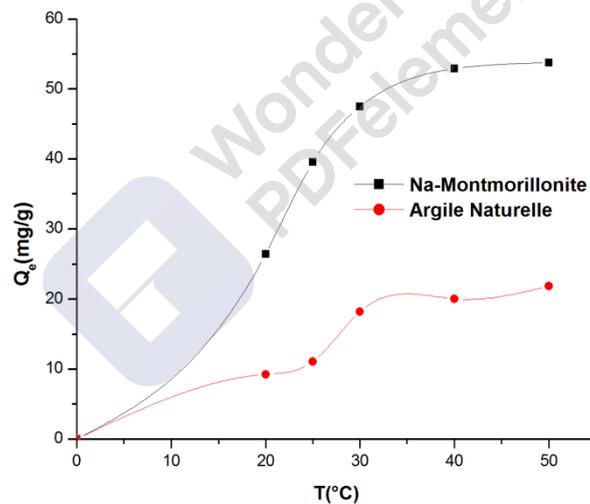


Figure IV.33. Effet de la température sur l'élimination d'ion de Co(II) sur d'argile brute et Na-Montmorillonite.

IV.13. Etude de l'isotherme et la cinétique d'adsorption du d'ions Ni^{+2} sur l'argile naturelle et Na montmorillonite.

L'un des éléments importants et significatifs des aspects des études d'adsorption est la modélisation mathématique des isothermes. Données d'équilibre obtenues à partir de la concentration initiale ont été analysés à l'aide de plusieurs modèles mathématiques. Tous les modèles mathématiques d'isotherme utilisés dans cette étude ont été présentées dans le **tableau IV.5 et 6** avec leurs équations linéaires non linéaires et la description des paramètres.

Nous avons examiné l'adsorption d'ions Ni^{+2} et Co^{+2} sur l'argile naturelle et Na-montmorillonite. Le choix de ces ions ont été motivés, d'une part, par le caractère toxique surtout sur la santé humain et l'environnement d'autre part, par la facilité de leur dosage dans l'eau.

Les résultats de l'adsorption en ions Ni^{+2} par l'argile naturelle et Na-montmorillonite ont été traités à l'aide des treize équations qui sont présentées dans la partie bibliographique.

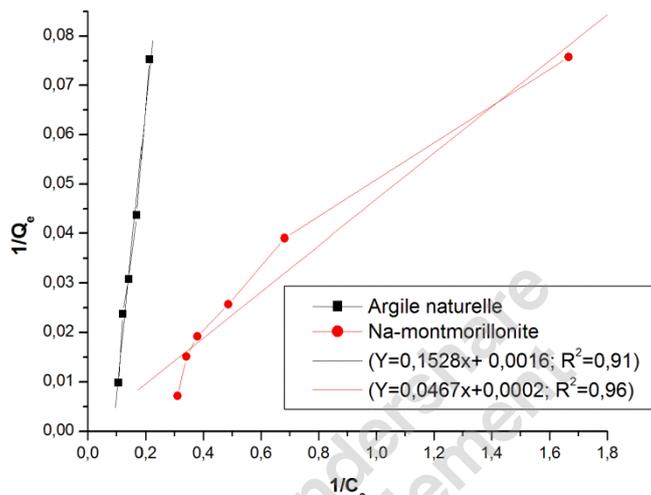


Figure IV. 34. Modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption d'ion de Nickel (Ni^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

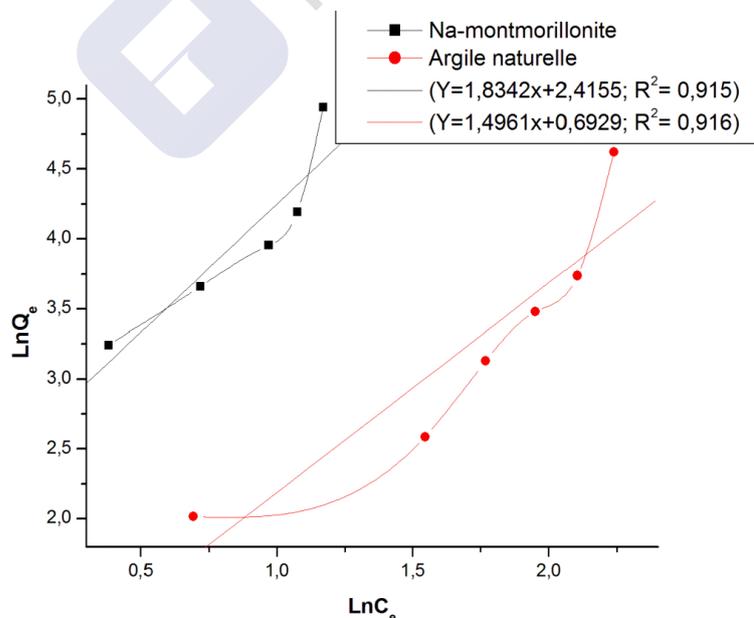


Figure IV.35. Modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption d'ion de Nickel (Ni^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

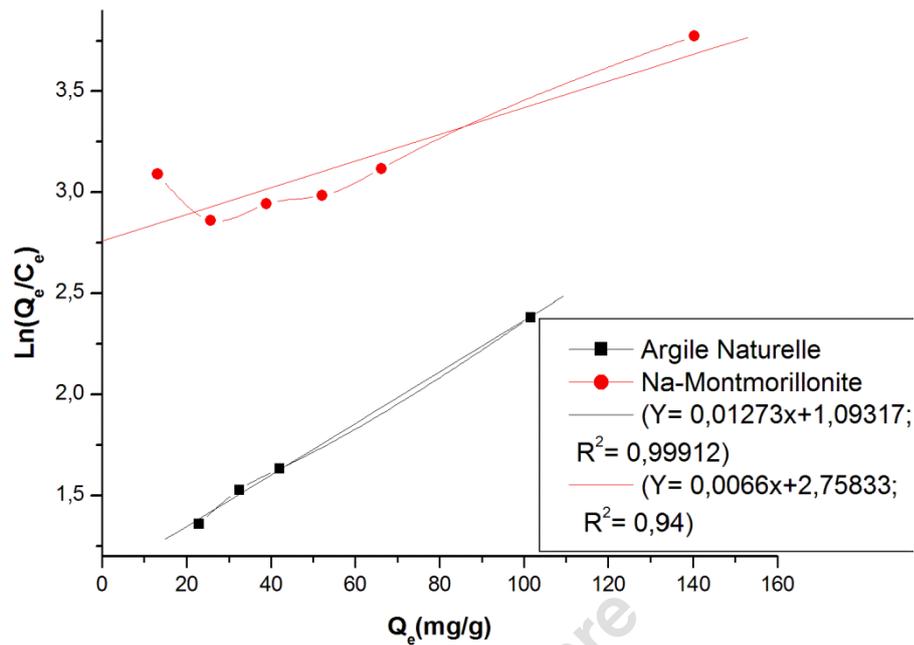


Figure IV.36. Modèle d'Elovich pour l'isotherme d'adsorption d'ion de Nickel (Ni^{2+}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

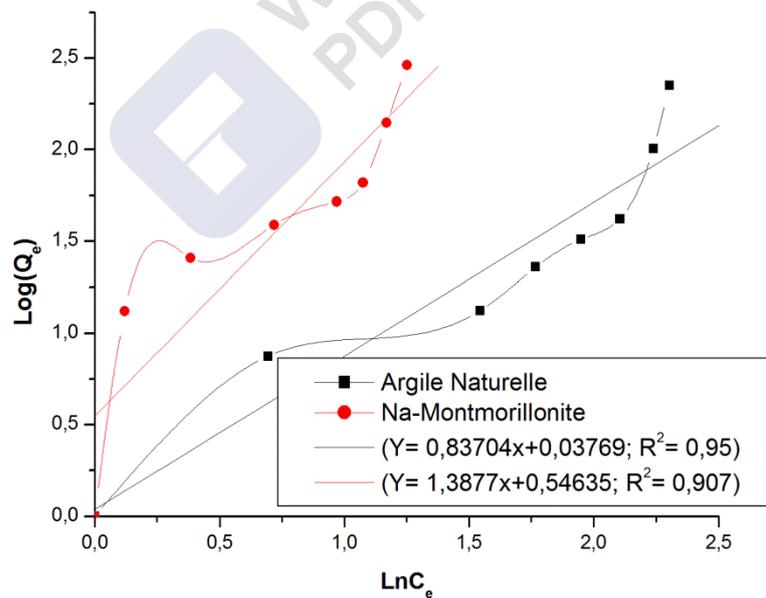


Figure IV.37. Modèle de Halsey pour l'isotherme d'adsorption d'ion Nickel (Ni^{2+}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

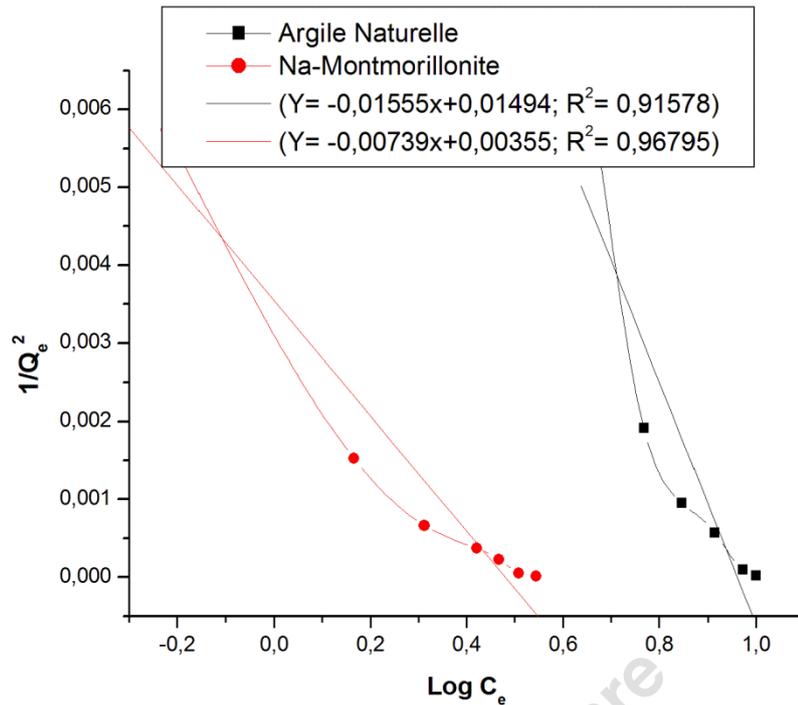


Figure IV.38. Modèle de Harkin–Jura pour l'isotherme d'adsorption du cation Nickel (Ni^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

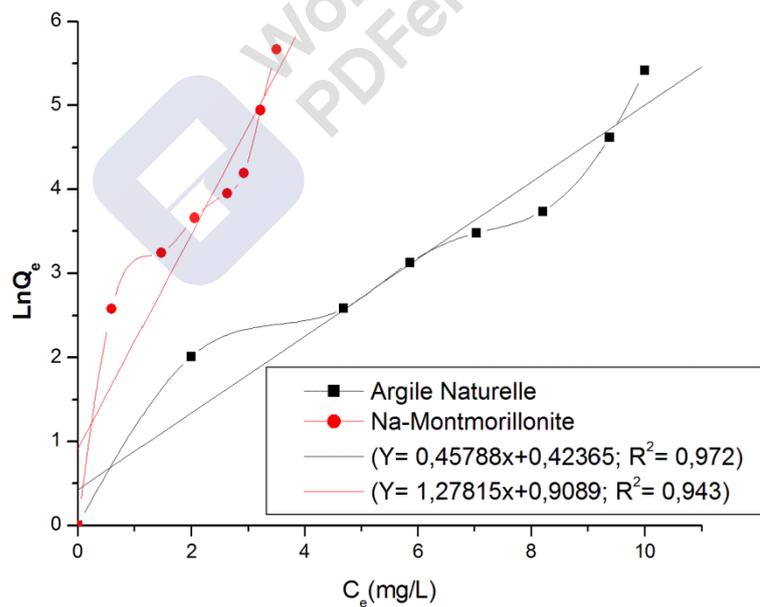


Figure IV.39. Modèle de Jovanovic pour l'isotherme d'adsorption d'ion de Nickel (Ni^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

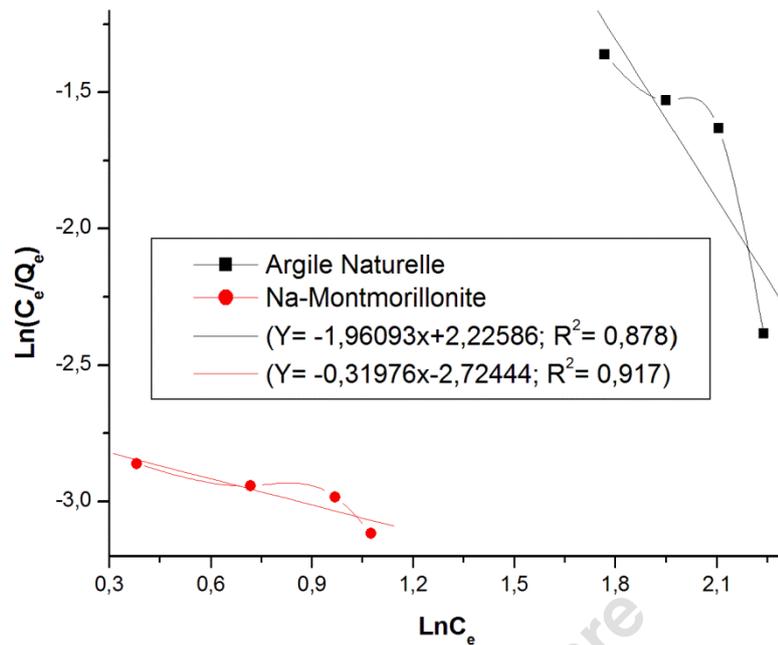


Figure IV.40. Modèle de Redlich–Peterson pour l'isotherme d'adsorption d'ion de Nickel (Ni^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

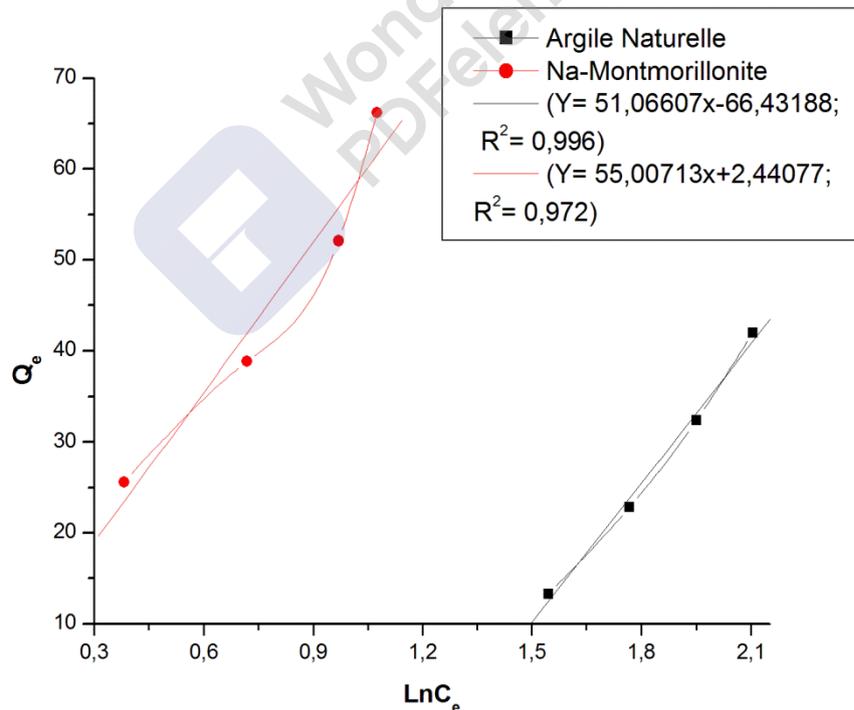


Figure IV.41. Modèle de Temkin pour l'isotherme d'adsorption d'ion de Nickel (Ni^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

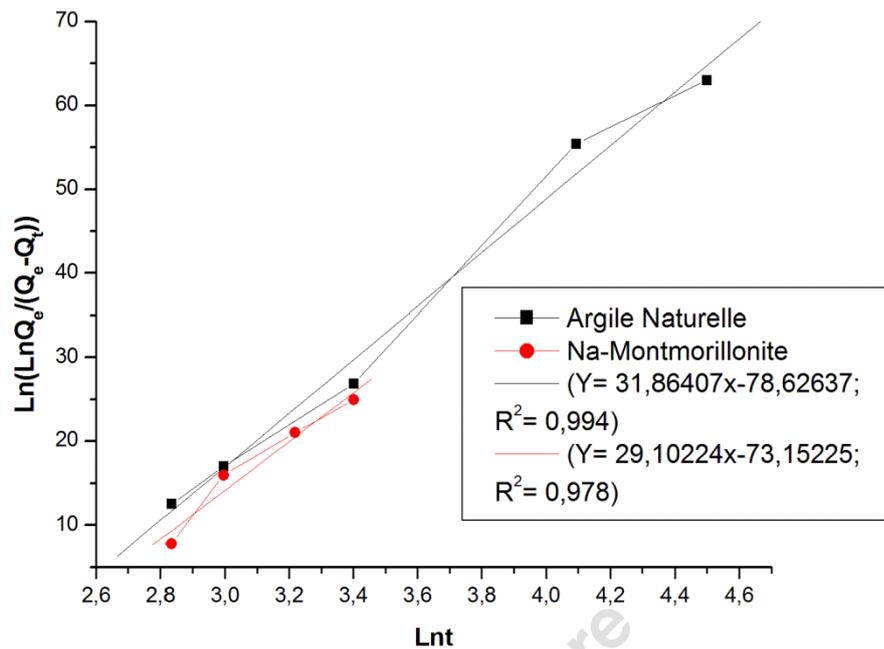


Figure IV.42. Modèle d'Avrami pour l'isotherme d'adsorption d'ion de Nickel (Ni^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

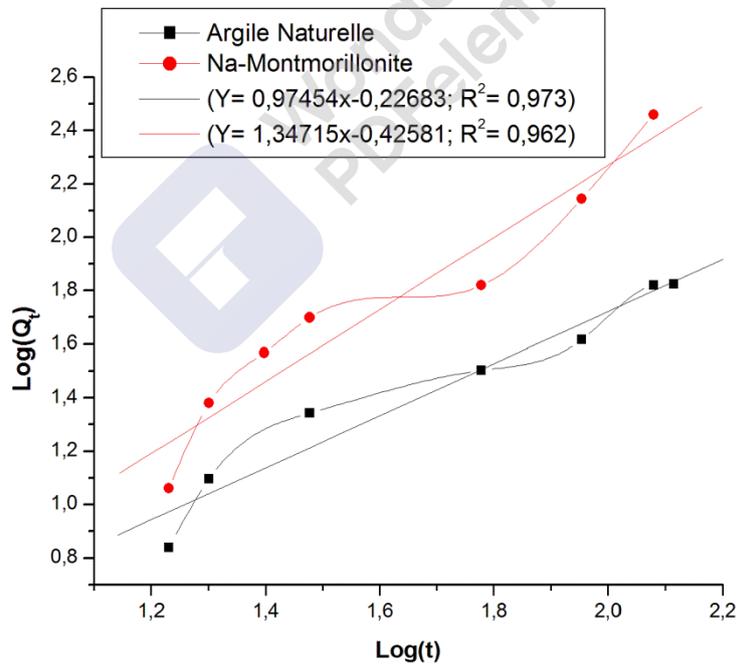


Figure IV.43. Modèle de Power Function pour l'isotherme d'adsorption d'ion de Nickel (Ni^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

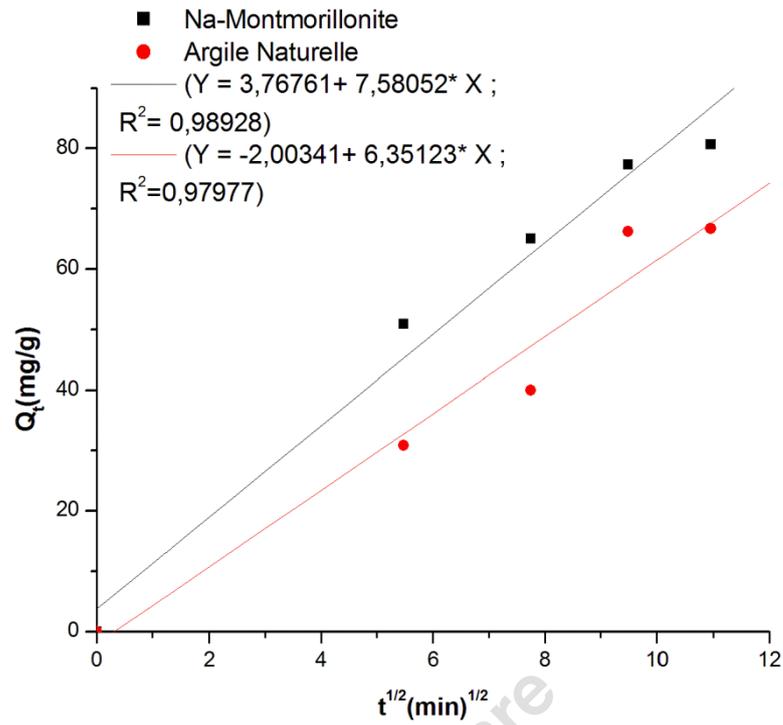


Figure IV.44. Modèle de de diffusion intra-particulaire pour l'isotherme d'adsorption d'ion de Nickel (Ni^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

Tableau IV-5: Paramètres du Modèle de l'isotherme et la cinétique d'adsorption de Ni^{+2} par l'argile naturelle et Na- montmorillonite.

Modélisation de l'isotherme d'adsorption de Ni sur l'argile naturelle							
Langmuir		Paramètres		Freundlich		Paramètres	
Q_{max} (mg.g ⁻¹)		62,5		1/n		0,66840	
K_L (L .mg ⁻¹)		0,10471204		K_F (L .mg ⁻¹)		1,9995	
R^2		0,91		R^2		0,915	
Temkin	Paramètres	Halsey	Paramètres	Harkin–Jura	Paramètres	Redlich-Peterson	Paramètres
A_T	3,672617	1/n _H	-0,837	1/A _{H-J}	0,0155	A _{R-P}	9,26181
B (L g ⁻¹)	51,066	n _H	-1,194743	A _{HJ}	64,516129	B (L g ⁻¹)	1,9609
b _T (J mol ⁻¹)	48,51705	K _H	1,0460716	B _{HJ}	0,961290		
R^2	0,996	R^2	0,95	R^2	0,915	R^2	0,878
Jovanovic	Paramètres	Elovich	Paramètres	Avrami	Paramètres	Power Function	Paramètres
Q_{max}	1,527603	Q_{max}	78,740157	n	31,864	K	0,593198
K_J	-0,4579	K_E	1,01398047	K_{av}	11,79351	V	0,9745
R^2	0,972	R^2	0,99912	R^2	0,994	R^2	0,973
Modélisation de l'isotherme d'adsorption de Ni sur Na- montmorillonite							
Langmuir		Paramètres		Freundlich		Paramètres	
Q_{max} (mg.g ⁻¹)		100		1/n		0,545196	
K_L (L .mg ⁻¹)		0,042826		K_F (L .mg ⁻¹)		11,1953	
R^2		0,96		R^2		0,916	
Temkin	Paramètres	Halsey	Paramètres	Harkin–Jura	Paramètres	Redlich-Peterson	Paramètres
A_T	1,045371	1/n _H	-2,01	1/A _{H-J}	0,0074	A _{R-P}	15,247262
B (L g ⁻¹)	55,007	n _H	-0,497512	A _{HJ}	135,1351	B (L g ⁻¹)	-0,3298
b _T (J mol ⁻¹)	45,041031	K _H	1,3406228	B _{HJ}	0,4729729		
R^2	0,972	R^2	0,907	R^2	0,9679	R^2	0,917
Jovanovic	Paramètres	Elovich	Paramètres	Avrami	Paramètres	Power Function	Paramètres
Q_{max}	2,578737	Q_{max}	175,43859	n	29,102	K	0,375145
K_J	-0,9473	K_E	1,01609673	K_{av}	12,34982	V	1,3472
R^2	0,943	R^2	0,94	R^2	0,978	R^2	0,962

IV.14. Résultats et Discussions de l'adsorption d'ion de Nickel (Ni^{+2}) :

Paramètres du Modèle d'absorption de l'ion Ni^{+2} par l'argile naturelle et Na- montmorillonite ont été analysées à l'aide de treize modèles mathématiques d'isothermes d'adsorption. Tous les résultats des modèles mathématiques utilisés dans cette partie d'étude ont été présentés dans le **Tableau IV.5**.

Le modèle Temkin (Eq-7) représenté par la **Figure IV.38** s'adapte aux données expérimentales ($R^2 = 0,996$ et $0,972$) respectivement pour ion de Ni^{+2} adsorbé par l'argile naturelle et Na- montmorillonite et comme il est illustré sur les **Figure IV. 41**. La valeur positive de B (51,066- 55,007) respectivement pour ion de Ni^{+2} adsorbé par l'argile naturelle et Na- montmorillonite et la valeur élevée de b_T (48,517 - 45,041 J mol⁻¹) a révélé la liaison

de ion Ni^{+2} sur l'argile naturelle et Na-montmorillonite ainsi que la nature endothermique du système [13].

Modèle isotherme de Halsey modelé donnée par l'équation **Eq-9** et tracé de la **Figure IV.37**, avec paramètres de K_H et n_H présenté sur le **Tableau IV.5** (**1,046071 – 1,19474** et **1,3406228 - 0,497512**) respectivement pour ion de Ni^{+2} adsorbé par l'argile naturelle et Na- montmorillonite en outre soutenu l'adsorption normale et favorable indiquée par le modèle isotherme de Freundlich. Cependant, la valeur négative de n_H couplé avec la basse R^2 valeur du Harkin-Jura donnée par l'équation **Éq. 11**, et tracé sur la **Figure IV.38** a montré que la nature de l'adsorption de la surface de l'argile n'est pas multicouche avec un équilibre hétérogène [19-20].

La **Figure IV.39** représente le tracé du modèle de l'isotherme de Jovanovic par l'équation **Eq-15**. Isotherme d'Elovich modelé par l'équation **Eq-17** et tracé sur la **Figure IV.36** et repose sur le principe cinétique avec l'hypothèse d'une augmentation des sites d'adsorption de manière exponentielle [21]. Il prend également en compte la capacité maximale de la monocouche (Q_{\max}).

Basé sur les valeurs de R^2 , et les données d'équilibre ont été ajustées au modèle d'Elovich qui décrit bien les données d'équilibre très proche aux valeurs de modèle de Langmuir. En outre, son Q_{\max} estimé égale **175,43859** $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (**Tableau IV.5**) mais les données d'équilibre ont été ajustées au modèle Jovanovic sont très inférieur à celui de Langmuir on indiquent que les modèles Langmuir et d'Elovich comme les meilleurs modèles (**Table IV. 5**). Les Valeur de corrélation de Redlich – Peterson ($R^2 = 0,878-0,917$) montre ajustement aux données d'équilibre respectivement pour ion de Ni^{+2} adsorbé par l'argile naturelle et Na- montmorillonite (**Figure IV.40**). Les Valeur de corrélation de modèle d'Avrami et Power Function montre l'ajustement aux données d'équilibre le plus élevé pour ions de Ni^{+2} et Co^{+2} par rapport au (BM) (**Tableaux IV.4-5,6**)

La **Figure IV.44** représente le tracé du modèle de diffusion intra-particulaire donnée par l'équation **Eq-15**.

D'après le graphe cinétique de l'adsorption du Nickel (Ni^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite, représenté sur la **Figure IV.44** en voie bien que la droite passe par l'origine dans ce cas la diffusion est intra particulaire est la seule étape déterminante du taux.

IV.15. Etude de l'isotherme et la cinétique d'adsorption de l'ion de cobalt (Co^{+2}) sur l'argile naturelle et Na montmorillonite.

Les résultats de l'adsorption du ion de cobalt (Co^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite ont été traités à l'aide de plusieurs équations sont présentées sur cité dans la partie bibliographique.

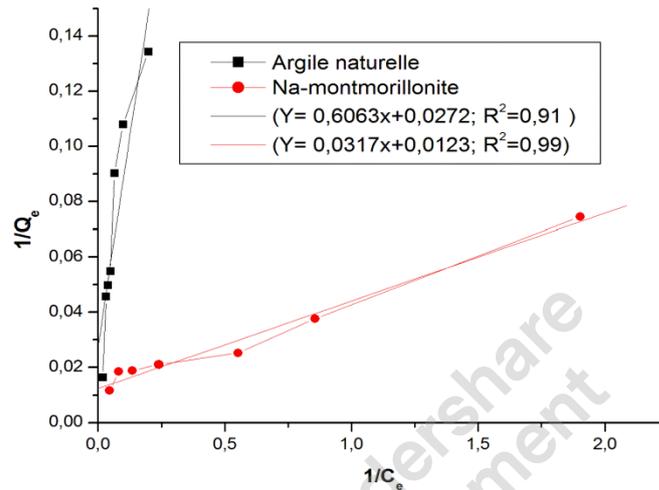


Figure IV.45. Modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption d' ion de cobalt (Co^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

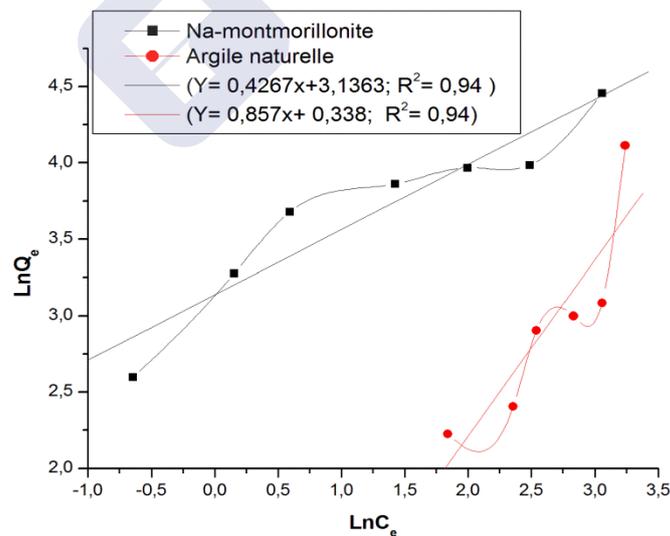


Figure IV.46. Modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du cation de cobalt (Co^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

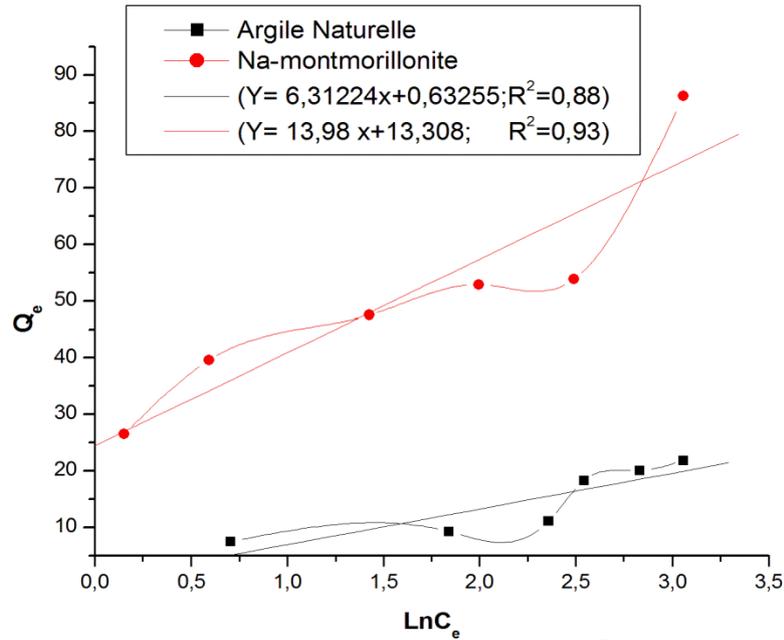


Figure IV.47. Modèle de Temkin pour l'isotherme d'adsorption d'ion de cobalt (Co^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

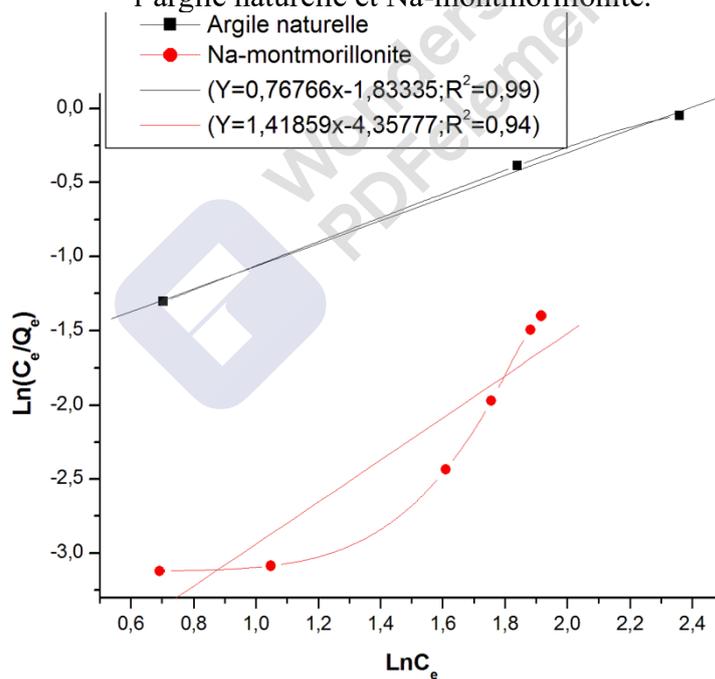


Figure IV.48. Modèle de Redlich-Peterson pour l'isotherme d'adsorption d'ion de cobalt (Co^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

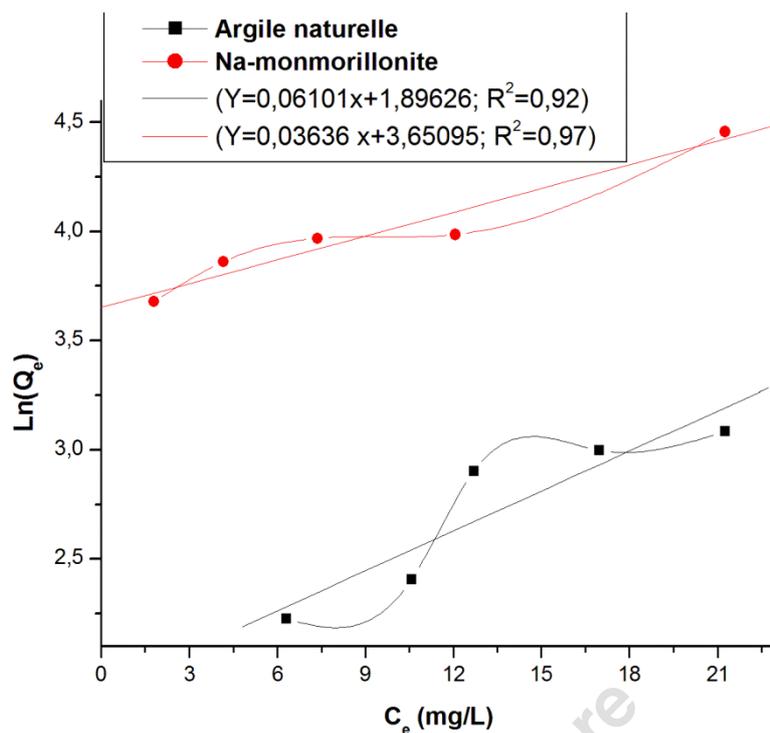


Figure IV.49. Modèle de Jovanovic pour l'isotherme d'adsorption d'ion de cobalt (Co^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

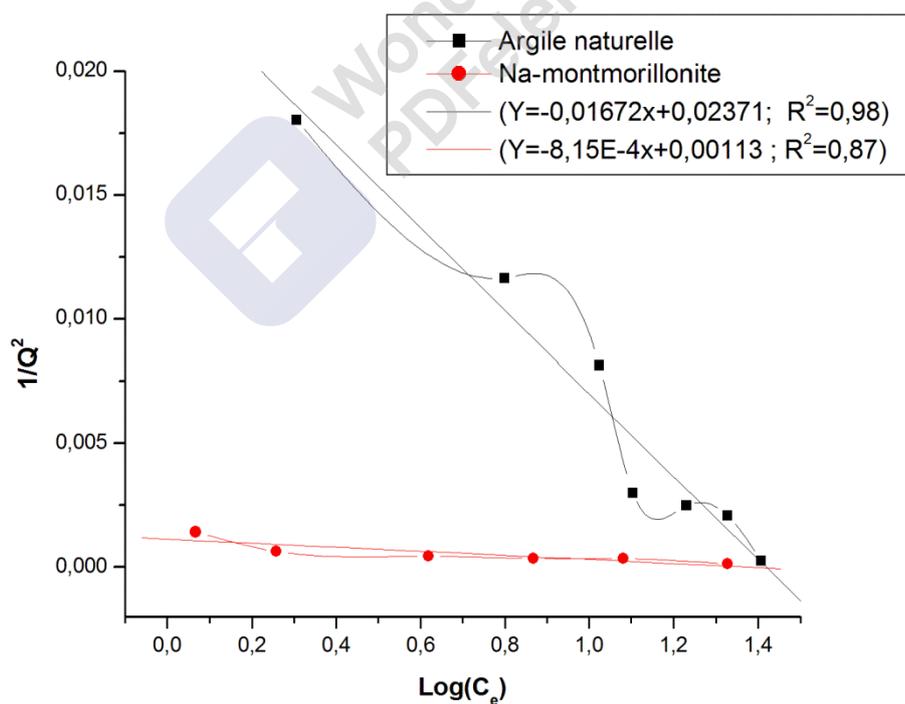


Figure IV.50. Modèle de Harkin-Jura pour l'isotherme d'adsorption d'ion de cobalt (Co^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

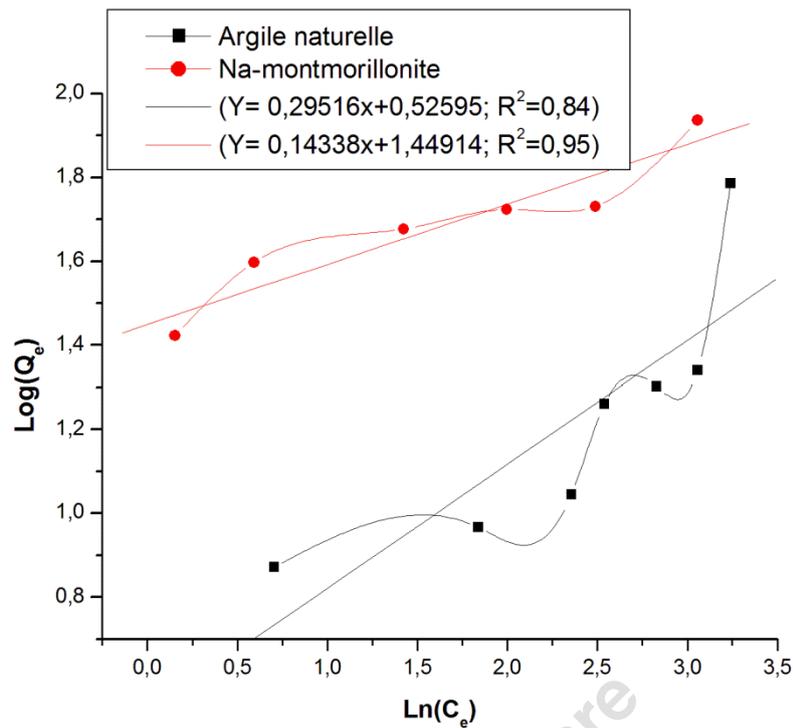


Figure IV.51. Modèle de **Halsey** pour l'isotherme d'adsorption d'ion de cobalt (Co^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

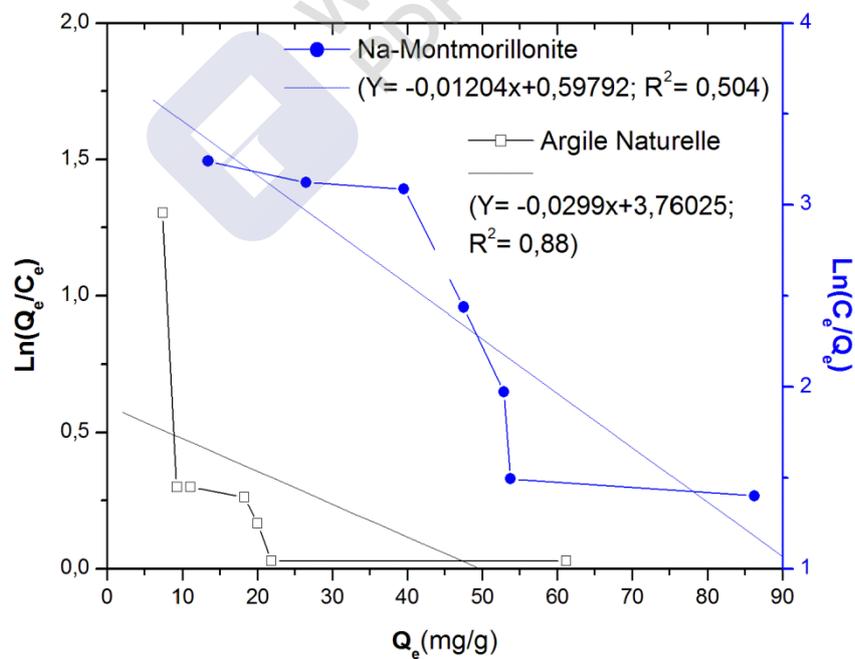


Figure IV.52. Modèle d'**Elovich** pour l'isotherme d'adsorption d'ion de cobalt (Co^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

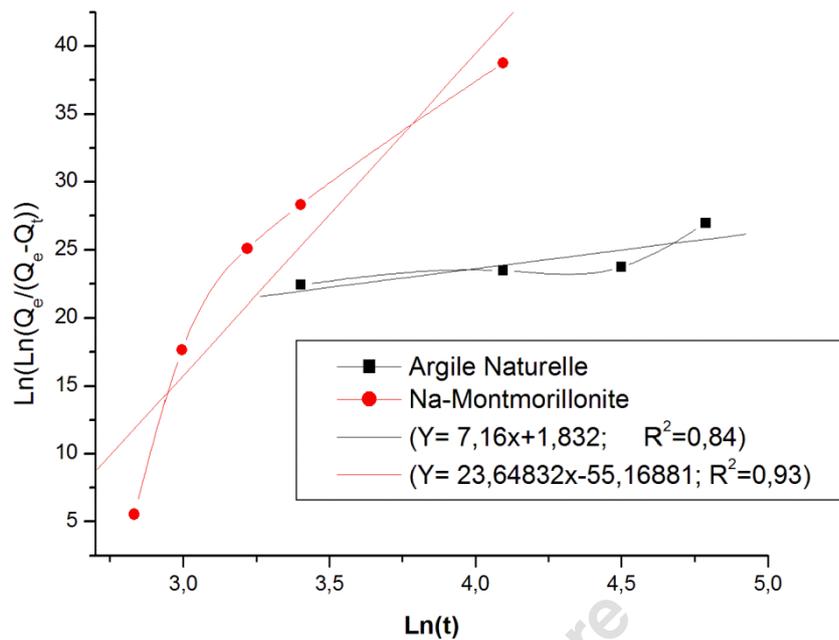


Figure IV.53. Modèle d'Avrami pour l'isotherme d'adsorption d'ion de cobalt (Co^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

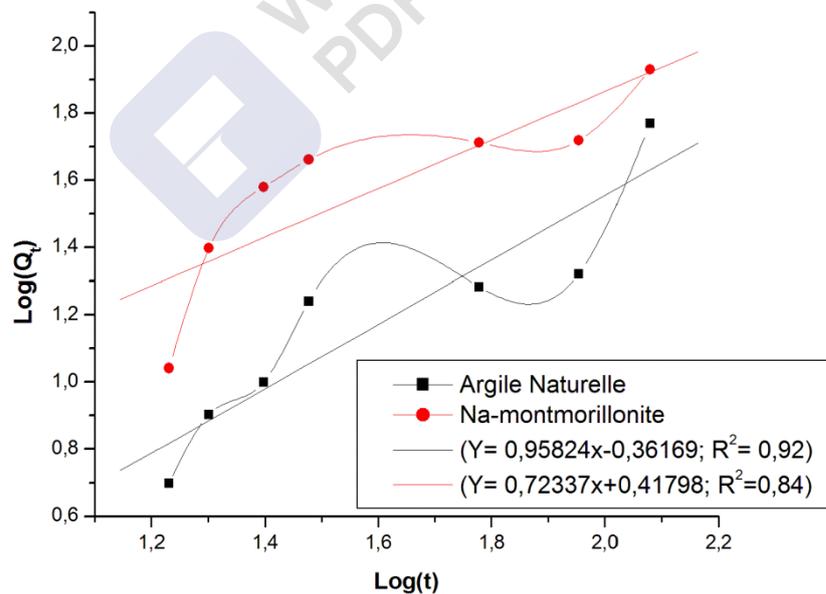


Figure IV.54. Modèle de Power Function pour l'isotherme d'adsorption d'ion de cobalt (Co^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

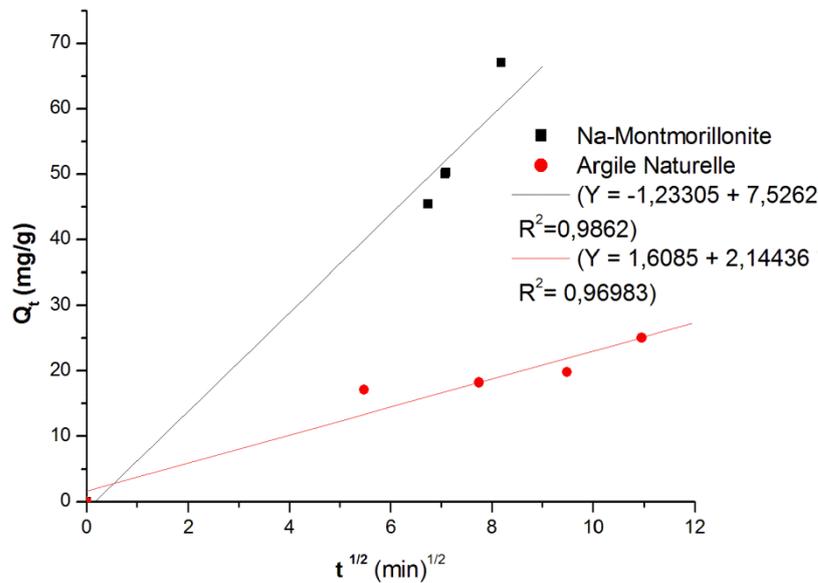


Figure IV.55. Modèle de **de diffusion intra-particulaire** pour l'isotherme d'adsorption d'ion de cobalt (Co^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

IV.16. Résultats et Discussions de l'adsorption d'ion de Nickel (Co^{+2}) :

Les données d'équilibre obtenues dans ce travail à partir de la concentration initiale d'ion de (Co^{+2}) ont été analysées à l'aide de treize modèles mathématiques d'adsorption. Tous les résultats des modèles mathématiques utilisés dans cette partie d'étude ont été présentés dans les **Tableau IV. 6**.

Les isothermes nous permettent d'obtenir, par régressions linéaires avec une qualité statistique satisfaisante, les valeurs des constantes (b , Q_{\max} , K_F et $1/n$) qui sont regroupées dans les **Tableau IV. 6**.

L'ajustement aux équations de Langmuir et de Freundlich, de l'isotherme d'adsorption du cation Nickel (Ni^{+2}) et Cobalt (Co^{+2}) par **l'argile naturelle et Na-montmorillonite**, montre une bonne corrélation pour le modale de Freundlich et Langmuir puisque les valeurs de R^2 sont entre 0.91 et 0.94 et les valeurs des coefficients $1/n$ comprises entre 0,66 et 0,857.

L'efficacité de l'argile est d'autant plus élevée que le coefficient $1/n$ est petit. On a donc le classement suivant : **Na-montmorillonite > l'argile naturelle**.

Tableau IV-6: Paramètres du Modèle de l'isotherme et la cinétique d'adsorption du Co^{+2} par l'argile naturelle et Na- montmorillonite

Modélisation de l'isotherme d'adsorption de Co^{+2} sur l'argile naturelle							
Langmuir		Paramètres		Freundlich		Paramètres	
Q_{\max} (mg.g^{-1})		36,7647		1/n		0,857	
K_L (L.mg^{-1})		0,044862		K_F (L.mg^{-1})		1,4021	
R^2		0,91		R^2		0,94	
Temkin	Paramètres	Halsey	Paramètres	Harkin-Jura	Paramètres	Redlich-Peterson	Paramètres
A_T	1,249340	$1/n_H$	-0,5223	$1/A_{H-J}$	0,0167	A_{R-P}	6,254492
B (L.g^{-1})	14,101	n_H	-1,91460	A_{HJ}	59,8802	B (L.g^{-1})	0,7677
b_T (J mol^{-1})	175,7018	K_H	1,66761	B_{HJ}	0,820359		
R^2	0,88	R^2	0,84	R^2	0,98	R^2	0,99
Jovanovic	Paramètres	Elovich	Paramètres	Avrami	Paramètres	Power Function	Paramètres
Q_{\max}	6,661202	Q_{\max}	10,91703	n	7,1658	K	0,43481048
K_J	-0,061	K_E	1,099364	K_{av}	1,292501	V	0,9582
R^2	0,92	R^2	0,5	R^2	0,84	R^2	0,92
Modélisation de l'isotherme d'adsorption de Co sur Na- montmorillonite							
Langmuir		Paramètres		Freundlich		Paramètres	
Q_{\max} (mg.g^{-1})		81,3008		1/n		0,4267	
K_L (L.mg^{-1})		0,38801		K_F (L.mg^{-1})		23,0185	
R^2		0,99		R^2		0,94	
Temkin	Paramètres	Halsey	Paramètres	Harkin-Jura	Paramètres	Redlich-Peterson	Paramètres
A_T	4,2558293	$1/n_H$	-0,1434	$1/A_{H-J}$	0,0008	A_{R-P}	71,77957
B (L.g^{-1})	40,02	n_H	-6,9156293	A_{HJ}	1250	B (L.g^{-1})	1,1553
b_T (J mol^{-1})	61,90834	K_H	4,086 E-05	B_{HJ}	1,375		
R^2	0,93	R^2	0,95	R^2	0,87	R^2	0,94
Jovanovic	Paramètres	Elovich	Paramètres	Avrami	Paramètres	Power Function	Paramètres
Q_{\max}	38,51316	Q_{\max}	33,44481	n	23,648	K	2,618183
K_J	-0,0364	K_E	1,118997	K_{av}	10,308	V	0,7234
R^2	0,97	R^2	0,88	R^2	0,93	R^2	0,84

Paramètres du Modèle de Co^{+2} par l'argile naturelle et Na- montmorillonite ont été analysées à l'aide de huit modèles mathématiques d'isothermes d'adsorption. Tous les résultats des modèles mathématiques d'isotherme utilisés dans cette partie d'étude ont été présentés dans le **Tableau IV.6**.

Le modèle Temkin (Eq-7) représenté par la **Figure IV.46** s'adapte aux données expérimentales ($R^2 = 0,88$ et $0,93$) respectivement pour ion de Co^{+2} adsorbé par l'argile naturelle et Na- montmorillonite et comme il est illustré sur le **tableau IV.6**. La valeur positive de B (14,101- 40,02) respectivement pour ion de Co^{+2} adsorbé par l'argile naturelle et Na- montmorillonite et la valeur élevée de b_T (175,70- 61,90 J mol^{-1}) a révélé la liaison

d'ion Co^{+2} sur l'argile naturelle et Na-montmorillonite ainsi que la nature endothermique du système [13].

Modèle isotherme de Halsey modelé donnée par l'équation **Eq-9** et tracé de la **Figure IV.49**, avec paramètres de K_H et n_H présenté sur le **Tableau IV.6 (1,66761– 1,91460 et 4,086 E-05- 6,9156293)** respectivement pour ion de Co^{+2} adsorbé par l'argile naturelle et Na-montmorillonite en outre soutenu l'adsorption normale et favorable indiquée par le modèle isotherme de Freundlich. Cependant, la valeur négative de n_H couplé avec la basse R^2 valeur du Harkin-Jura donnée par l'équation **Éq. 11**, et tracé sur la **Figure IV.48** a montré que la nature de l'adsorption de la surface de l'argile n'est pas multicouche et hétérogène d'équilibre [19-20].

La **Figure IV.49** représente le tracé du modèle de l'isotherme de Jovanovic par l'équation **Eq-15**. Isotherme d'Elovich modelé par l'équation **Eq-17** et tracé sur la **Figure IV.51** et repose sur le principe cinétique avec l'hypothèse d'une augmentation des sites d'adsorption de manière exponentielle [21]. Il prend également en compte la capacité maximale de la monocouche (Q_{\max}). Les Valeur de corrélation de Redlich – Peterson ($R^2 = 0,99 - 0,94$) montre un bon ajustement aux données d'équilibre respectivement pour ion de Co^{+2} adsorbé par l'argile naturelle et Na- montmorillonite (**Figure IV.47**)

Les Valeur de corrélation de modèle d'Avrami et Power Function montre l'ajustement aux données d'équilibre le plus élevé pour ions de Ni^{+2} et Co^{+2} par rapport au (BM) (**Tableaux IV.4-5,6**)

Basé sur les valeurs de R^2 , et les données d'équilibre ont été ajustées au modèles d'Elovich et Jovanovic sont très inférieur à celui de **Langmuir** En outre, indique que le modèle Langmuir comme le meilleur modèle, son Q_{\max} estimé égale **81,3008** $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (**Tableau IV.6**) .

La **Figure IV.54** représente le tracé du modèle de diffusion intra-particulaire donnée par l'équation **Eq-46**.

D'après le graphe cinétique de l'adsorption du Cobalt (Co^{+2}) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite, représenté sur la **Figure IV.51 en voie bien que** la droite passe par l'origine dans ce cas la diffusion est intra particulaire est la seule étape déterminante du taux.

L'arrangement final des résultats sont basés sur la compréhension des paramètres importants (Q_{\max} et R^2).

Concernant Q_{\max} l'isotherme d'adsorption d'ion Ni^{+2} , Co^{+2} et celui de (BM) par l'argile naturelle et Na- montmorillonite par ordre décroissant Langmuir > Elovich > Jovanovic. En ce qui concerne R^2 par ordre décroissant : Elovich> Temkin> Redlich-Peterson> Avrami

>Halsey > Power Function >Halsey, pour (BM), ce qui concerne R^2 par ordre décroissant des ions de Ni (II) et Co(II) sont comme suit : Elovich > Avrami > Power Function > Temkin > Halsey > Langmuir > Freundlich > Redlich-Peterson et Langmuir > Redlich-Peterson > Harkin-Jura > Jovanovic > Halsey > Freundlich, respectivement. Il est évident que Na-Montmorillonite a largement surpassé l'argile naturelle. Cela indiquait que Na-Montmorillonite et naturelle sont des excellents nano-adsorbant pour l'élimination efficace des ions de métaux et les colorants.

IV.17. Étude Mécanisme de la cinétique d'adsorption en ions Ni^{+2} et Co^{+2}

Afin d'examiner le mécanisme d'adsorption, les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre ont été utilisés pour tester les données expérimentales dynamiques.

IV.17.1 Étude Mécanisme cinétique d'ions Ni^{+2}

Les essais d'adsorption en ions Ni^{+2} à différentes concentrations initiales sur l'argile naturelle et Na-montmorillonite ont été menés pendant 120 min. L'adsorption d'ion Ni^{+2} par l'argile naturelle et Na-montmorillonite se fait rapidement pendant les Cents premières minutes (Figures IV.55 et 56), puis évolue lentement et se stabilise au bout de 120 min. Deux modèles ont été appliqués pour décrire le mécanisme de la cinétique d'adsorption : le pseudo-premier ordre et le pseudo-second ordre. Figure IV.55 et 56 montre que Q_t en fonction du temps est linéaire pour Na-montmorillonite. On déduit que la cinétique d'adsorption en ion Ni^{+2} sur l'argile naturelle et Na-montmorillonite peut être décrite par une cinétique du pseudo-premier ordre pour Na-montmorillonite. Par contre, les capacités d'adsorption à l'équilibre et les coefficients de corrélation calculés pour le pseudo-second ordre (Tableau IV.7), montrent que ce modèle ne peut être décrire le comportement cinétique de l'adsorption en ion Ni^{+2} sur l'argile naturelle et Na-montmorillonite. En effet, on remarque que les coefficients de corrélation R^2 ne sont pas proches de unité et les valeurs des capacités d'adsorption calculées ($Q_{e\text{ cal}}$) à partir du modèle du pseudo-second ordre sont très loin des valeurs obtenues expérimentalement ($Q_{e\text{ exp}}$) (Tableau IV.7).

Table IV.7. Paramètres cinétiques de Pseudo-premier et second ordre d'adsorption de cation Ni^{+2} par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

Ordre de la Réaction	Paramètres	Argile Naturel	Na-montmorillonite
Pseudo-premier ordre	$Q_{e,exp}$ (mg.g^{-1})	32,42	52,089
	Q_e, cal (mg.g^{-1})	0,499	0,04106
	K_1 (min^{-1})	0,6942	0,0444
	R^2	0,877	0,81
Pseudo-second ordre	$Q_{e,exp}$ (mg.g^{-1})	101,56	110,33
	Q_e, cal	75,18796992	92,592592
	$K_2 \times$ (mg (g.min)^{-1})	0,0005374	0,0007628
	R^2	0,81	0,96

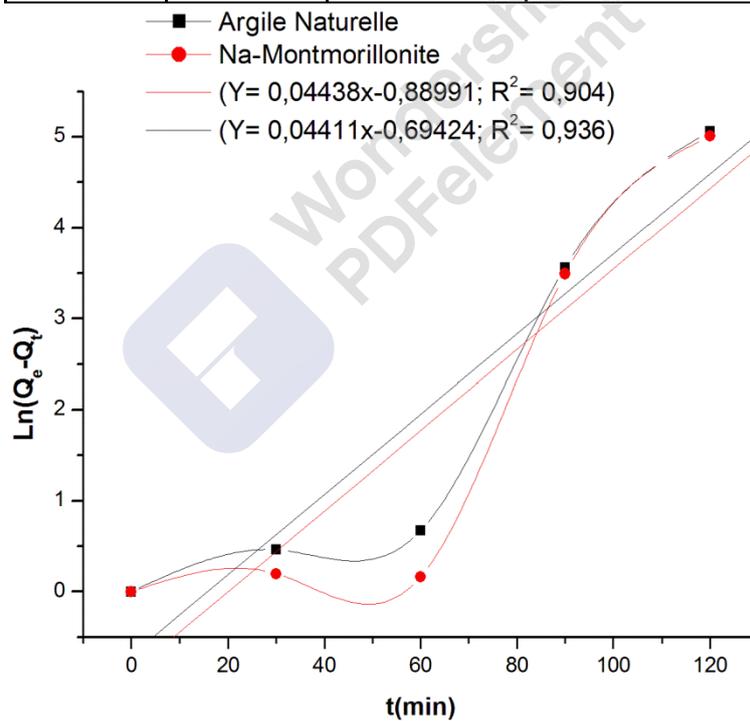


Figure IV-56 Représentation du modèle cinétique pseudo-second-ordre de l'adsorption d'ion de Ni^{+2} par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

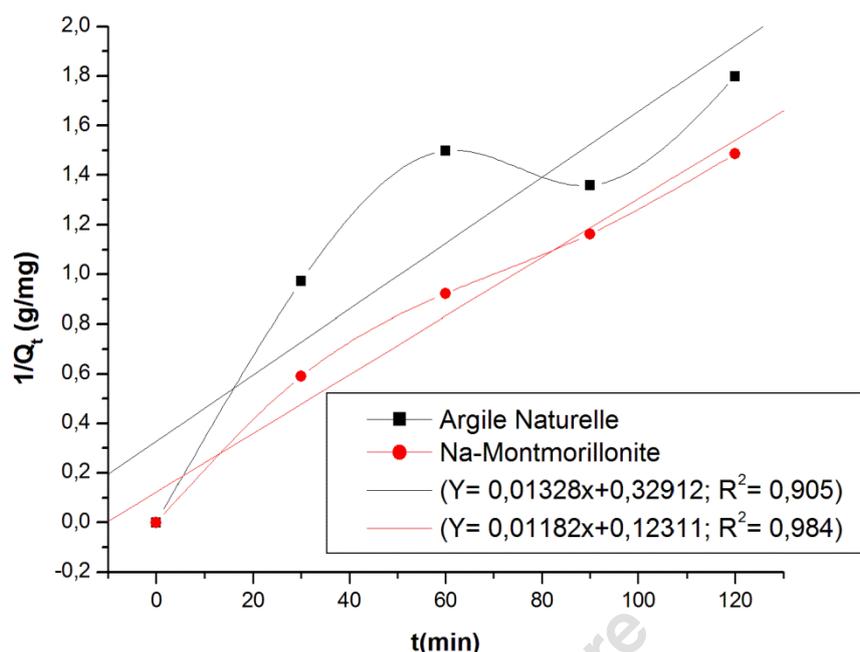


Figure IV-57 Modèle cinétique pseudo-premier-ordre de l'adsorption d'ion de Ni^{+2} par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

IV.17.2 Étude cinétique de l'ion Co^{+2}

Les essais d'adsorption en ions Co^{+2} à différentes concentrations initiales sur l'argile naturelle et Na-montmorillonite ont été menés pendant 120 min. L'adsorption d'ion Co^{+2} par l'argile naturelle et Na-montmorillonite se fait rapidement pendant les quatre-vingt premières minutes (Figures IV.54 et 55), puis évolue lentement et se stabilise au bout de 90 min. Deux modèles ont été appliqués pour décrire le mécanisme de la cinétique d'adsorption : le pseudo-premier-ordre et le pseudo-second-ordre. Figure IV.54 et 55 montre que Q_t en fonction du temps est linéaire pour l'argile naturelle et Na-montmorillonite. On déduit que la cinétique d'adsorption d'ion Co^{+2} sur l'argile naturelle et Na-montmorillonite peut être décrite par une cinétique du pseudo-premier-ordre pour Na-montmorillonite. Par contre, les capacités d'adsorption à l'équilibre et les coefficients de corrélation calculés pour le pseudo-second-ordre (Tableau IV.8), montrent que ce modèle peut être décrire le comportement cinétique de l'adsorption de l'ion Co^{+2} sur l'argile naturelle et Na-montmorillonite. En effet, on remarque que les coefficients de corrélation R^2 sont proches de unité et les valeurs des capacités d'adsorption calculées ($Q_{e \text{ cal}}$) à partir du modèle du pseudo-second-ordre sont proche des valeurs obtenues expérimentalement ($Q_{e \text{ exp}}$) (Tableau IV. 8).

Table IV.8. Paramètres cinétiques de Pseudo-premier et second ordre d'adsorption de cation Co^{+2} par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

Ordre de la Réaction	Paramètres	Argile Naturel	Na-montmorillonite
Pseudo-premier ordre	$Q_{e,exp}$ (mg.g^{-1})	18,23	47,52
	Q_e, cal	0,5729	0,9199
	K_1 (min^{-1})	0,0259	0,0214
	R^2	0,7	0,86
Pseudo-second ordre	$Q_{e,exp}$ (mg.g^{-1})	21,86	53,807
	Q_e, cal	24,2718	63,692592
	$K_2 \times$ (mg (g.min)^{-1})	0,004241	0,001689
	R^2	0,94	0,94

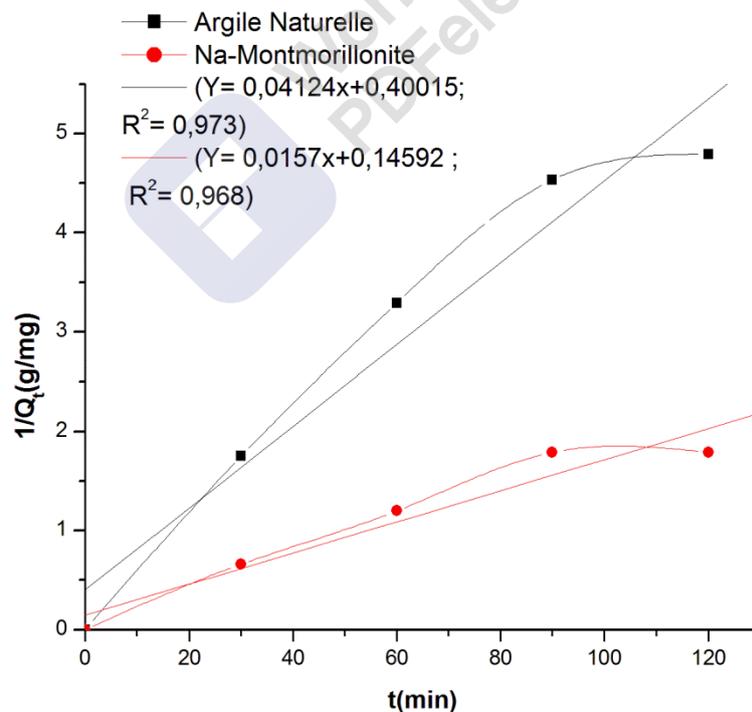


Figure IV-58 Modèle cinétique pseudo-premier-ordre de l'adsorption d'ion de Co^{+2} par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

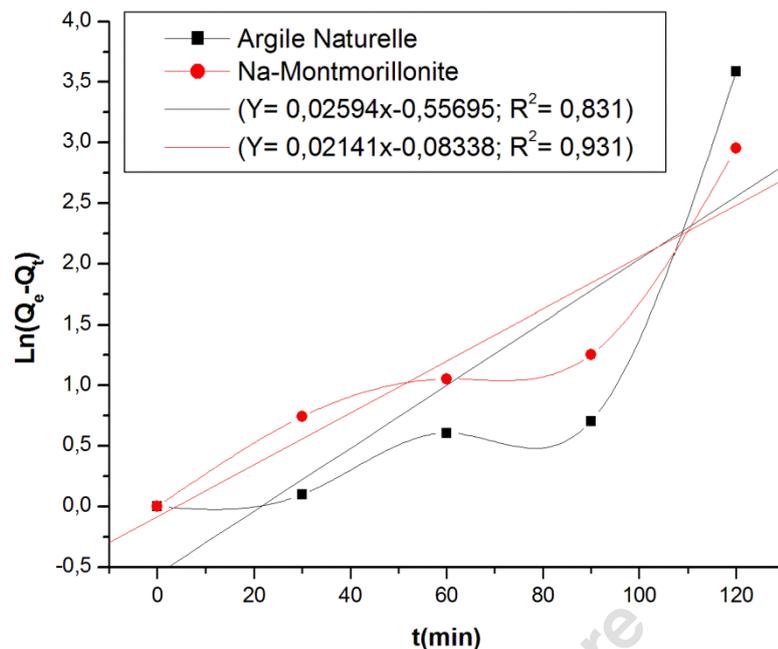


Figure IV-59 Représentation du modèle cinétique pseudo-second-ordre de l'adsorption d'ion de Co^{+2} par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

IV.18. Etude Thermodynamique d'ions Ni^{+2} et Co^{+2}

Paramètres thermodynamiques d'ions Ni^{+2} et Co^{+2} :

Les paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de **en cations Ni^{+2} et Co^{+2}** par **l'argile naturelle et Na- montmorillonite** ont été modélisé avec les mêmes équations mathématique de la partie du bleu de méthylène tel que la variation d'enthalpie (ΔH°), changement l'énergie libre de Gibbs (ΔG°) et le d'entropie (ΔS°) peut être calculé à partir de la variation du d'adsorption maximum avec la température (T) en utilisant les relations de base thermodynamiques suivantes [15].

$$K_{\text{ads}} = \frac{Q_e \cdot \left(\frac{mg}{g}\right)}{\left[C_0 - C_e \left(\frac{m}{v}\right)\right]} \quad \text{Eq. (IV..2)}$$

$$\Delta G^\circ = RT \cdot \ln K_{\text{ads}} \quad \text{Eq. (IV..3)}$$

$$\ln K_{\text{ads}} = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{R}\right) \cdot \frac{1}{T} \quad \text{Eq. (IV.4)}$$

k_{ads} : constante de distribution ; Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ; C_e : Concentration à l'équilibre du soluté en solution (mg/L) ; R : Constante des gaz parfaits ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) et T : Température absolue (K). V : est le volume de la solution, en ml ; m : poids de l'échantillon d'argile en (g).

Selon l'équation (IV.4), la valeur moyenne du changement d'enthalpie dû à l'adsorption d'ions de Ni^{+2} et Co^{+2} par l'argile naturelle et la Na-montmorillonite dans la plage de température étudiée peut être déterminée graphiquement par le tracé linéaire de $\ln K_{ads}$ en fonction de $1/T$ voire le Figure IV. 59.

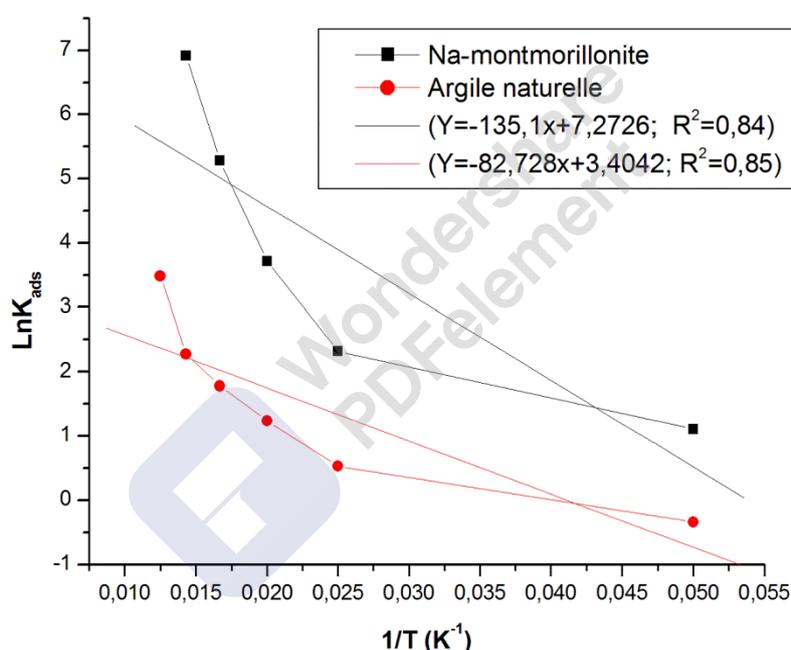


Figure IV. 60 : La courbe de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température pour l'adsorption d'ion de Ni^{+2} par l'argile naturelle et Na- montmorillonite.

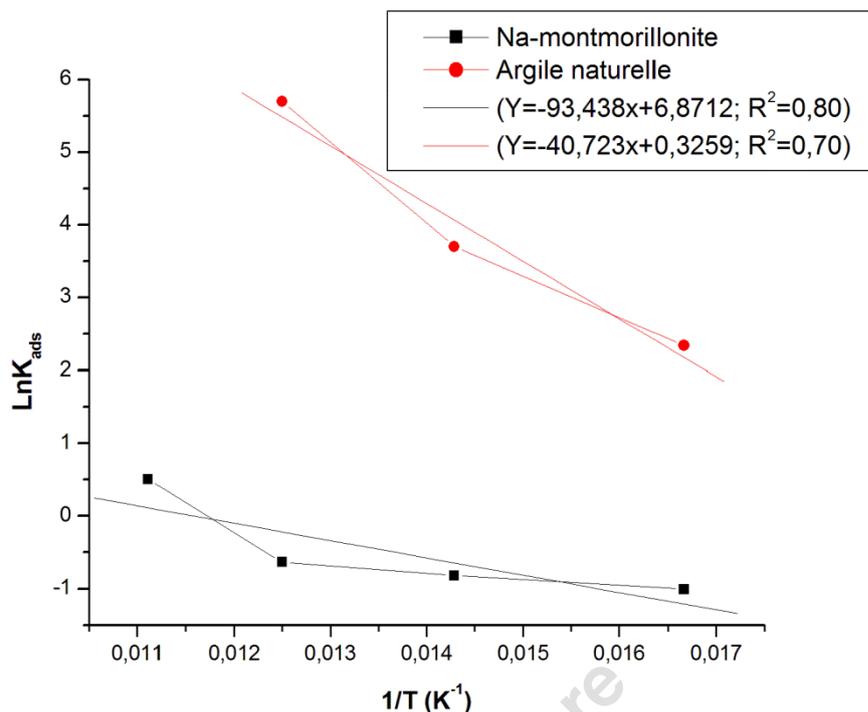


Figure IV.61 : La courbe de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température pour l'adsorption d'ion Co^{+2} par l'argile naturelle et Na- montmorillonite.

Table IV. 9. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Ni^{+2} et Co^{+2} par l'argile naturelle et Na- montmorillonite.

Natural Clay	Paramètres Thermodynamique de Ni^{+2} et Co^{+2}		
	ΔH° (kJ/mole)	ΔG° (kJ/mole)	ΔS° (J/k mole)
298	0,6882 / 0,338	- 7,751 / -0,469	28,32 / 2,71
313		- 8,175 / -0,510	
323		-8,459 / -0,537	
333		-8,742// -0,564	
343		-9,025// -0,6	
Na-montmorillonite	Paramètres Thermodynamique de Ni^{+2} et Co^{+2}		
	ΔH° (kJ/mole)	ΔG° (kJ/mole)	ΔS° (J/k mole)
298	1,124 / 0,777	-16,905// -16,256	60,5 / 57,16
313		-17,696// -17,114	
323		-18,417/- 17,685	
333		-19,022// -18,257	
343		-19,627 / -18,828	

En déterminant la chaleur développée lors de l'adsorption d'une mole du Ni^{+2} et Co^{+2} par gramme d'adsorbant l'argile naturelle et Na-montmorillonite. Elle est donnée par la relation de Clausius-Clapeyron [8].

Les valeurs positive de l'adsorption (ΔH_{ads}) obtenues sont en faveur d'une adsorption physique ce qui indique que le processus d'adsorption est endothermique [14-16]; et les valeurs positives de ΔS signifient qu'il y a une augmentation du caractère désordonné à l'interface solide-liquide des ions Ni^{+2} et Co^{+2} sur l'argile naturelle et la Na-montmorillonite [17].

Les ΔG ont des valeurs négatives à différentes températures (298–343 K), dans ce cas l'adsorption spontanée des ions Ni^{+2} et Co^{+2} est présenté dans le Table IV. 9. Ces résultats sont confirmés par la littérature [18].

IV.19. Etude de l'isotherme et la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène et l'ions de Co(II), Ni(II) sur l'argile naturelle et Na montmorillonite appliqué au modèle non linéaire.

Les résultats d'isothermes d'adsorption du bleu de méthylène et les ions Co(II), Ni(II) sur l'argile naturelle et Na montmorillonite et leurs cinétiques d'adsorption appliqué aux équations non linéaire ont données des résultats importants et significatifs. Nous avons examiné la modélisation de l'adsorption du bleu de méthylène et les ions Co(II), Ni(II) sur l'argile naturelle et Na-montmorillonite qui ont été analysées avec les modèles mathématiques de Langmuir et de Freundlich et plusieurs autres modèles mathématiques, on a utilisé l'équation non linéaires a titre de comparaison avec les modèles linéaires d'isotherme et cinétique d'adsorption est ont a abouté aux résultats suivant ;

IV.19.1. Etude de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile naturelle et Na montmorillonite appliqué au modèle non linéaire.

Plusieurs modèles ont été appliqués pour décrire le mécanisme de la d'isothermes d'adsorption du bleu de méthylène: le Modèle de Langmuir et Freundlich, Temkin dans cette partie de calcul ont a utilisé l'équation non linéaires pour calculé, les capacités d'adsorption à l'équilibre et les coefficients de corrélation et différentes paramètres de l'isothermes d'adsorption qui sont représenté (Figures IV.62-63,64), montrent que ces modèles peut décrire le comportement de l'isothermes d'adsorption du Bleu de Méthylène sur l'argile. En effet, on remarque que les coefficients de corrélation R^2 sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement (Tableau IV.3). La faible valeur de RMSE et de X^2 et ARE ainsi que la valeur élevée de R^2 par rapport au modèle confirment un meilleur ajustement de la courbe; Freundlich décrire bien le mécanisme de l'isotherme d'adsorption

du bleu de méthylène sur Na montmorillonite et Temkin décrire bien le mécanisme de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile naturelle appliqué au modèle non linéaire (Tableaux 12-13).

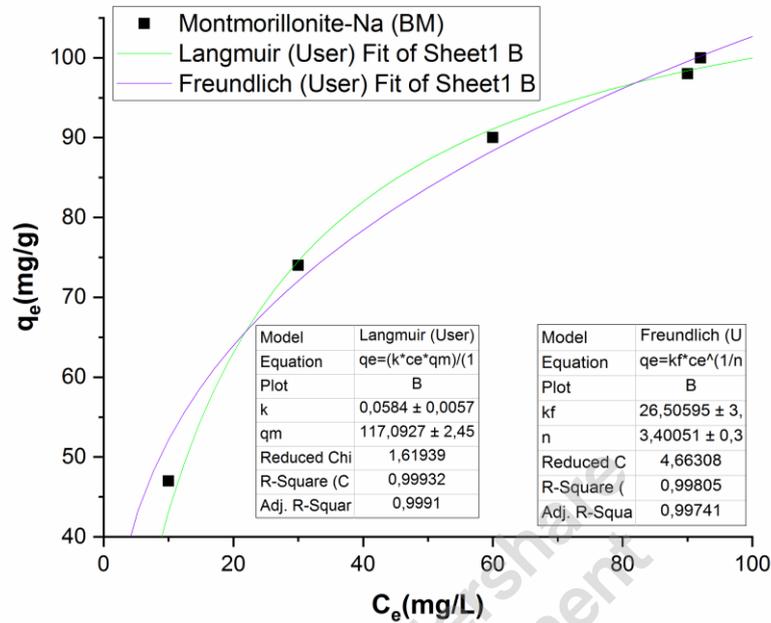


Figure IV.62: Modèle non linéaire de Langmuir et Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par la Na-montmorillonite.

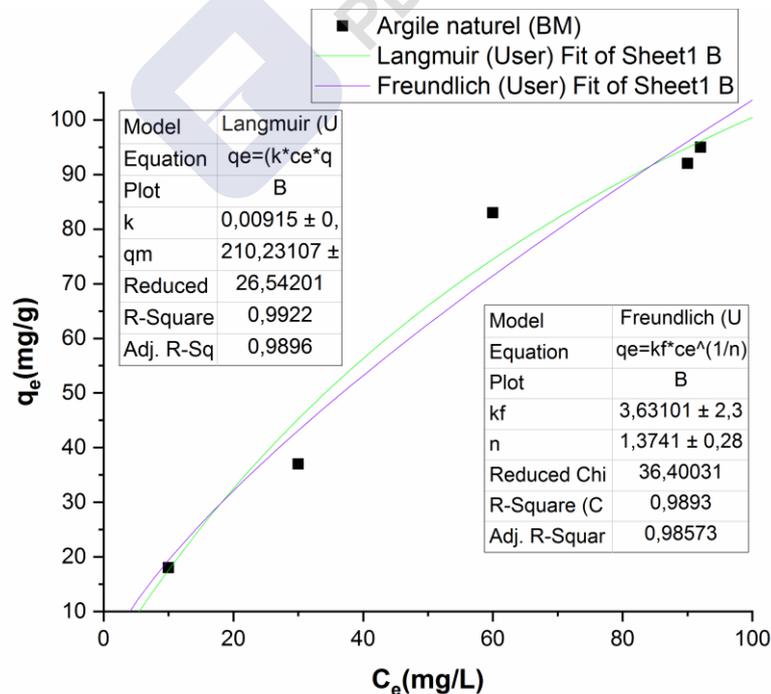


Figure IV.63. Modèle non linéaire de et Langmuir et Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile naturelle.

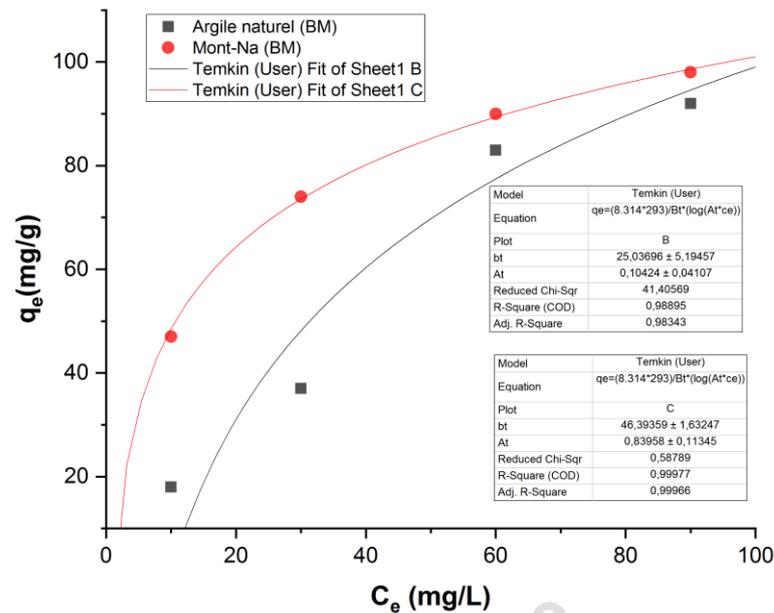


Figure IV.64. Modèle de Temkin pour l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

IV.19.2. Étude cinétique du bleu de méthylène

Plusieurs modèles ont été appliqués pour décrire le mécanisme de la **cinétique d'adsorption du bleu de méthylène**: le pseudo-premier-ordre et le pseudo-second-ordre et celle de Elovich dans cette partie de calcul ont utilisé l'équation non linéaire pour calculer les capacités d'adsorption à l'équilibre et les coefficients de corrélation de la pseudo-second-ordre, Elovich qui sont représentés sur (**Figures IV.65 a 68**), montrent que ces modèles peuvent décrire le comportement de la cinétique d'adsorption du Bleu de Méthylène sur l'argile. En effet, on remarque que les coefficients de corrélation R^2 sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement (**Tableau IV.3**). La faible valeur de RMSE et de X^2 et ARE ainsi que la valeur élevée de R^2 par rapport au modèle confirment un meilleur ajustement de la courbe. **Pseudo-second order** décrit bien le mécanisme de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile naturelle et Na-montmorillonite appliqué au modèle non linéaire (**Tableaux 10-11**);

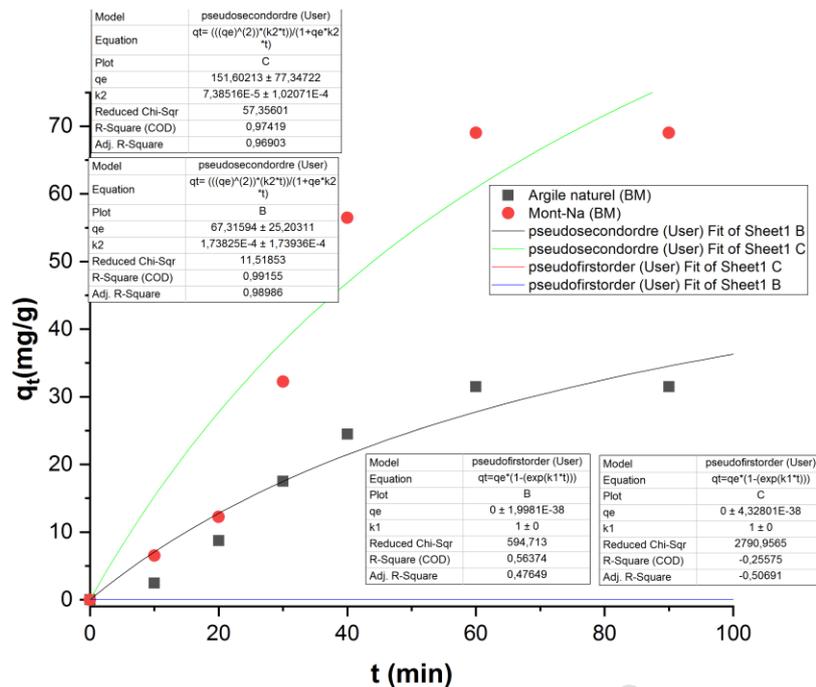


Figure IV-65 Représentation du modèle non linéaire de la cinétique pseudo-second ordre de l'adsorption du Bleu de Méthylène par l'argile naturelle et Na-montmorillonite

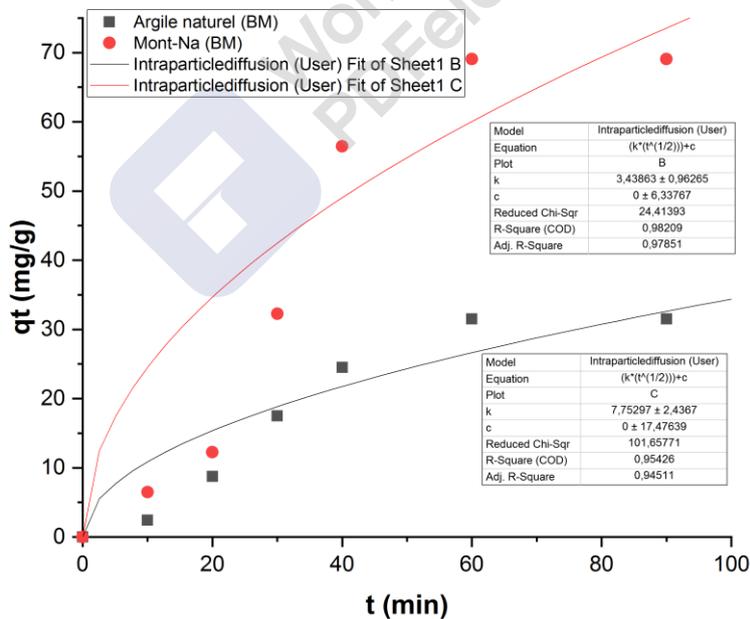


Figure IV-66 Représentation du modèle non linéaire de la cinétique Modèle de diffusion intra-particulaire de l'adsorption d'ion (BM) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite

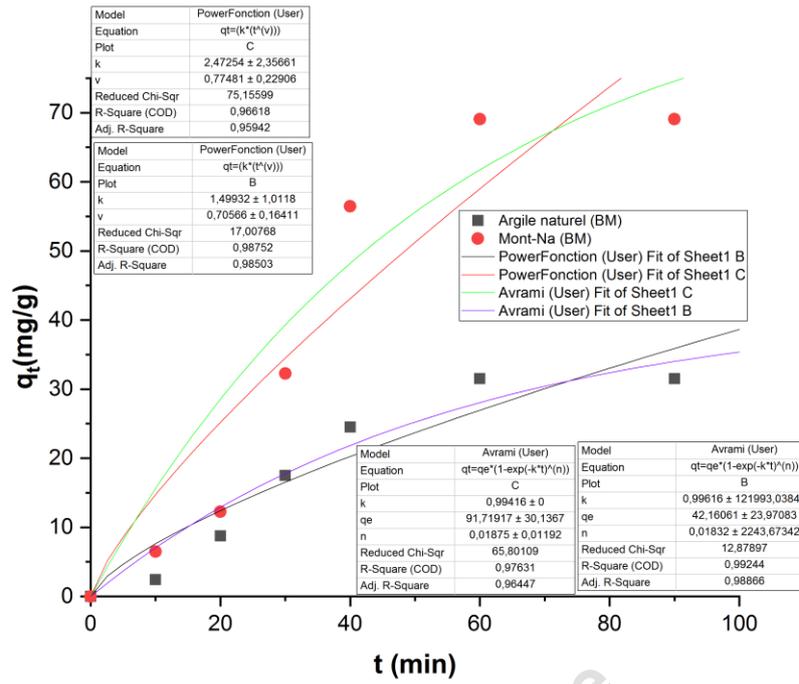


Figure IV-67 Représentation du modèle non linéaire de la cinétique **Modèle de Power Function** et d'Avrami de l'adsorption d'ion (BM) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

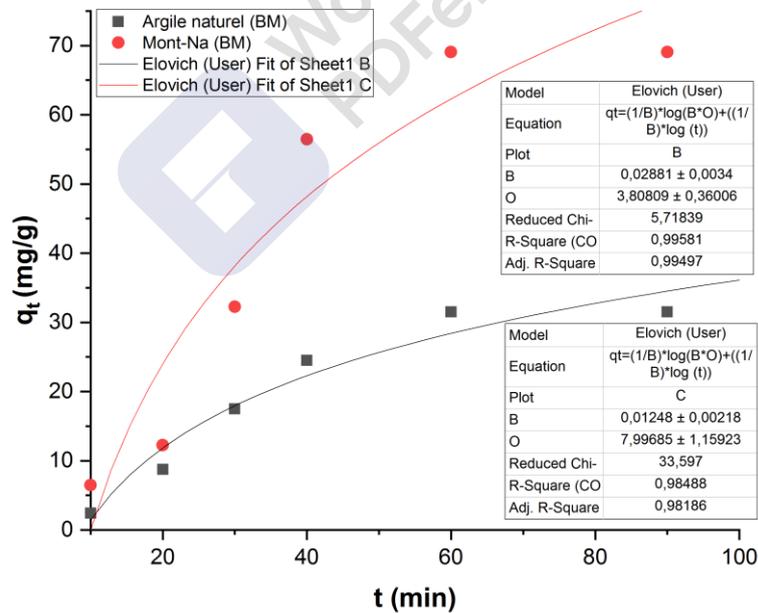


Figure IV-68 Représentation du modèle non linéaire de la cinétique **Modèle d'Elovich** de l'adsorption d'ion (BM) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite

IV.19.3. Etude de l'isotherme d'adsorption du ion Co(II) sur l'argile naturelle et Na montmorillonite appliqué au modèle non linéaire.

Plusieurs modèles ont été appliqués pour décrire le mécanisme de la **d'isothermes d'adsorption du ion Co(II)**: le Modèle de Langmuir et Freundlich, **Temkin** dans cette partie de calcul ont a utilisé l'équation non linéaires pour calculé, les capacités d'adsorption à l'équilibre et les coefficients de corrélation et différentes paramètres de l'isothermes d'adsorption qui sont représenté (**Figures IV.69-70,71**), montrent que ces modèles peut décrire le comportement de l'isothermes d'adsorption **du ion Co(II)** sur l'argile. En effet, on remarque que les coefficients de corrélation R^2 sont très proches sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement (**Tableau IV.3**). La faible valeur de **RMSE** et de **X²** et **ARE** ainsi que la valeur élevée de R^2 par rapport au modèle confirment un meilleur ajustement de la courbe; **Freundlich** décrire bien le mécanisme de **l'isotherme d'adsorption du ion Co(II) sur l'argile naturelle** et **Langmuir** décrire bien le mécanisme de **l'isotherme d'adsorption du ion Co(II) sur Na montmorillonite appliqué au modèle non linéaire** (**Tableaux 16-17**).

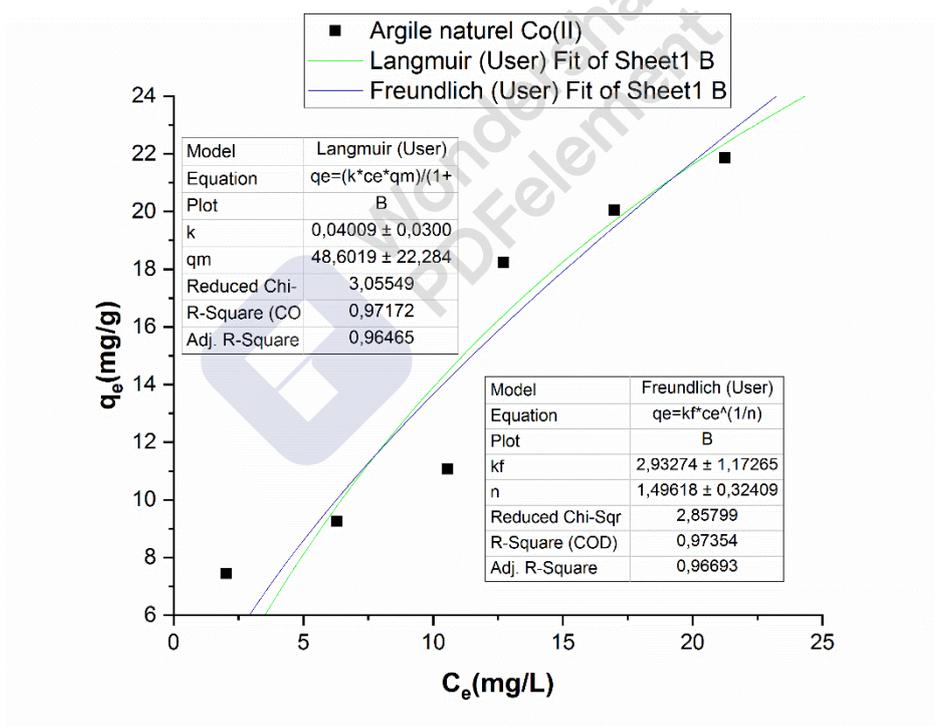


Figure IV.69. Modèle non linéaire de et Langmuir et Freundlich pour l'isotherme d'adsorption de l'ion Co(II) par l'argile naturelle.

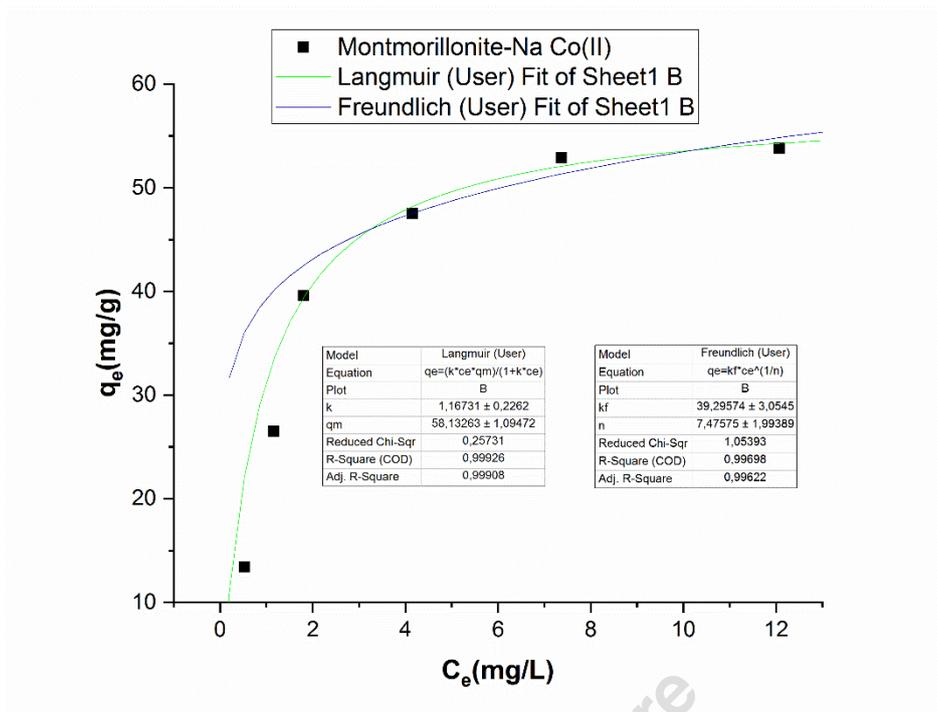


Figure IV.70: Modèle non linéaire de Langmuir et Freundlich pour l'isotherme d'adsorption l'ion Co(II) par la Na-montmorillonite.

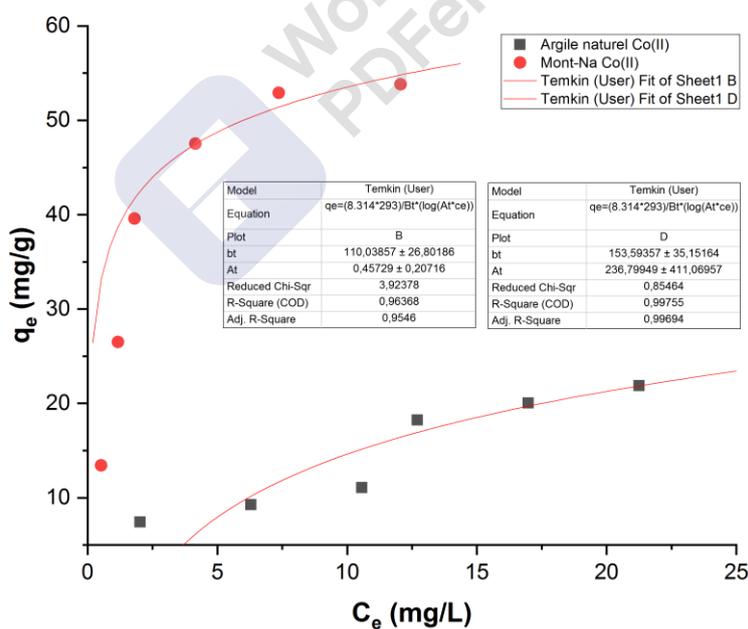


Figure IV.71. Modèle non linéaire de Temkin pour l'isotherme d'adsorption d'ion Co(II) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

IV.19.4. Étude cinétique d'ion Co(II)

Plusieurs modèles ont été appliqués pour décrire le mécanisme de la **cinétique d'adsorption d'ion Co(II)**: le pseudo-premier-ordre et le pseudo-second-ordre et celle de Elovich dans cette partie de calcul ont utilisé l'équation non linéaire pour calculer, les capacités d'adsorption à l'équilibre et les coefficients de corrélation de le pseudo-second-first ordre, Elovich qui sont représenté sur (**Figures IV.72 a 75**), montrent que ces modèles peuvent décrire le comportement de la cinétique d'adsorption d'ion Co(II) sur l'argile. En effet, on remarque que les coefficients de corrélation R^2 sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement (**Tableau IV.3**). La faible valeur de **RMSE** et de **X²** et **ARE** ainsi que la valeur élevée de R^2 par rapport au modèle confirment un meilleur ajustement de la courbe. **Pseudo-second order** décrit bien le mécanisme de la cinétique d'adsorption d'ion Co(II) l'argile naturelle et Na montmorillonite appliqué au modèle non linéaire (**Tableaux 14-15**);

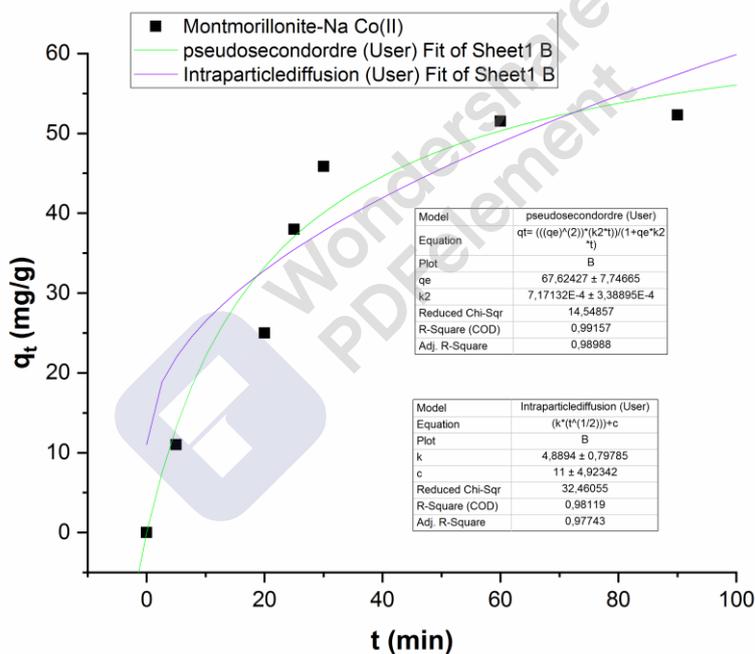


Figure IV-72 Représentation du modèle non linéaire de la cinétique pseudo-second-ordre et intra particule diffusion de l'adsorption d'ion Co(II) par Na-montmorillonite

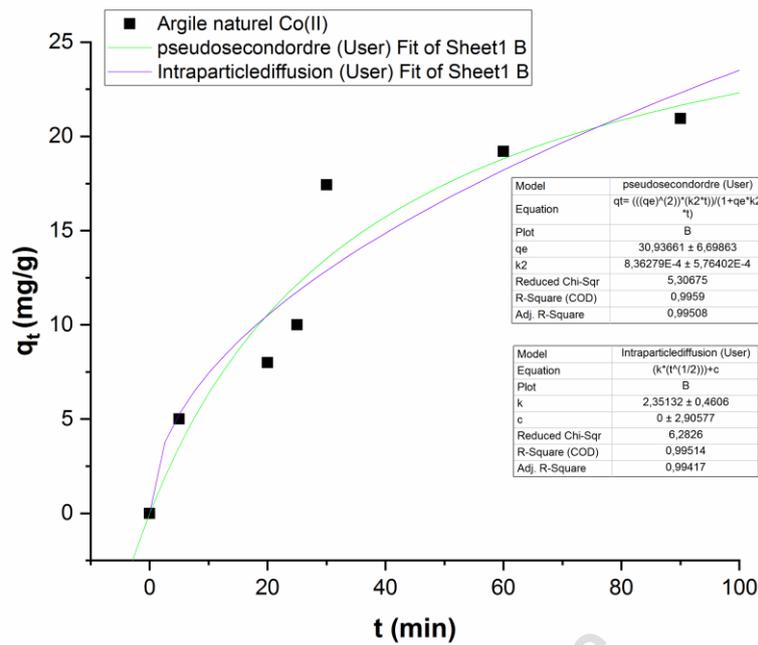


Figure IV-73 Représentation du modèle non linéaire de la cinétique pseudo-second-ordre et intra particule diffusion de l'adsorption d'ion Co(II) par **Argile naturel**.

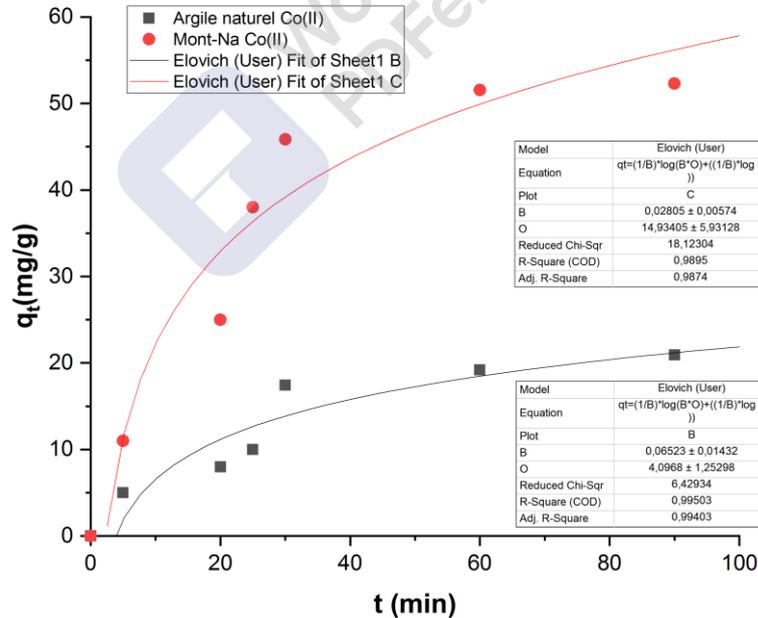


Figure IV-74 Représentation du modèle non linéaire de la cinétique Elovich de l'adsorption d'ion Co(II) par **Argile naturel et Na montmorillonite**.

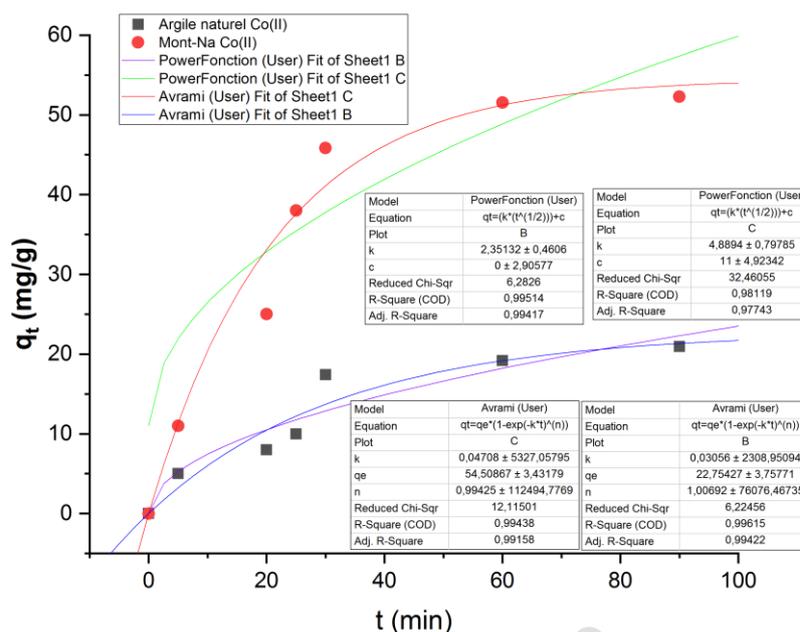


Figure IV-75 Représentation du modèle non linéaire de la cinétique de Power Function et Avrami de l'adsorption d'ion Co(II) par Na-montmorillonite

IV.19.5. Etude de l'isotherme d'adsorption du ion Ni (II) sur l'argile naturelle et Na montmorillonite appliqué au modèle non linéaire.

Plusieurs modèles ont été appliqués pour décrire le mécanisme de la d'isothermes d'adsorption du ion Ni(II): le Modèle de Langmuir et Freundlich, Temkin dans cette partie de calcul ont a utilisé l'équation non linéaires pour calculé, les capacités d'adsorption à l'équilibre et les coefficients de corrélation et différentes paramètres de l'isothermes d'adsorption qui sont représenté (Figures IV.76-77), montrent que ces modèles peut décrire le comportement de l'isothermes d'adsorption Ni(II) sur l'argile. En effet, on remarque que les coefficients de corrélation R^2 sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement (Tableau IV.3). La faible valeur de RMSE et de X^2 et ARE ainsi que la valeur élevée de R^2 par rapport au modèle confirment un meilleur ajustement de la courbe; Freundlich décrire bien le mécanisme de l'isotherme d'adsorption du ion Ni(II) sur l'argile naturelle et sur Na montmorillonite appliqué au modèle non linéaire (Tableaux 20-21).

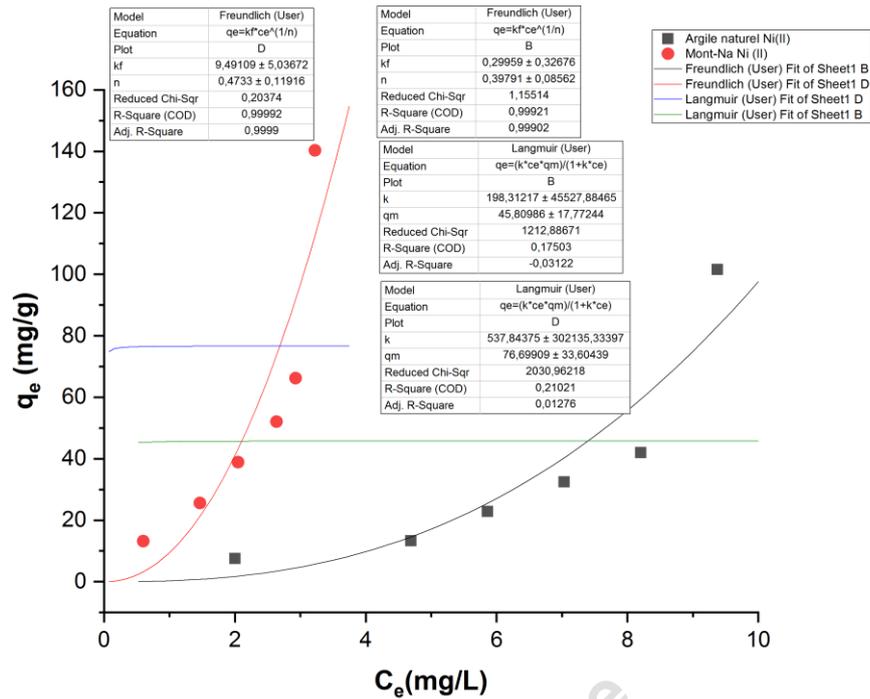


Figure IV.76. Modèle non linéaire de Freundlich et Langmuir pour l'isotherme d'adsorption de l'ion Ni (II) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

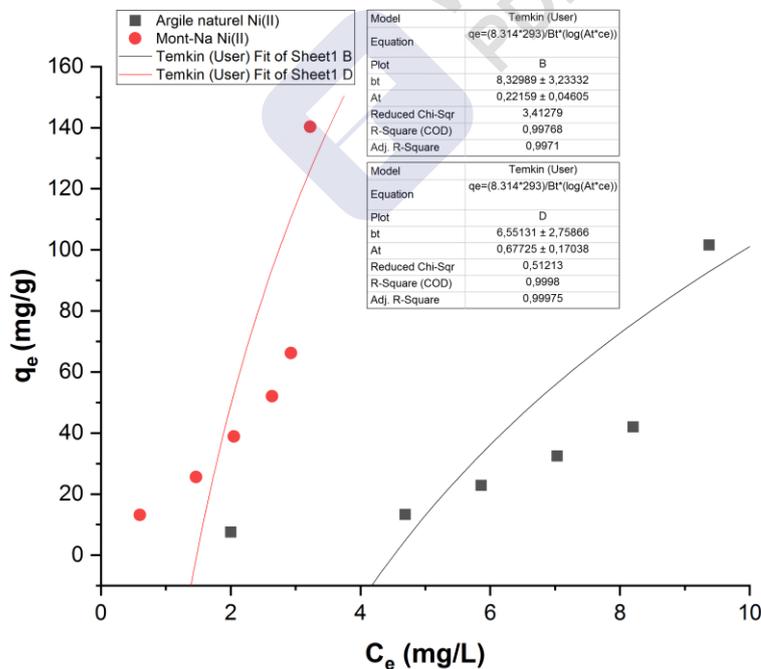


Figure IV.77. Modèle non linéaire de Temkin pour l'isotherme d'adsorption d'ion Ni (II) par l'argile naturelle et Na-montmorillonite.

V.19.6. Étude cinétique d'ion Ni(II)

Plusieurs modèles ont été appliqués pour décrire le mécanisme de la **cinétique d'adsorption d'ion Ni(II)** : le pseudo-premier-ordre et le pseudo-second-ordre et celle de Elovich dans cette partie de calcul ont utilisé l'équation non linéaire pour calculer les capacités d'adsorption à l'équilibre et les coefficients de corrélation de le pseudo-second-first ordre, Elovich qui sont représentés sur (Figures IV.78 a 81), montrent que ces modèles peuvent décrire le comportement de la cinétique d'adsorption d'ion Ni(II) sur l'argile. En effet, on remarque que les coefficients de corrélation R^2 sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement (Tableau IV.3). La faible valeur de RMSE et de X^2 et ARE ainsi que la valeur élevée de R^2 par rapport au modèle confirment un meilleur ajustement de la courbe. **Pseudo-second order** décrit bien le mécanisme de la cinétique d'adsorption du d'ion Ni(II) sur l'argile naturelle et Na montmorillonite appliqué au modèle non linéaire (Tableaux 14-15);

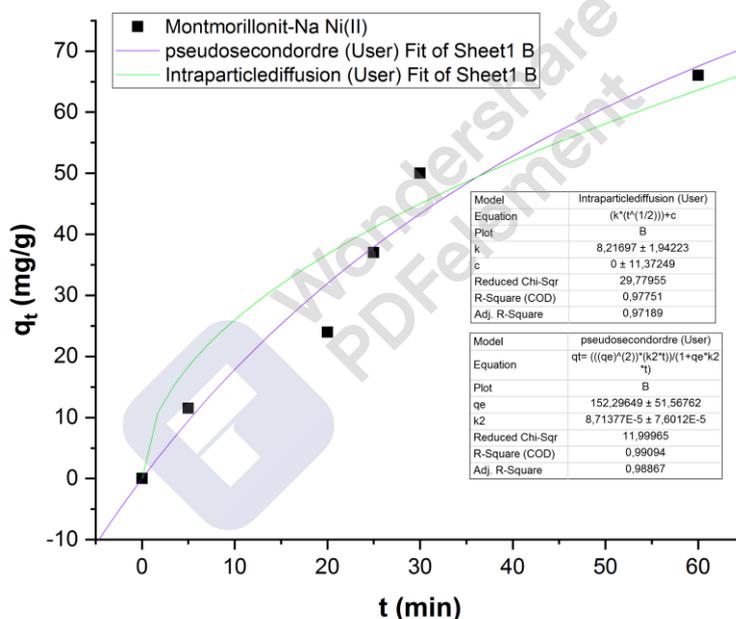


Figure IV-78 Représentation du modèle non linéaire de la cinétique de pseudo second ordre et intraparticule diffusion de l'adsorption d'ion Ni(II) par Na-montmorillon

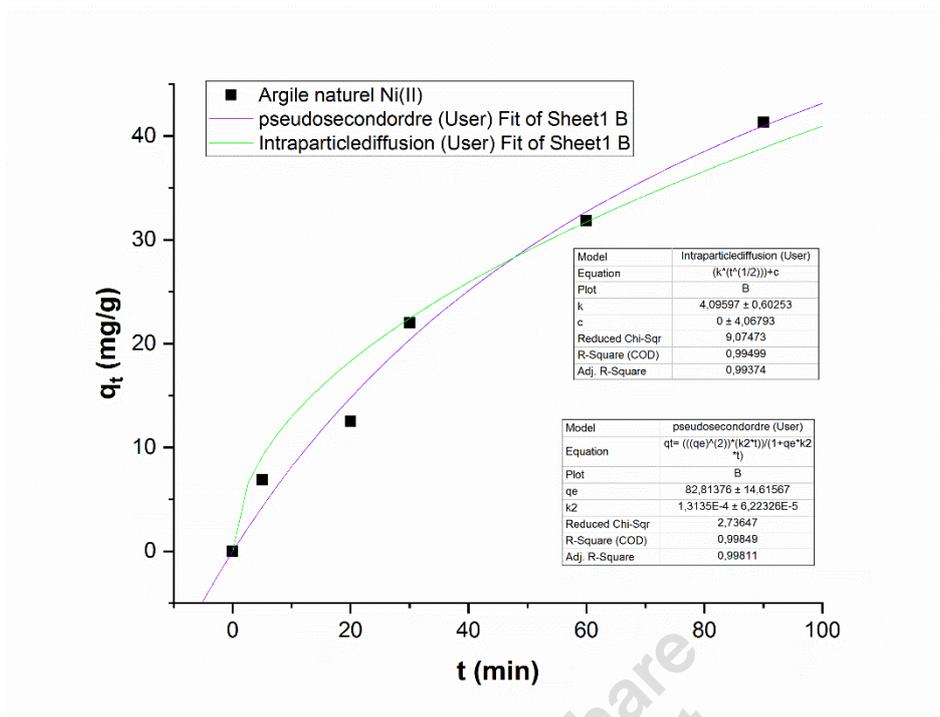


Figure IV-79 Représentation du modèle non linéaire de la cinétique de pseudo second ordre et intraparticule diffusion de l'adsorption d'ion Ni(II) par Argile naturelle.

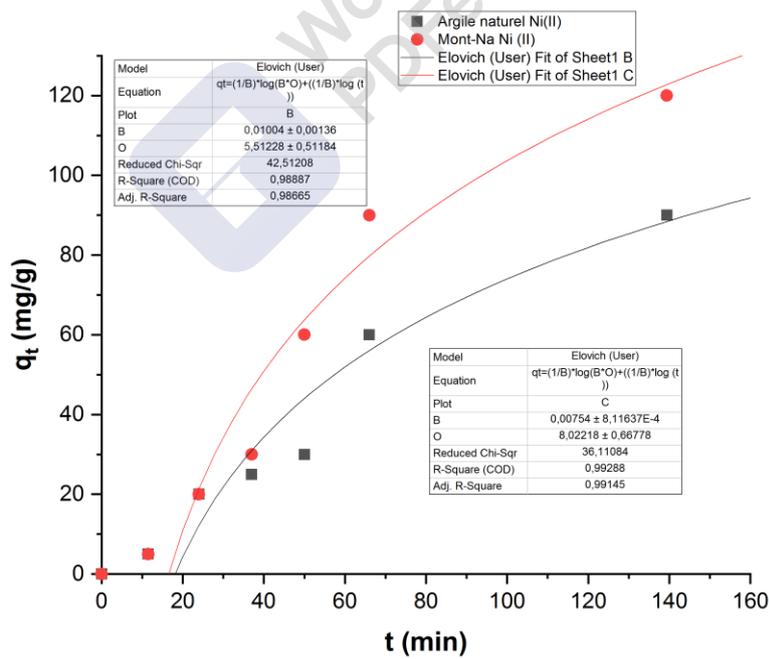


Figure IV-80 Représentation du modèle non linéaire de la cinétique Elovich de l'adsorption d'ion Ni(II) par Argile naturelle et Na-montmorillonite.

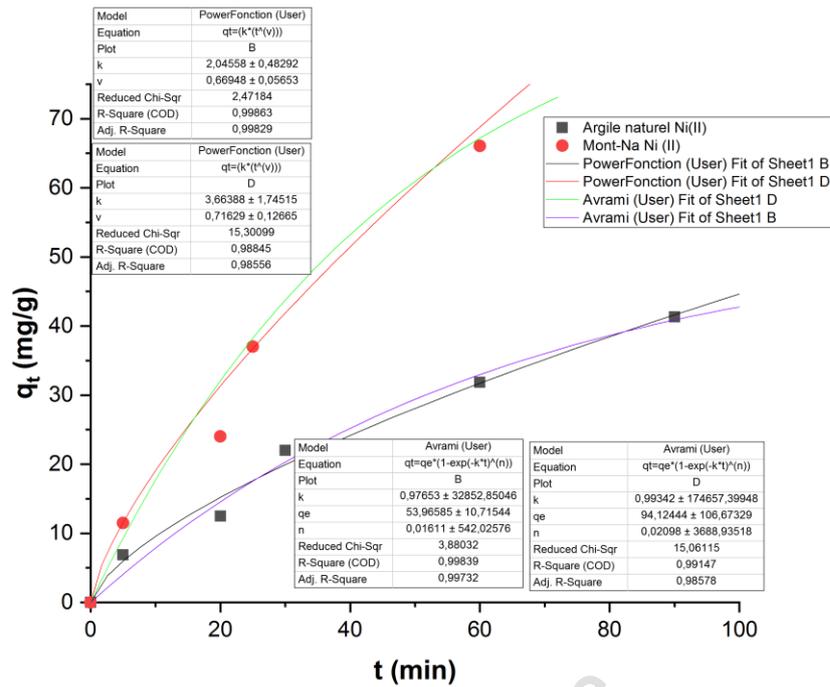


Figure IV-81 Représentation du modèle non linéaire de la cinétique Power fonction et Avrami de l'adsorption d'ion Ni(II) par Argile naturelle et Na-montmorillonite

IV.20. Fonctions d'erreur statistique :

Une régression non linéaire a été utilisée dans ce travail pour évaluer l'applicabilité du modèle. Les équations statistiques ont été utilisées pour évaluer l'adéquation de l'équation aux données expérimentales.

Les équations ou fonctions statistiques utilisées dans cette étude étaient les suivantes

$$\text{Chicarré } (X^2) = \sum_{i=1}^n \frac{(x_{exp} - x_{model})_i^2}{x_{exp}} \quad \text{Eq. (IV. 5)}$$

Coefficient de détermination (R^2)

$$(R^2) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_{exp} - \bar{x}_{exp})_i^2 - \sum_{i=1}^n (x_{exp} - x_{model})_i^2}{\sum_{i=1}^n (x_{exp} - \bar{x}_{exp})_i^2} \quad \text{Eq. (IV. 6)}$$

Erreur quadratique moyenne résiduelle (RMSE)

$$(\text{RMSE}) = \sqrt{\frac{1}{m-2} \sum_{i=1}^n (x_{exp} - x_{model})_i^2} \quad \text{Eq. (IV. 7)}$$

Erreur Relative Moyenne (ARE)

$$(ARE) = \frac{100}{m} \sum_{i=1}^n \left| \frac{(x_{exp} - x_{model})}{x_{exp}} \right| i \quad \text{Eq. (IV. 8)}$$

Le nombre d'observations des données expérimentales est de m . X_{model} est la valeur calculée à partir du modèle, X_{exp} est la valeur obtenue à partir des données expérimentales et \bar{X}_{exp} est la valeur moyenne des données expérimentales. La faible valeur de **RMSE** et de X^2 et **ARE** ainsi que la valeur élevée de R^2 par rapport au modèle confirment un meilleur ajustement de la courbe.

IV.20.1 Calcule statistique des valeurs de (BM):

Tableau IV.10 Valeurs des paramètres du modèle cinétique générées par l'adsorption (BM) sur l'Argile naturel.

Paramètres	Pseudo-second order	Elovich	Power fonction	Avrami
R^2	0,92443185	0,91904559	0,96626766	0,96558501
X^2	5,46409508	13,1699058	5,06781655	5,13875565
ARE	0,79772404	6,43616858	2,40123449	2,39548322
RMSE	11,1189609	23,8761916	5,72316763	5,66390606

Tableau IV.11 Valeurs des paramètres du modèle cinétique générées par l'adsorption (BM) sur la Na-montmorillonite.

Paramètres	Pseudo-second order	Elovich	Power fonction	Avrami
R^2	0,88210329	0,8891707	0,94748469	0,94130104
X^2	18,2659237	38,9806984	18,9346242	18,5532594
ARE	0,79772404	17,1422789	11,461949	7,06945592
RMSE	14,8804335	27,5423235	11,4572733	8,60062808

Tableau IV.12 Valeurs des paramètres des modèles isothermes d'équilibre pour l'adsorption du (BM) sur la Na-montmorillonite.

Paramètres	Langmuir	Freundlich	Temkin
R^2	0,99930427	0,999586232	0,99983106
X^2	0,35827375	0,613197891	0,05742891
RMSE	2,85499136	1,650202687	1,27066025
ARE	1,63895447	1,418189905	0,57477134

Tableau IV.13 Valeurs des paramètres des modèles isothermes d'équilibre pour l'adsorption du (BM) sur l'Argile naturel.

Paramètres	Langmuir	Freundlich	Temkin
R^2	0,51271226	0,995066393	0,95533708
X^2	5422,93592	6,558870863	309,631917
RMSE	2047,33957	5,215233281	18,1072826
ARE	95,8822817	16,74596117	335,851811

IV.20.2. Calcule statistique des valeurs Co (II):

Tableau IV.14 Valeurs des paramètres du modèle cinétique générées par l'adsorption l'ion Co(II) sur l'Argile naturel.

Paramètres	Pseudo-second order	Elovich	Power fonction	Avrami
R^2	0,9246511	0,7047157	0,97164606	0,70099535
X^2	2,75311621	23,0929795	2,62139975	21,9588514
ARE	0,79772404	8,76164792	2,56664359	5,84716911
RMSE	3,84979286	11,6102741	1,52561874	10,0483911

Tableau IV.15 Valeurs des paramètres du modèle cinétique générées par l'adsorption l'ion Co(II) sur la Na-montmorillonite.

Paramètres	Pseudo-second order	Elovich	Power fonction	Avrami
R^2	0,95242287	0,81883359	0,97139918	0,84156513
X^2	3,4512936	45,3254007	8,45943854	36,0248974
ARE	0,79772404	18,4752818	6,9636026	10,8570964
MPSD	15,1129958	50,1630195	25,5097627	47,3755346

Tableau IV.16 Valeurs des paramètres des modèles isothermes d'équilibre pour l'adsorption du l'ion Co(II) sur la Na-montmorillonite.

Paramètres	Langmuir	Freundlich	Temkin
R^2	0,9833191	0,947124942	0,93218865
X^2	4,90778935	19,18343003	15,8098684
RMSE	5,02111337	11,95242998	16,5578121
ARE	8,64854959	14,21658257	15,8154088

Tableau IV.17 Valeurs des paramètres des modèles isothermes d'équilibre pour l'adsorption du l'ion Co(II) sur l'Argile naturel.

Paramètres	Langmuir	Freundlich	Temkin
R^2	0,97243755	0,987351606	0,92226165
X^2	5,01431729	2,694970906	87,7243042
RMSE	2,44744348	2,169125195	4,64938638
ARE	12,3503077	6,076142552	185,16377

IV.20.3. Calcule statistique des valeurs Ni(II) :

Tableau IV.18 Valeurs des paramètres du modèle non linéaire cinétique générées par l'adsorption l'ion Ni(II) sur l'Argile naturel.

Paramètres	Pseudo-second order	Elovich	Power fonction	Avrami
R²	0,99047066	0,76241588	0,71830652	0,99319188
X²	2,12945875	55,5474789	113,786741	2,42430852
ARE	0,79772404	24,9207926	22,6426259	1,22797985
RMSE	7,45539176	34,3202559	73,9874111	4,68205988

Tableau IV.19 Valeurs des paramètres du modèle non linéaire cinétique générées par l'adsorption l'ion Ni(II) sur la Na-montmorillonite.

Paramètres	Pseudo-second order	Elovich	Power fonction	Avrami
R²	0,97184694	0,89742446	0,81058375	0,98230071
X²	3,47744575	23,1971332	32,5228729	3,49911737
ARE	0,79772404	16,2953258	17,0296426	3,18965925
RMSE	1,01585836	20,4932763	29,2415295	0,58705502

Tableau IV.20 Valeurs des paramètres des modèles non linéaire isothermes d'équilibre pour l'adsorption du l'ion Ni(II) sur la Na-montmorillonite.

Paramètres	Langmuir	Freundlich	Temkin
R²	0,5229296	0,948025749	0,65890726
X²	2582,21748	52,59365711	701,535171
ARE	524,695888	20,20230348	86,5493858
RMSE	76,7324711	40,97488964	388,523213

Tableau IV.21 Valeurs des paramètres des modèles non linéaire isothermes d'équilibre pour l'adsorption du l'ion Ni(II) sur l'Argile naturelle.

Paramètres	Langmuir	Freundlich	Temkin
R²	0,54023536	0,956207474	0,66230114
X²	768,59834	31,03831563	74,7454823
ARE	179,379477	12,27845995	59,6127382
RMSE	62,8936017	43,43581973	6,77188493

On remarque et d'après les tableau (10 à 21) que l'Etude de l'isotherme et la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène et l'ions de Co(II), Ni(II) sur l'argile naturelle et Na-montmorillonite appliqué au modèle non linéaire montre que ce modèle est plus pratique que le modèle linéaire avec des résultats significatifs et prises on appliquant les **Fonctions d'erreur statistique**.

Tableau IV-22 Quantités d'absorption à l'équilibre du Modèle non linéaire et linéaire ions de Ni (II) et Co (II) et celle de colorant de (BM) adsorbée par Argile naturel et Na-montmorillonite.

Adsorbent	Adsorbat	quantité d'absorption (mg/g) Modèle non linéaire	quantité d'absorption (mg/g) Modèle linéaire
Mont-Na	Co(II)	67,62	63,69
	Ni(II)	152,29	92,59
	BM	151,60	188,67

Tableau IV-23 quantité d'absorption ions de Ni (II) et Co (II) et celle de colorant de (BM) adsorbée par différents adsorbants.

Adsorbent	Adsorbat	q_{ecal} (mg/g)	Reference
hydroxydes doubles lamellaires Mg/Al modifiés par D2EHPA	Co(II)	61,728	[28]
	Ni(II)	70,423	
Argile de Saf-Saf	Co(II)	26,6	[29]
	Ni(II)	29,93	
OXALATE-MODIFIED AC	Co(II)	7.76	[30]
	Ni(II)	8.65	
Mont-Na	Co(II)	67,62	Ce travail
	Ni(II)	152,29	
	BM	151,60	
S muticum treated with CaCl	BM	98.0	[31]
perlite samples de PMPTMS	BM	5.3019	[32]

Tableau IV-24 capacité maximum d'absorption ions de Ni (II) et Co (II) et celle de colorant de (BM) adsorbée par différents adsorbants.

Adsorbent	Adsorbat	Capacité maximum d'absorption (mg/g)	Reference
argile Marneuse	Co(II)	27,47	[29]
	Ni(II)	28,09	
Oxalate modified activated carbon	Co(II)	50.76	[33]
	Ni(II)	52.63	
Black carrot residues	Co(II)	15.95	[34]
	Ni(II)	5.75	
Coir pith	Co(II)	12.82	[35]
	Ni(II)	15.95	
Mont-Na	Co(II)	81,3008	Ce travail
	Ni(II)	175,438	

	BM	142,857	
Zeolite	BM	53.1	[36]
Activated carbon	BM	373.9	[36]
Moss	BM	185	[37]

IV.20.4. Résultats et discussion de la validation des modèles non linéaire :

Ces résultats de ce travail constituent une validation des modèles non linéaire avec les **Surfaces de réponse maximales Prédite** trouvés pour l'adsorption des ions de Ni (II) et Co (II) et celui de colorant de (BM) sur l'argile voire le **tableau IV-29**.

Les résultats du modèle non linéaire de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption des ions de Ni (II) et Co (II) et celui de colorant de (BM) sur l'argile sont représentés sur la figures (79-78, 73-72,66) :

D'après les figures (79-78, 73-72,66) de l'adsorption colorant de (BM) sur le **l'argile naturelle et Na- montmorillonite** pour le modèle linéaire $R^2=0,8$ et $0,86$ et $K_{int} = 9,34$ et $4,28$ respectivement. L'adsorption de BM sur le **l'argile naturelle et Na- montmorillonite** pour le modèle non linéaire $R^2=0,98$ et $0,95$ et $K_{int} = 3,43$ et $7,75$ respectivement.

L'adsorption de d'ions Ni(II) et Co (II) sur le **l'argile naturelle et Na- montmorillonite** modèle non linéaire $R^2=0,99$ et $0,99$ et $K_{int} = 4,09$ et $8,21$ et de $R^2=0,99$ et $0,99$ et $K_{int} = 2,35$ et $4,88$ respectivement.

Les valeurs de la constante de la vitesse k_{int} indiquent que la diffusion des ions de Ni(II) donné par le modèle non linéaire est deux fois plus rapide que celle de l'ion de Co (II). Est la constante de la vitesse k_{int} indiquent que la diffusion de le cas du modèle non linéaire et deux fois rapide de celle du modèle linéaire **Figure IV.44-55**. Pour les autres modèle non linéaire sont représenté dans **l'Annexe 5** d'après ces Figures suggèrent l'inapplicabilité de ces modèles.

Le modèle non linéaire de Temkin pour l'adsorption des ions de Ni (II) et Co (II) et celui de colorant de (BM) **sur l'argile naturelle et Na- montmorillonite** au les valeurs b_T est d'après les figures (IV-64 ,71-77) sont inférieures $40K J mol^{-1}$ révélé la nature endothermique du système.

Les valeurs des constantes cinétiques d'Elovich, α et β , sont présentées dans le Figures (IV-10-11 et 14-15 et 18-19). On peut déduire que les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) étaient inférieures à celles du modèle de pseudo-second ordre pour ions de Ni (II) et Co (II) et

celui de colorant de (BM) **sur l'argile naturelle et Na- montmorillonite**, ce qui prouve l'inapplicabilité de ce modèle à ce système d'adsorption même résultats trouvé par S. Vilvanathan et al [38].

Les Valeur de corrélation de modèle d'Avrami et Power Function montre l'ajustement aux données d'équilibre le plus élevé pour des ions de Ni (II) et Co (II) et celui de colorant de (BM) **sur l'argile naturelle et Na- montmorillonite** au les valeurs (**Tableaux IV.67-75,81**) suggèrent l'inapplicabilité de ces modèles parce que Les faibles valeurs de **RMSE** et de **X²** et **ARE** par rapport au modèle ne confirment pas un meilleur ajustement de la courbe.

IV.21. Désorption des ions Ni⁺² et Co⁺² et Celui du Colorant BM :

L'expérience de désorption des ions du Ni(II) et Co (II) et Celui du Colorant BM par l'argile utilisé a été réalisée à Après que les ions du Ni(II), Co (II) et bleu de méthylène ait été fixé sur l'argile, pour une durée de 40 minutes, nous avons remis en contact la même quantité de support avec de l'eau distillée et de l'eau acidulée (ajustée à un pH = 3). Des prélèvements ont été analysés par spectrophotomètre UV/visible à différents temps de réaction pour bleu de méthylène. Les concentrations d'ions Ni(II), Co (II) après la désorption ont été déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax – Tunisie du Laboratoire Eau Energie Environnement. Les résultats obtenus ont montré qu'aucune désorption significative ne s'est produite durant ce temps de contact 40 minutes. Les quantités du colorant et de métaux mesurés sont extrêmement faibles, confirmant ainsi, que le processus de rétention ne procède par une réaction d'échange et que le bleu de méthylène les concentrations d'ions Ni(II), Co (II) est fortement retenu sur l'argile, et de fait que le cout de l'argile ne pas significatif la régénération de ce matériau n'pas nécessaire.

IV.22. Conclusion

La partie du **Chapitre IV Modélisation du processus d'Adsorption/Désorption de Polluant Par l'argile** nous a permis d'une façon efficace d'étudier l'adsorption des ions Ni^{+2} et Co^{+2} par **l'argile naturelle et Na- montmorillonite**.

Lors de cette partie d'étude, nous avons utilisé la même argile prise à l'état naturel et Traitée.

Nous avons testé **l'argile naturelle et Na- montmorillonite** comme adsorbants des ions Ni^{+2} et Co^{+2} est nous avons montré que :

Les résultats expérimentaux de la présente étude indiquent que l'argile naturelle et la Na-montmorillonite en générale sont des bons adsorbants pour l'élimination des ions Ni^{+2} et Co^{+2} . Les résultats de l'isotherme d'adsorption ont été bien ajustés à l'aide de huit modèles mathématiques d'isothermes d'adsorption.

La capacité d'adsorption des ions Ni^{+2} et Co^{+2} plus élevée et de (62,5 - 100) (36,7647- 81,3008) mg/g pour l'argile naturelle et la Na-montmorillonite, montre que l'argile pourrait être utilisée comme adsorbant pour l'élimination des ions Ni^{+2} et Co^{+2} dans l'eau. Les valeurs négatives et positives des deux paramètres ΔG et ΔS du système argileux naturel et sur Na-Montmorillonite indiquent que la réaction est spontanée et la nature endothermique du système ; l'examen des valeurs d'entropie standard de l'adsorption est inférieure à 40 KJ. mol^{-1} montre qu'il ne s'agit pas d'une physisorption au l'adsorption physique est causée par les forces de Van Der Waals.

- L'équilibre est atteint au bout de 90 min pour des ions Ni^{+2} et Co^{+2} .
- On a déduit que la cinétique d'adsorption de ion Co^{+2} sur **l'argile naturelle et Na-montmorillonite** peut être décrite par une cinétique du pseudo-premier-ordre et les coefficients de corrélation R^2 sont très proches de 1 et les valeurs des capacités d'adsorption calculées ($Q_{e \text{ cal}}$) à partir du modèle du pseudo-second-ordre sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement ($Q_{e \text{ exp}}$).
- On déduit que la cinétique d'adsorption de **l'ion Ni^{+2} sur l'argile naturelle et Na-montmorillonite** peut être décrite par une cinétique du pseudo-premier-ordre pour **Na-montmorillonite**. Par contre, les capacités d'adsorption à l'équilibre et les coefficients de corrélation calculés pour le pseudo-second-ordre, montrent que ce modèle ne peut être décrire le comportement cinétique de l'adsorption de **l'ion Ni^{+2} sur l'argile naturelle et Na-montmorillonite**. En effet, on remarque que les coefficients de corrélation R^2 ne sont pas proches de unité et les valeurs des capacités d'adsorption

calculées ($Q_{e\text{ cal}}$) à partir du modèle du pseudo-second-ordre sont très loin des valeurs obtenues expérimentalement ($Q_{e\text{ exp}}$) (**Tableau IV.7**).

- L'étude thermodynamique montre que l'adsorption est endothermique en faveur avec une physisorption pour des ions Ni^{+2} et Co^{+2} .
- Les valeurs négatives et positives des deux paramètres ΔG et ΔS du système argileux naturel et sur Na-Montmorillonite indiquent que la réaction est spontanée et la nature du système et endothermique.
- Le modèle Temkin d'adsorption des ions Ni^{+2} et Co^{+2} sur **l'argile naturelle et Na-montmorillonite** est d'après les valeurs positives de B (**51,066- 55,007**) et (**14,101- 40,02**) les valeurs élevée de b_T (**48,51705- 45,041031 J mol⁻¹**) et (**175,7018- 61,90834 J mol⁻¹**) a révélé la liaison des ions Ni^{+2} et Co^{+2} sur l'argile naturelle et Na-montmorillonite ainsi que la nature endothermique du système qui soutenu les résultats thermodynamique.
- Modèle isotherme de Halsey soutenu l'adsorption normale et favorable indiquée par le modèle d'isotherme de Freundlich.
- Basé sur les valeurs de R^2 , et les données d'équilibre d'adsorption de ion Ni^{+2} sur **l'argile naturelle et Na- montmorillonite** qui ont été ajustées au modèle d'Elovich qui décrit bien les données d'équilibre très proche aux valeurs de modèle de Langmuir. En outre, son Q_{max} estimé égale **175,43859 mg·g⁻¹** (**Tableau IV.5**) mais les données d'équilibre ont été ajustées au modèle Jovanovic sont très inférieur à celui de Langmuir on indique que les modèles Langmuir et d'Elovich comme les meilleurs modèles (**Table IV. 5**).
- Basé sur les valeurs de R^2 , et les données d'équilibre d'adsorption de ion Co^{+2} sur **l'argile naturelle et Na- montmorillonite** qui ont été ajustées au modèles d'Elovich et Jovanovic sont très inférieur à celui de Langmuir En outre, indique que le modèle Langmuir comme le meilleur modèle (**Table IV. 6**), son Q_{max} estimé égale **81,3008 mg·g⁻¹** (**Tableau IV.6**).
- Basé sur les valeurs de R^2 , K_{int} et les données cinétique d'adsorption de ion Co^{+2} et Ni^{+2} sur **l'argile naturelle et Na- montmorillonite** qui ont été ajustées au modèles **de diffusion intra-particulaire en voie bien que** la droite passe par l'origine dans ce cas la diffusion est intra particulaire est la seule étape déterminante du taux.
- Etude de l'isotherme et la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène et l'ions de Co(II), Ni(II) sur l'argile naturelle et Na montmorillonite appliqué au modèle non linéaire montre que ce modèle est plus pratique que le modèle linéaire avec des résultats significatifs et prisses on appliquant les **Fonctions d'erreur statistique**.

VI-23. Plan d'expériences :

Le plan d'expérience est utilisé pour l'étude de l'adsorption de colorant de (BM) et des ions Ni(II) et Co(II) par l'argile.

Pour la méthodologie surface de réponses (MSR) plusieurs étapes sont impliquées dans l'application des plans composite centré (PCC) en tant qu'outil d'optimisation [39] : Comme mentionné précédemment, une bonne sélection de modèles de conception et d'optimisation permet d'étudier simultanément les influences de variables importantes lors des tests empiriques [29]. La méthodologie de surface de réponse (RSM) est une méthode statistique qui utilise des données quantitatives provenant d'expériences appropriées pour déterminer les équations du modèle de régression et les conditions de fonctionnement [39-41].

VI-23.1 Effets des facteurs sur la réponse:

Les facteurs étudiés et leurs domaines sont présentés dans le **tableau IV.25**. Les niveaux haut et bas de chaque facteur sont basés sur les littératures [42-43].

Tableau IV.25. Les facteurs indépendants et leurs niveaux codés et réel pour le PCC.

Facteur			température	temps	Concentration
Symbole			A	B	C
code			X ₁	X ₂	X ₃
Unité			°C	min	mg/L
Niveau de facteur	bas	-1	5	10	10
	Centre	0	45	195	40
	haut	+1	90	400	90

VI-23.2. Plan d'expérimentation et la réalisation des expériences

Afin d'étudier l'effet des facteurs étudiés sur la capacité d'adsorption de colorant de (BM) et les ions Ni(II) et Co(II), des expériences ont été réalisées pour différentes combinaisons de facteurs en utilisant des expériences statistiquement construite.

Le plan d'expérimentation et les résultats expérimentaux obtenus de la capacité d'adsorption de colorant de (BM) des ions de Ni(II) et Co(II) par l'argile sont présentés dans le tableau V.1.

Tableau VI.26. Matrice de la conception expérimentale et résultats de la capacité d'adsorption de BM et les ions Ni(II) et Co(II) par l'argile.

	Factures			Réponses		
N° essais	A:t	B:C	C:PH	BM	Ni(II)	Co(II)
unités	min	mg/L		mg/g	mg/g	mg/g
1	70	5	12	98,039	140,331	61,1859
2	10	90	3	95	120	50
3	40	47,5	15,0681	90,009	110,654	45
4	40	118,976	7,5	89,6	100	40,66
5	40	47,5	7,5	84	66,21	21,8697
6	10	5	12	80,87	52,089	20,0534
7	10	90	12	74,0192	50	19,6
8	-10,4538	47,5	7,5	70	45,65	18,2372
9	40	47,5	7,5	67,89	40	15,7
10	70	5	3	63	38,847	11,0791
11	90,4538	47,5	7,5	50	25,605	9,26282
12	70	90	12	46,9925	30,76	7,44658

Les expériences de plan composite centré sont conçues et déterminées par le logiciel Design-Expert 12. Dans cette étude, des modèles linéaires, quadratiques et cubiques ont été ajustés aux données expérimentales afin d'obtenir des modèles de régression efficaces. Le PCC développe des modèles de régression pour évaluer chaque réponse en fonction des variables du processus [44]. Pour déterminer la meilleure capacité d'adsorption représentative des ions Ni(II) et Co(II) et BM, les données expérimentales PCC obtenues ont été analysées par des statistiques récapitulatives des modèles et les résultats obtenues sont présentés dans les tableaux IV.26 et IV.27.

VI-23.3. Analyse des statistiques :**VI-23.3.1. Analyse de variance (ANOVA) :**

Pour chaque cas, le tableau de l'analyse statistique comprend les sources du modèle, l'erreur standard, les valeurs du *test-t* et le niveau de confiance des facteurs. D'après le logiciel Design-Expert 12, utilisé dans ce travail on dit qu'un facteur est significatif lorsque leur probabilité (valeur P) est inférieure à 0,05. Sur la base des résultats du **Tableau VI.24**, le modèle proposé est très significatif (valeur $P < 0,0001$). [45] alors le modèle est significatif à un intervalle de confiance de 95 % [45].

Les effets de la concentration initiale de Ni(II), et le temps de contact ayant également un effet significatif (valeur $P < 0,05$) ; par contre les autres paramètres ont un effet non significatif. En plus, pour les effets d'interaction et quadratiques nous remarquons que l'effet d'interaction entre la concentration initiale de Ni(II) et le temps de contact, ainsi que l'interaction entre la concentration initiale de Ni(II) et PH l'effet quadratique de PH ont un effet significatif.

Tableau VI.27: Analyse statistique des résultats expérimentaux de l'adsorption des ions Ni(II) et Co(II) et BM.

Capacité d'adsorption de ion Ni(II)					
Source	Somme carrés	Contribution	Valeur -F	Valeur- P	Signification
Modèle	49,08	9,82	7,00	0,0173	Signification
B-C	10,16	10,16	7,25	0,0360	***
AB	8,85	8,85	6,31	0,0458	***
BC	30,37	30,37	21,66	0,0035	***
C ²	10,72	10,72	7,65	0,0326	***
AB ²	4,64	4,64	3,31	0,1188	*
Capacité d'adsorption de ion Co(II)					
Modèle					Signification
A-t	0,7528	0,7528	1,63	0,2704	*
B-C	2,93	2,93	6,35	0,0654	**
C-PH	3,16	3,16	6,85	0,0590	***
AB	8,74	8,74	18,95	0,0121	***
BC	15,49	15,49	33,60	0,0044	***
A ²	1,74	1,74	3,77	0,1242	*
Capacité d'adsorption de ion (BM)					
Modèle					Signification
A-t	0,8180	0,8180	3,65	0,1287	*
B-C	0,0062	0,0062	0,0277	0,8758	*

C-PH	0,3648	0,3648	1,63	0,2710	*
AB	1,89	1,89	8,42	0,0440	***
BC	2,83	2,83	12,63	0,0237	***
A²	1,59	1,59	7,09	0,0562	***
B²	0,1640	0,1640	0,7320	0,4404	*

*Très significatifs ****

*significatifs ***

*Légèrement significatifs **

Par contre, la contribution des effets principaux est élevée par rapport aux effets d'interaction et quadratique. L'effet quadratique les plus importants sont celui du PH-C et la température t-A aux la Capacité d'adsorption de ion Ni(II) (C^2) avec une contribution de 5,25 % et celle du de ion (BM) avec une contribution de 9,26 %.

VI-23.3.2. Vérification de l'adéquation du modèle :

Pour déterminer la meilleure capacité d'adsorption représentative des ions Ni(II) et Co(II), et le (BM) les données expérimentales PCC obtenues ont été analysées par des statistiques récapitulatives des modèles et les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux **Tableau VI.27**. La qualité d'ajustement du modèle est indiquée par le coefficient de détermination R^2 , pour un modèle avec une bonne efficacité de prédiction, la valeur de R^2 devrait être proche de 1,0 [46]. Le choix du modèle est basé sur les valeurs maximales d'Adj- R^2 et Pred- R^2 .

D'autre part R^2 ajusté et R^2 prédite devrait être en accord étroit l'un avec l'autre [36]. Pour notre cas, le R^2 ajusté de 0,91 correspond raisonnablement à R^2 prédit de 0,77 pour le (BM) et de même pour l'ion de Ni (II) et Co (II) le R^2 ajusté de 0,94-0,83 correspond raisonnablement à R^2 ajusté de 0,85-73 respectivement.

Tableau IV.28. Les coefficients statistiques pour valider les modèles.

Coefficients statistiques	ion Ni(II)	ion Co(II)	(BM)
R^2	0,8537	0,9406	0,9185
R^2 ajusté	0,7317	0,8367	0,7758
R^2 prédite	0,4596	0,1053	0,3405
Précision adéquate	6,8313	9,3630	7,4809

Une analyse de régression a été effectuée pour ajuster les modèles de la capacité d'adsorption des deux ions Ni(II) et Co(II) et celui de colorant du (BM). Les valeurs des réponses expérimentales tracées en fonction des réponses prédites sont proches comme indiqué dans la **Figure IV.61** et la corrélation entre les données prédites et expérimentales est

évident comme suggéré par les coefficients statistiques. Les points sont raisonnablement proches d'une ligne droite [48].

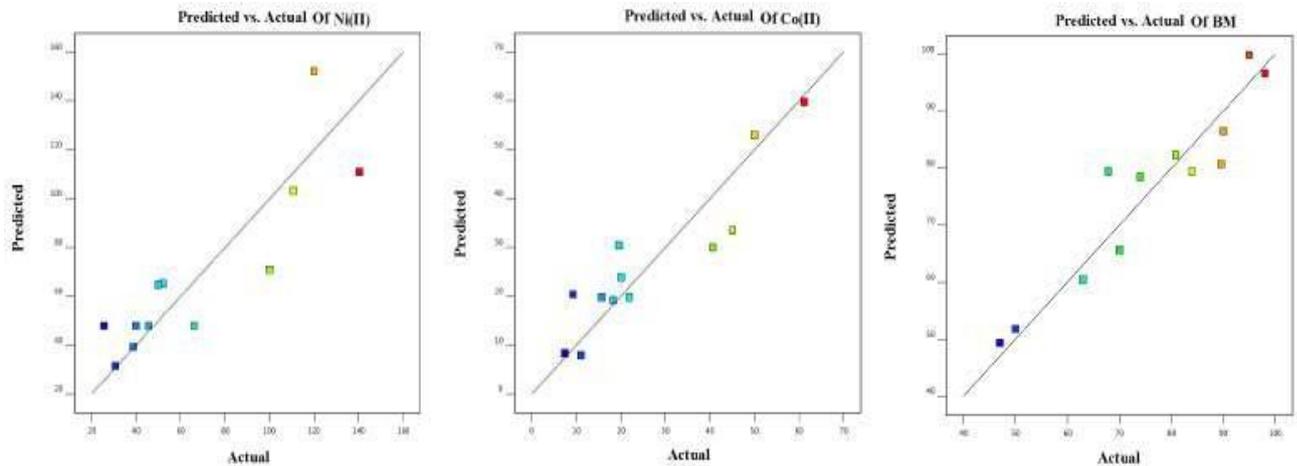


Figure IV.82 : Capacité d'adsorption prédite en fonction de la capacité d'adsorptions expérimentales des ions de Ni(II) et Co(II) et celui de colorant du (BM).

VI-23.3.3. Equations des modèles de régression linéaire :

Sur la base des résultats des expériences effectuées, l'équation polynomiale du second ordre a été obtenue à l'aide du logiciel Design-Expert 12.0.0 afin d'évaluer les effets des facteurs sur les réponses en tant que compte des résultats précédents, le modèle d'adsorption des ions Ni(II) et Co(II) et celui de colorant du (BM) sont exprimés comme suit:

$$Q_{Ni(II)} = 6,69 + 1,26B - 1,24AB - 2,16BC + 1,22C^2 + 1,03AB^2 \quad \text{Eq. (IV.9)}$$

D'après les résultats montrés dans le **Tableau VI.11**, le modèle suggéré est très significatif (valeur $P < 0,02$).

Le **Tableau VI.24** montre que le facteur principal B, le facteur quadratique C^2 et AB^2 ont un effet positifs sur la d'adsorption de ion Ni(II) sur l'argile. Alors que les interactions AB, BC, ont des effets négatif sur la d'adsorption de ion Ni(II) sur l'argile. Donc la d'adsorption de ion Ni(II) augmente avec l'augmentation de facteur principal B la température.

D'après les résultats montrés dans le **Tableau VI.12**, le modèle suggéré est très significatif (valeur $P < 0,03$).

$$Q_{Co(II)} = 4,77 - 0,364A + 0,686B + 0,716C - 1,36AB - 1,88BC - 4207A^2 + 0,87AB^2 \quad \text{Eq. (IV.10)}$$

Le **Tableau VI.12** montre que tous les facteurs principaux B, C et AB^2 (le temps contact, la concentration initial, le PH) ont des effets positifs sur la d'adsorption de ion Co(II) sur l'argile. Alors que le facteur A, les facteurs d'interactions AB, BC et le facteur quadratique A^2 ont des effets négatif sur la d'adsorption de ion Co(II) sur l'argile. Donc la d'adsorption augmente avec l'augmentation les facteurs principaux et AB^2 .

D'après les résultats montrés dans le **Tableau VI.24**, le modèle suggéré est très significatif (valeur $P < 0,01$).

$$Q_{(BM)} = 8,75 - 0,2884A + 0,0336B + 0,2441C - 0,6345AB - 0,7669BC - 0,4139A^2 + 0,1745B^2 \quad \text{Eq. (IV. 11)}$$

Le **Tableau VI.12** montre que la majorité les facteurs principaux B, C et le facteur quadratique B^2 (la concentration initial, le PH) ont des effets positifs sur la d'adsorption de ion (BM) sur l'argile. Alors que les interactions A, AB, BC et le facteur quadratique A^2 ont des effets négatif sur la d'adsorption de ion (BM) sur l'argile. Donc la d'adsorption augmente avec l'augmentation de les facteurs principaux B, C (la concentration initial et le PH).

VI-23.4. Effets des interactions des paramètres

VI-23.4.1. Représentation du modèle d'adsorption de ion Ni(II) sur l'argile

Pour étudier les effets d'interaction des différents paramètres sur la capacité d'adsorption des ions Ni(II) et Co(II) et celui de colorant du (BM) sur l'argile, la méthodologie de surface de réponse (RSM) a été utilisée. Les capacités d'adsorption des ions Ni(II) et Co(II) et celui de colorant du (BM) sur l'argile en fonction de différentes combinaison de facteurs indépendantes ont été données par une vue 3D des courbes de surface de réponse (**Figure IV.83 - IV.84 et IV.85**).

D'après la **Figures IV.83-86**, nous remarquons qu'il existe un effet combiné de la concentration initiale de Ni (II) et le PH et la concentration initiale de Ni (II) et le temps de contact sur la capacité d'adsorption de Ni (II) sur l'argile. Nous pouvons remarquer que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en ions Ni (II) et le temps de contact et la diminution de PH. La capacité d'adsorption maximale des ions Ni (II) et de 66,21 mg g⁻¹ a été déterminée à un temps de contact de 40 min et à une concentration initiale de Ni (II) 47,7mg/L et un PH de 7,5 **Figures IV.83** ;

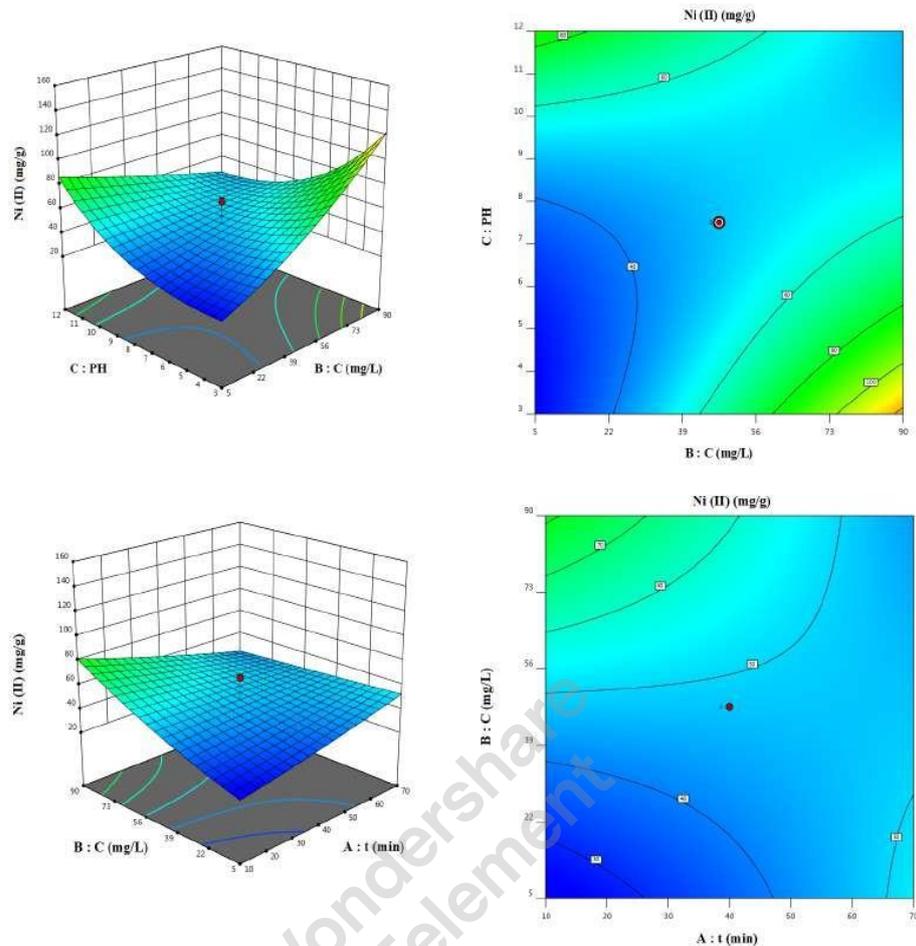


Figure IV.83.

Différents profils des courbes de surface de réponses et en courbes de contour des effets d'interaction des paramètres significants conditions optimales correspondantes aux l'interaction BC (concentration initiale-PH) et BA (concentration initiale- temps de contact) sur la capacité d'adsorption des ions de Ni (II) par l'argile.

VI-23.4.2. Représentation du modèle d'adsorption d'ion Co (II) sur l'argile

D'après la **Figures IV.84-87**, nous remarquons qu'il existe un effet combiné de la concentration initiale de Co (II) et le PH et la concentration initiale de Co (II) et le temps de contact sur la capacité d'adsorption de Co (II) sur l'argile. Nous pouvons remarquer que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en ions Co (II) et le temps de contact et la diminution de PH. La capacité d'adsorption maximale des ions Co (II) et de $21,86 \text{ mg g}^{-1}$ a été déterminée à un temps de contact de 40 min et à une concentration initiale de Co (II) $47,7 \text{ mg/L}$ et un PH de 7,5. **Figures IV.84 ;**

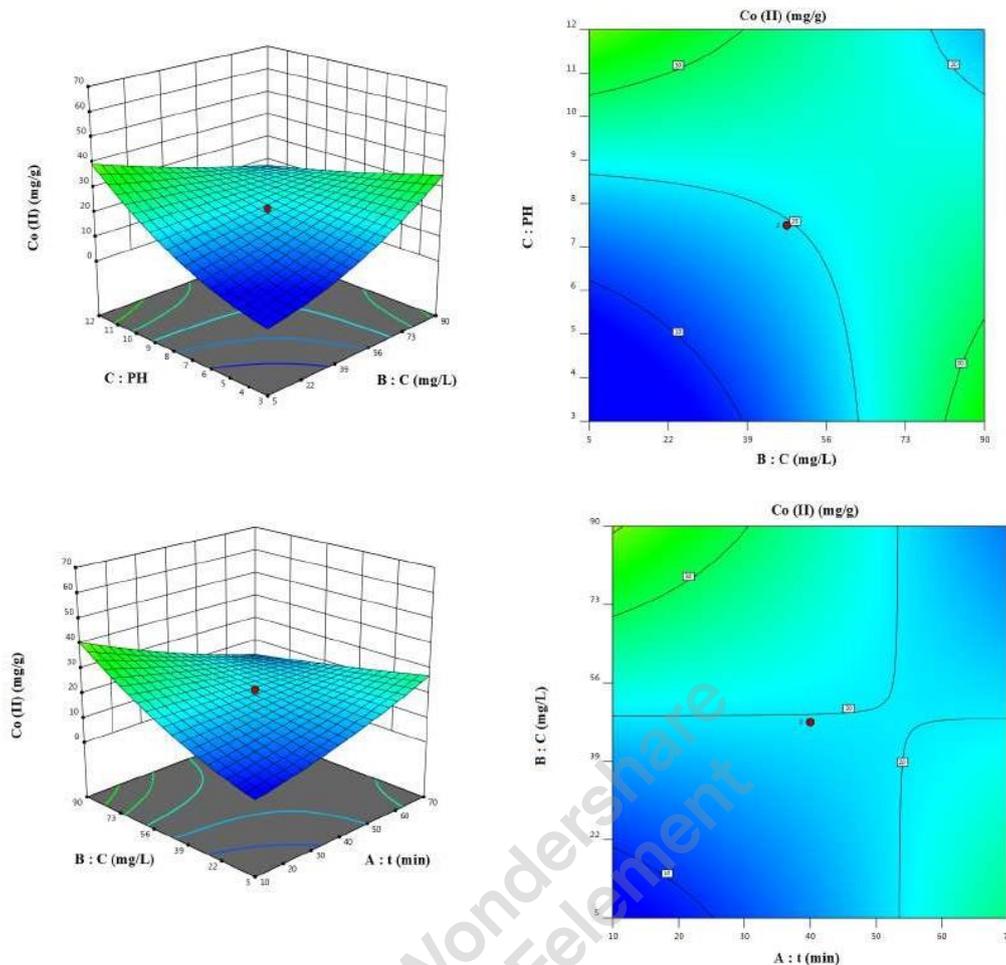


Figure IV.84.

Différents profils des courbes de surface de réponses et en courbes de contour des effets d'interaction des paramètres significatifs conditions optimales correspondantes aux l'interaction BC (concentration initiale-PH) et BA (concentration initiale- temps de contact) sur la capacité d'adsorption des ions de Co(II) par l'argile.

VI-23.4.3. Représentation du modèle d'adsorption de (BM) sur l'argile :

D'après la **Figures IV.85-88**, nous remarquons qu'il existe un effet combiné de la concentration initiale de (BM) et le PH et la concentration initiale de (BM) et le temps de contact sur la capacité d'adsorption de (BM) sur l'argile. Nous pouvons remarquer que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en ions (BM) et le temps de contact et la diminution de PH. La capacité d'adsorption maximale des ions (BM) 84 mg g^{-1} a été déterminée à un temps de contact de 40 min et à une concentration initiale de (BM) $47,7 \text{ mg/L}$ et un PH de 7,5 **Figures IV.85** ; La capacité d'adsorption maximale des ions (BM) 84 mg g^{-1} a été déterminée à un temps de contact de 10 min et à une concentration initiale de (BM) 90 mg/L et un PH de 3 **Figure IV.88**.

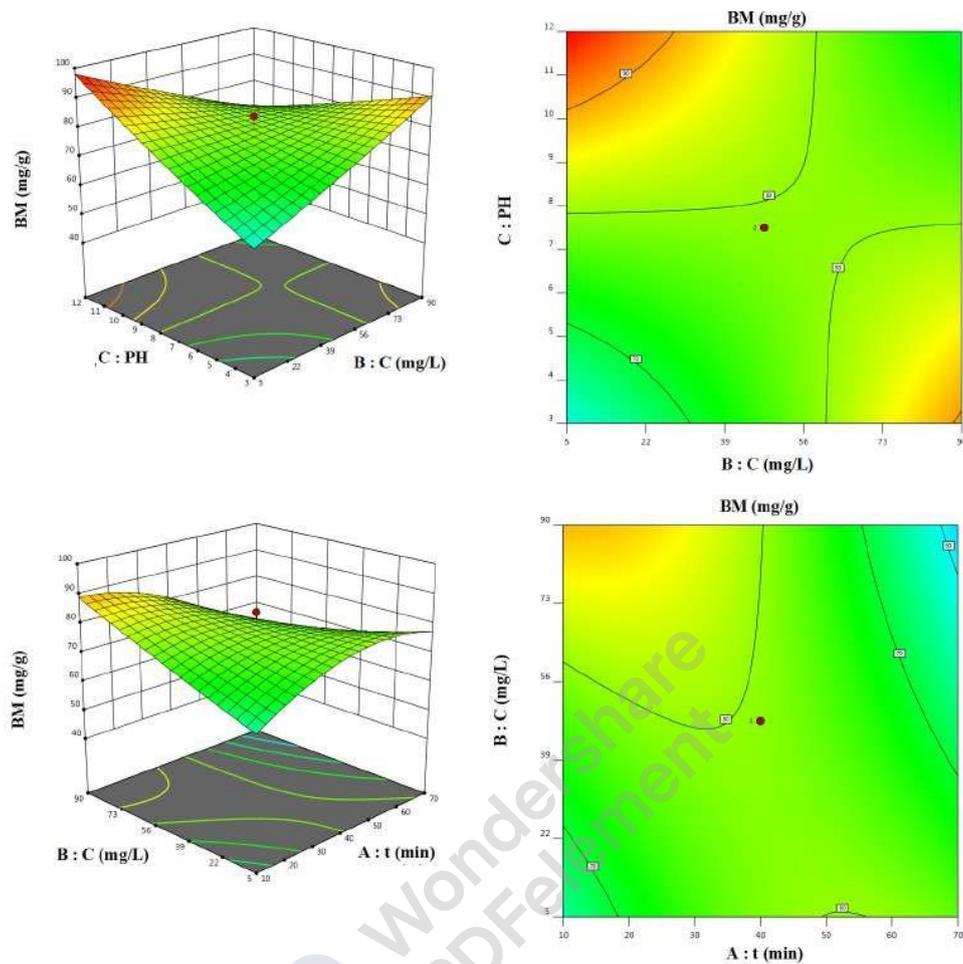


Figure IV.85. Différents profils des courbes de surface de réponses et en courbes de contour des effets d'interaction des paramètres significatifs des conditions optimales correspondantes aux l'interaction BC (concentration initiale-PH) et BA (concentration initiale- temps de contact) sur la capacité d'adsorption des ions de (BM) par l'argile.

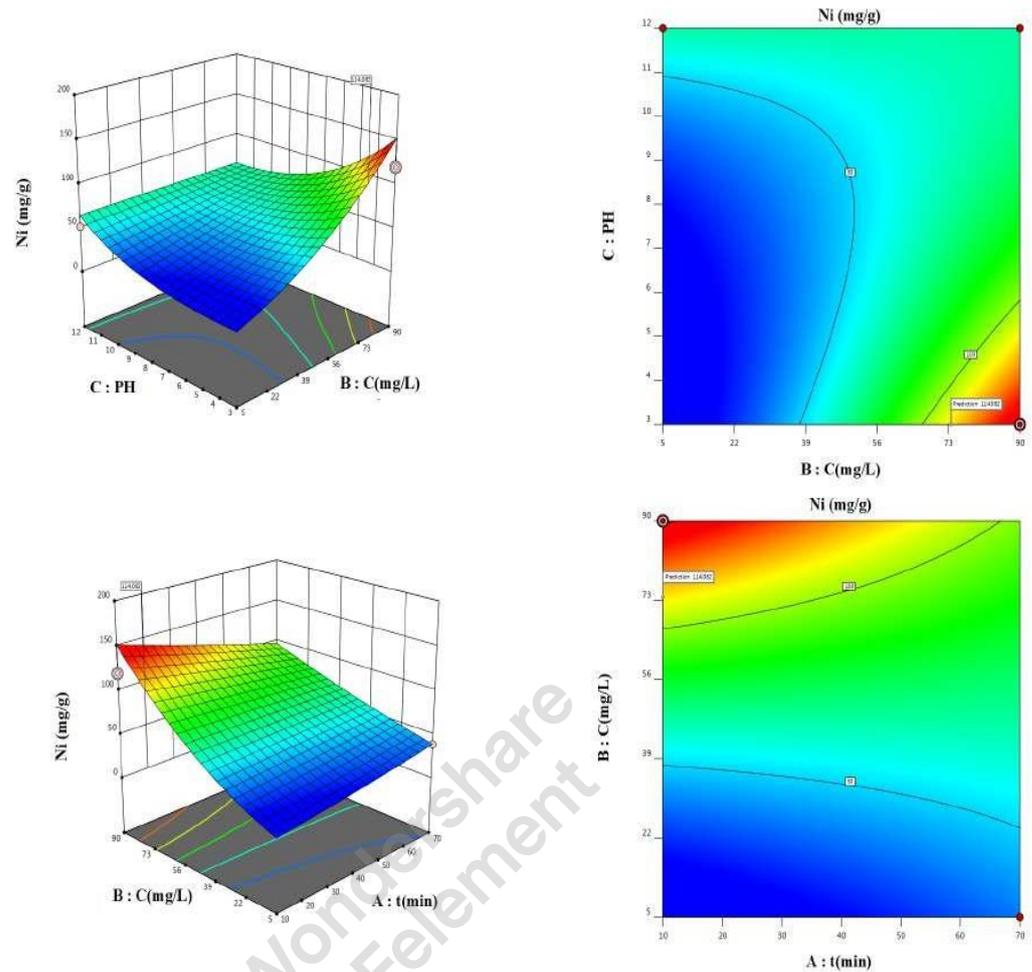


Figure IV.86. Différents profils des courbes de surface de réponses et en courbes de contour des effets d'interaction des paramètres significatifs des réponses maximales correspondantes aux l'interaction BC (concentration initiale-PH) et BA (concentration initiale- temps de contact) sur la capacité d'adsorption des ions de Ni(II) par l'argile.

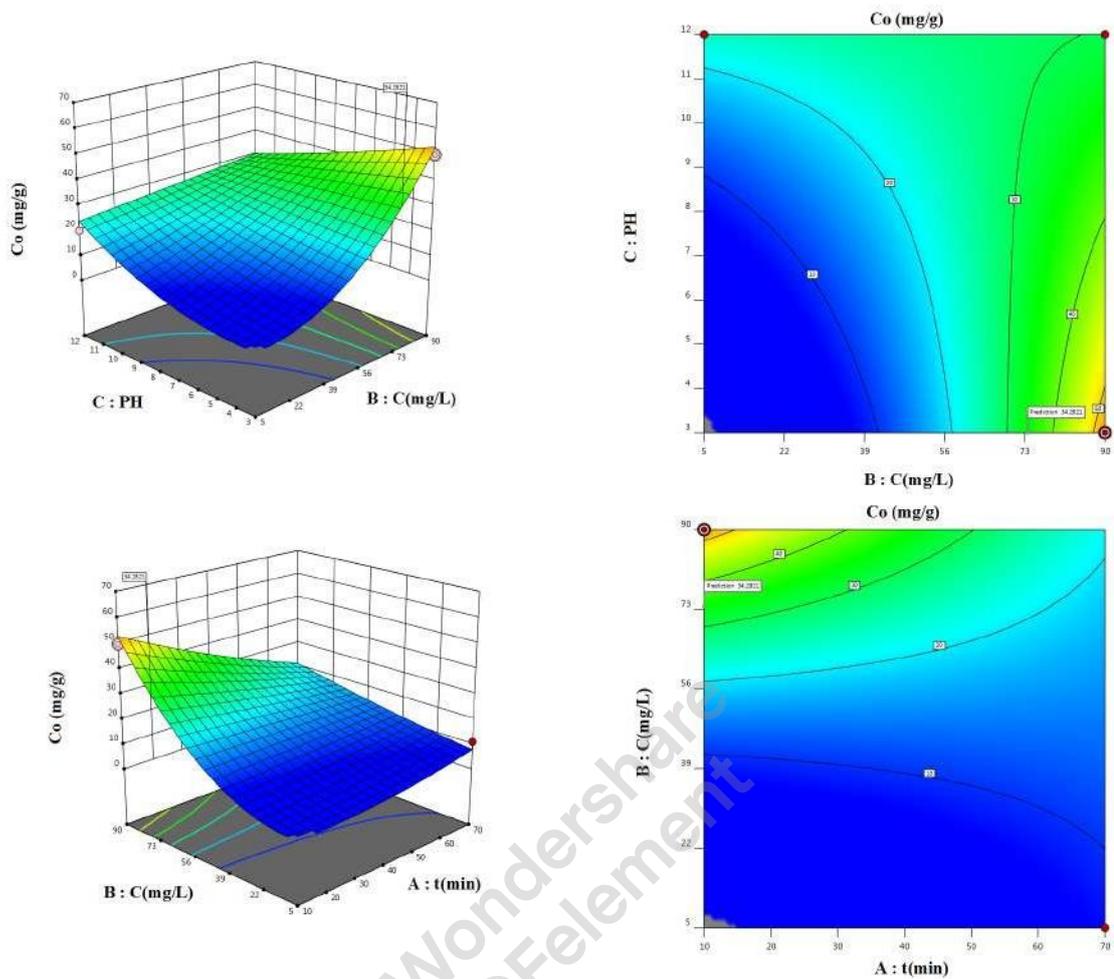


Figure IV.87. Différents profils des courbes de surface de réponses et en courbes de contour des effets d'interaction des paramètres significants des réponses maximales correspondantes aux l'interaction BC (concentration initiale-PH) et BA (concentration initiale- temps de contact) sur la capacité d'adsorption des ions de Co(II) par l'argile.

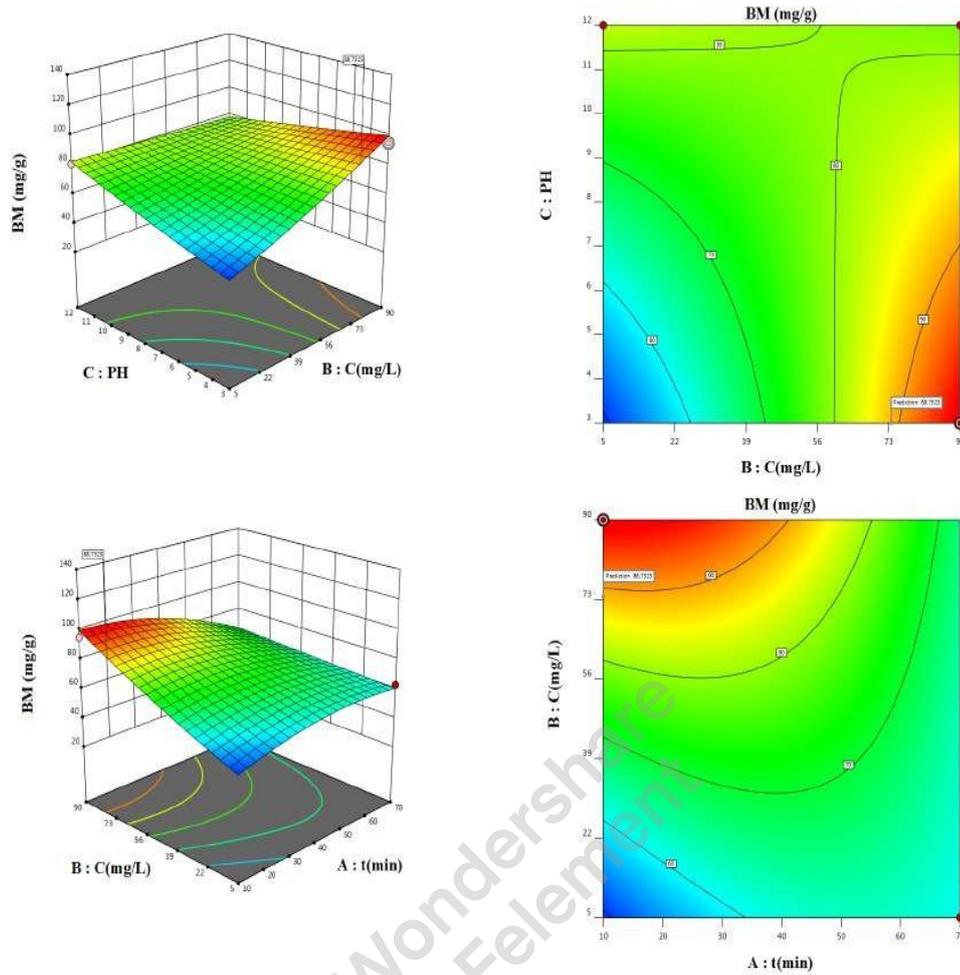


Figure IV.88. Différents profils des courbes de surface de réponses et en courbes de contour des effets d'interaction des paramètres significatifs des réponses maximales correspondantes aux l'interaction BC (concentration initiale-PH) et BA (concentration initiale- temps de contact) sur la capacité d'adsorption des ions de (BM) par l'argile.

VI-23.5. Optimisation

Dans le **Tableau IV.26**, nous avons comparé les résultats expérimentaux avec ceux prédits par l'optimisation. Les capacités d'adsorptions maximales prédites par le modèle pour les ions Ni(II) et Co(II) et celui de colorant du (BM) sur l'argile sont **152,116 mg g⁻¹**, **52,95 mg g⁻¹** et de **99,89mg.g⁻¹** respectivement. Cependant les capacités d'adsorptions maximales expérimentales pour les des ions Ni(II) et Co(II) et celui de colorant du (BM) sur l'argile sont **120 mg g⁻¹** et **50 mg g⁻¹** et de **95 mg g⁻¹** respectivement. Les valeurs optimales en concentration initiale, temps de contact et PH avec une désirabilité de 0,95 ont été obtenues à 90 mg L⁻¹, 10 min et 3 pour le PH respectivement.

Ces résultats constituent une validation des modèles trouvés pour l'adsorption des ions de Ni (II) et Co (II) et celui de Bleu de méthylène sur l'argile.

Les surfaces de réponse peuvent être analysées pour obtenir des réponses maximales ou minimales et les conditions optimales correspondantes. Dans le **Tableau IV.29**, nous avons comparé les résultats expérimentaux avec ceux prédits par l'optimisation. Les capacités d'adsorptions optimales prédites par le modèle pour les ions Ni(II) et Co(II) et celui de colorant du (BM) sur l'argile sont **47,89 mg g⁻¹**, **19,77 mg g⁻¹** et de **79,43 mg.g⁻¹** respectivement. Cependant les capacités d'adsorptions optimales expérimentales pour les des ions Ni(II) et Co(II) et celui de colorant du (BM) sur l'argile sont **66,21 mg g⁻¹** et **21,86 mg g⁻¹** et de **84 mg g⁻¹** respectivement. Les valeurs optimales en concentration initiale, temps de contact et PH avec une désirabilité de 0,95 ont été obtenues à 47,7 mg L⁻¹, 40 min et 7,5 pour le PH respectivement.

Tableau IV.29 : Les paramètres optimaux et validation des deux modèles.

Facteurs			Capacité d'adsorption (mg/g)					
			Expérimentale			Prédite		
<i>A-t</i>	B-C	C-PH	Ni(II)	Co(II)	(BM)	Ni(II)	Co(II)	(BM)
min	mg/L		mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g
Surfaces de réponse Conditions optimales								
40	47,7	7,5	66,21	21,86	84	47,89	19,77	79,43
Surfaces de réponse maximales								
10	90	3	120	50	95	152,116	52,95	99,89

Ces résultats de la différence sur la capacité d'adsorption entre les ions de Ni(II) et de Co(II) et celle du colorant (BM) peuvent être expliqués par la différence propriétés physiques et chimiques des deux ions métalliques et (BM). Ces résultats constituent une validation des

modèles trouvés pour l'adsorption des ions de Ni (II) et Co (II) et celui de colorant de (BM) sur l'argile.



IV.24. Références

- [1] Métivier-Pignon H, Faur-Brasquet C and Cloirec PL (2003) Adsorption of dyes onto activated carbon cloths: approach of adsorption mechanisms and coupling of ACC with ultrafiltration to treat coloured wastewaters. *Separation and Purification Technology* 31(1): 3–11, [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(02\)00147-8](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00147-8).
- [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] Arvanitoyannis A, Eleftheriadis I and Tsatsaroni E (1989) Influence of Ph on adsorption of dye-containing effluents with different bentonites. *Chemosphere* 18(9–10): 1701–1711, [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(89\)90454-2](https://doi.org/10.1016/0045-6535(89)90454-2).
- [4] Viraraghavan T and Kapoor A (1994) Adsorption of mercury from wastewater by bentonite. *Applied Clay Science* 9(1): 31–49, [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(94\)90013-2](https://doi.org/10.1016/0169-1317(94)90013-2).
- [5] Bestani B, Benderdouche N, Benstaali B, Belhakem M and Addou A (2008) Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. *Bioresource Technology* 99: 8441–8444, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.02.053>.
- [6] 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(3): 701–713, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.07.023>.
- [7] Stydini M, Dimitris IK and Verykios XE (2004) Visible light-induced photocatalytic degradation of acid orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental* 47: 189–193.
- [8] **Y.H. Li, S. Wang, X. Zhang**, J. Wei, C. Xu, Z. Luan, D. Wu, *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 469–476.
- [9] Hsu YC, Chiang CC and Yu MF (1997) Adsorption behaviors of basic dyes on activated clay. *Separation Science and Technology* 32: 2513–2534, <https://doi.org/10.1080/01496399708000783>
- [10]. Al-kaim A (2005) Synthesis and Characterization Zeolite–Urea Formaldehyde Polymer Complex and Study of Adsorption of Some Phenolic Compounds from Aqueous Solution on It's Surface. MSc thesis, University of Babylon, Hillah, Iraq.
- [11]. Gürses A., Ç. Dogar, M. Yalçın, M. Açıkyıldız, R. Bayrak et S. Karaca (2006). The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *J. Hazard. Mater.*, B131, 217-228.

- [12] Gürses A., Ç. Dogar, M. Yalçın, M. Açıkyıldız, R. Bayrak et S. Karaca (2006). The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *J. Hazard. Mater.*, B131, 217-228.
- [13]. Del Bubba, M. *et al.* Physicochemical properties and sorption capacities of sawdust-based biochars and commercial activated carbons towards ethoxylated alkylphenols and their phenolic metabolites in effluent wastewater from a textile district. *Sci. Total Environ.* **708**, 135217 (2020).
- [14]. Dahri, M. K., Kooh, M. R. R. & Lim, L. B. L. Water remediation using low-cost adsorbent walnut shell for removal of malachite green: Equilibrium, kinetics, thermodynamic and regeneration studies. *J. Environ. Chem. Eng.* **2**, 1434–1444 (2014).
- [15]. Seki Y and Yurdakoç K (2006) Adsorption of promethazine hydrochloride with KSF montmorillonite. *Adsorption* 12(1): 89–100, <https://doi.org/10.1007/s10450-006-0141-4>.
- [16] Ibrahim HG, Abushina EA (2008) Investigation on the removal of chromium (III) from tannery wastewater by cement kiln dust. *J Ass Arab Univ Basic Appl Sci* 5:59–71.
- [17] Bayramoğlu G and Arıca MY (2008) Removal of heavy mercury(II), cadmium(II) and zinc(II) metal ions by live and heat inactivated *Lentinus edodes* pellets. *Chemical Engineering Journal* 143(1–3):
- [18]. Suhas, Carrott, P.J.M., Ribeiro Carrott, M.M.L., 2007. Lignin — from natural adsorbent to activated carbon: a review. *Bioresour. Technol.* 98, 2301–2312.
- [19]. Rangabhashiyam, S., Anu, N., Giri Nandagopal, M. S. & Selvaraju, N. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. *J. Environ. Chem. Eng.* **2**, 398–414 (2014).
- [20]. Dada, A. O. *et al.* Article ID: IJCIET_09_13_159 Adsorption of rhodamine B dye onto chitosan supported zerovalent iron nanocomposite (C-nZVI). *Int. J. Civ. Eng. Technol.* **9**, 1591–1605 (2018).
- [21]. Hamdaoui, O. & Naffrechoux, E. 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**, 381–394 (2007).
- [22] Arris.S. (2008). "Etude Experimentale De L'elimination Des Polluants Organiques Et Inorganiques Par Adsorption Sur Des Sous Produits De Cereales." Thèse De Doctorat, Université De Constantine, Algerie.

[23] Djebbari.H. (2011). "Etude Cinétique De L'adsorption Des Colorants (Bleu De Methylene, Rhodamine B) Sur Des Gypses Locaux". Thèse De Master, Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi.

[24]. **Bhatti, H. N., Jabeen, A., Iqbal, M., Noreen, S. & Naseem, Z.** Adsorptive behavior of rice bran-based composites for malachite green dye: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *J. Mol. Liq.* **237**, 322–333 (2017).

[25] J.M. Coulson, J.F. Richardson, Chemical Reactor Design, Biochemical Reaction Engineering Including Computational Techniques and Control. Chemical Engineering Technical Series. (1979) 32nd Edition.

[26]. H. K. An, B. Y. Park, D. S Kim, Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution, *Water Research*, vol. 35, (2001) 3551-3556.

[27].C. H. Giles, D. Smith, A. Huitson "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherms. I. Theoretical" *Journal of Colloid and Interface Science*, vol 47(3), pages 755-765 (1974).

[28] **Noureddine ROUAHNA, (2020)** ; Elimination des métaux lourds par une argile Marneuse: Élimination de Cu^{2+} , Ni^{2+} et Co^{2+} par les hydroxydes doubles lamellaires Mg/Al modifiés par D2EHPA. Université Mohamed Khider – Biskra, Doctorat en sciences en : Chimie industrielle; Génie chimique.

[29] **Tizaoui. K,** (2019) Elimination des métaux lourds par une argile Marneuse: Application aux traitements de lixiviats des déchets urbain CET de Saf-Saf. Université de telemcen, Doctorat en science ; chimie inorganique et environnement.

[30] Henry Kasaini, Paul Thabo Kekana, Amirali Alizadeh Saghti, and Kim Bolton; Adsorption Characteristics of Cobalt and Nickel on Oxalate-Treated Activated Carbons in Sulphate Media; *World Academy of Science, Engineering and Technology* 76 (2013).

[31] Eugenia Rubin, Pilar Rodriguez, Roberto Herrero, Javier Cremades, Ignacio Barbara and Manuel E Sastre de Vicente ; Eugenia Rubin, Pilar Rodriguez,1 Roberto Herrero, Javier Cremades, Ignacio Barbara and Manuel E Sastre de Vicente. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology, J Chem Technol Biotechnol* 80:291–298 (2005) DOI: 10.1002/jctb.1192

[32] Eda Gökırmak Söğüta,*, Erdem Ergana , Necla Çalışkan Kılıçb , Hakan Dönmezb , Esvet Akbaşb; Methylene blue adsorption from aqueous solution by functionalized perlites: an experimental and computational chemistry study; *Desalination and Water Treatment*; 217 (2021) 391–410 March.

[33] Henry Kasaini, Paul Thabo Kekana, Amirali Alizadeh Saghti, and Kim Bolton (2013); Adsorption Characteristics of Cobalt and Nickel on Oxalate-Treated Activated Carbons in Sulphate Media; *World Academy of Science, Engineering and Technology*.

- [34] Guzel, F., Yakut, H. & Topal, G. (2008) Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) from aqueous solution by black carrot (*Daucus carota* L.) residues. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 1275-1287.
- [35] Parab, H., Joshi, S., Shenoy, N., Lali, A., Sarma, U. S. & Sudersanan, M. (2006) Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Co(II), Cr(II) and Ni(II) onto coir pith. *Process Biochemistry*, 41, 609-615.
- [36] Dogan M, Alkan M and Onager Y, Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto perlite. *Water Air Soil Pollut* 120: 229-248 (1998).
- [37] Low KS, Lee CK and Tan KK, Biosorption of basic dyes by water hyacinth roots. *Bioresour Technol* 52: 79-83 (1995).
- [38] Sowmya Vilvanathan, S. Shanthakumar, Removal of Ni(II) and Co(II) ions from aqueous solution using teak (*Tectona grandis*) leaves powder: adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamics study; *Desalination and Water Treatment*; February, 57 (2016) 3995–4007;
- [39] A.T. Nair, A.R. Makwana, M.M. Ahammed, *Water Science and Technology* 69 (2014) 464-478.
- [40] Roosta M., Ghaedi M., Daneshfar A., Darafarin S., Sahraei R., Purkait M.K. (2014). Simultaneous ultrasound-assisted removal of sunset yellow and erythrosine by ZnS:Ni nanoparticles loaded on activated carbon: optimization by central composite design. *Ultrason. Sonochem.* 21: 1441-1450.
- [41] Alam M.Z., Muyibi S.A., Toramae J. (2007). Statistical optimization of adsorption processes for removal of 2,4-dichlorophenol by activated carbon derived from oil palm empty fruit bunches. *J. Environ. Sci.* 19: 674-677.
- [42] S. Boudjema, E. Vispe, A. Choukchou-Braham, J.A. Mayoral, R. Bachir, J.M. Fraile, *RSC Advances* 5 (2015) 10587-10587.
- [43] M. Zerrouki, S. Boudjema, A. Choukchou-Braham, I. Rekkab-Hammoumraoui, *New Journal of Chemistry* 42 (2018) 16287-16296.
- [44] Lin Q.H., Cheng H., Chen G.Y. (2012). Preparation and characterization of carbonaceous adsorbents from sewage sludge using a pilot-scale microwave heating equipment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 93: 113-119.
- [45] D.C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley & Sons, 2013.
- [46] A. Caglar, T. Sahan, M.S. Cogenli, A.B. Yurtcan, N. Aktas, H. Kivrak, *International Journal of Hydrogen Energy* 43 (2018) 11002-11011.
- [47] D.C. Montgomery, *Design and analysis of experiments*, John Wiley & Sons, 2017.
- [48] Z.N. Garba, I. Bello, A. Galadima, A.Y. Lawal, *Karbala International Journal of Modern Science* 2 (2016) 20-28.



Conclusion Générale

VI-25 Conclusion Générale

La partie bibliographique nous a permis d'une façon efficace d'étudier les propriétés des matériaux utilisés comme adsorbants du Bleu de Méthylène et des ions Ni^{+2} et Co^{+2} .

Lors de cette étude, nous avons utilisé la même Argile Algérienne prise à l'état naturel et purifié.

La partie du **Chapitre III** Traitement et Caractérisation de l'argile nous a permis d'une façon efficace de connaître le mode opératoire de traitement et les différentes méthodes de caractérisation de **l'argile naturelle et Na- montmorillonite**.

La spectrométrie Infra Rouge a été utilisée pour compléter les autres résultats de la DRX

Les bandes d'absorption situées à : 1030 cm^{-1} ; et 3689 cm^{-1} sont en accord avec la DRX indiquant la présence de la Montmorillonite dans l'argile. La bande à 3621 cm^{-1} est attribuable aux flexions des liaisons H-OH des molécules d'eaux structurales et celle à 912 cm^{-1} aux vibrations de flexion des groupements Al-OH et Al-Mg-OH, indiquant la présence de la Montmorillonite [5- 9]. Ces résultats sont en accord avec ceux de la DRX. Ils confirment la présence de la Montmorillonite dans l'argile étudiée.

Le rapport massique $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ égale respectivement tend vers une valeur importante, ce qui conduit à un $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ important qui est entre **3,44** et **3,03** de argile naturelle et **Na-Montmorillonite** respectivement, qui sont généralement entre 1- 4 [3, 4-7]. Cet écart suggère la présence d'une quantité importante de silice libre dans l'échantillon de l'argile naturelle.

La diminution du pourcentage MgO, CaO et l'augmentation des pourcentages de Fe_2O_3 et K_2O , Na_2O dans Na-**Montmorillonite** montre une pureté importante est qui confirme que notre argile c'est une **Montmorillonite**.

La composition globale des autres oxydes (Fe_2O_3 , MgO, K_2O et Na_2O) atteint un pourcentage de 20,22 et **14,017 pour l'argile naturelle et Na-Montmorillonite respectivement**, ce qui montre que notre argile est pure [8].

La composition chimique nous a permis de déterminer les formules structurales de l'argile naturelle et Na - Montmorillonite qui sont comme suite :



Conclusion Générale

La partie du **Chapitre IV Modélisation du processus d'Adsorption/Désorption de Polluant Par l'argile** nous a permis d'une façon efficace d'étudier l'adsorption de **Bleu de Méthylène** et les ions de **Ni⁺² et Co⁺²** par **l'argile naturelle et Na- montmorillonite**.

Nous avons testé **l'argile naturelle et Na- montmorillonite** comme adsorbants de **Bleu de Méthylène** et les ions de **Ni⁺² et Co⁺²** est nous avons montré que :

Les résultats de l'isotherme d'adsorption ont été bien ajustés à l'aide de huit modèles mathématiques d'isothermes d'adsorption.

La capacité d'adsorption de **Bleu de Méthylène** et des ions **Ni⁺² et Co⁺²** testé **l'argile naturelle et Na- montmorillonite** sont comme suit (250- 277,77) mg/g pour **Bleu de Méthylène** et moins élevée de (62,5 - 100) et (36,7647- 81,3008) mg/g pour des ions **Ni⁺² et Co⁺²** adsorbé respectivement par l'argile naturelle et la Na-montmorillonite, montre que l'argile pourrait être utilisée comme adsorbant pour l'élimination de **Bleu de Méthylène** et les ions de **Ni⁺² et Co⁺²** dans l'eau.

- L'équilibre est atteint au bout de 40 et 90 min respectivement pour le **Bleu de Méthylène** les de ions **Ni⁺² et Co⁺²**.
- On a déduit que la cinétique d'adsorption de **Bleu de Méthylène** et l'ion **Co⁺²** sur **l'argile naturelle et Na- montmorillonite** peut être décrite par une cinétique du pseudo-premier-ordre et les coefficients de corrélation R^2 sont très proches de 1 et les valeurs des capacités d'adsorption calculées ($Q_{e\text{ cal}}$) à partir du modèle du pseudo-second-ordre sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement ($Q_{e\text{ exp}}$).
- On déduit que la cinétique d'adsorption de **l'ion Ni⁺²** sur **l'argile naturelle et Na-montmorillonite** peut être décrite par une cinétique du pseudo-premier-ordre pour **Na-montmorillonite**. Par contre, les capacités d'adsorption à l'équilibre et les coefficients de corrélation calculés pour le pseudo-second-ordre, montrent que ce modèle ne peut être décrire le comportement cinétique de l'adsorption de **l'ion Ni⁺²** sur **l'argile naturelle et Na-montmorillonite**. En effet, on remarque que les coefficients de corrélation R^2 ne sont pas proches de unité et les valeurs des capacités d'adsorption calculées ($Q_{e\text{ cal}}$) à partir du modèle du pseudo-second-ordre sont très loin des valeurs obtenues expérimentalement ($Q_{e\text{ exp}}$) (**Tableau IV.7**).
- L'étude thermodynamique montre que l'adsorption est endothermique en faveur avec une physisorption pour **Bleu de Méthylène** et les ions de **Ni⁺² et Co⁺²**.
- Le modèle Temkin d'adsorption de **Bleu de Méthylène** et les ions de **Ni⁺² et Co⁺²** sur **l'argile naturelle et Na- montmorillonite** est d'après les valeurs positives de B (36,479-

Conclusion Générale

22,139) et les valeurs élevée de b_T (67,91776- 111,9098 J mol⁻¹) pour le **Bleu de Méthylène** et de B (51,066- 55,007) et (14,101- 40,02) les valeurs élevée de b_T (48,51705- 45,041031 J mol⁻¹) et (175,7018- 61,90834 J mol⁻¹) pour les ions de **Ni⁺² et Co⁺²** ont révélé la liaison de **Bleu de Méthylène** et les ions de **Ni⁺² et Co⁺²** sur l'argile naturelle et Na-montmorillonite ainsi que la nature endothermique du système qui soutenu les résultats thermodynamique.

- Modèle isotherme de Halsey soutenu l'adsorption normale et favorable indiquée par le modèle d'isotherme de Freundlich pour le **Bleu de Méthylène** et les ions de **Ni⁺² et Co⁺²**.
- Basé sur les valeurs de R^2 , et les données d'équilibre d'adsorption du **Bleu de Méthylène** et de l'ion **Ni⁺²** sur l'**argile naturelle et Na- montmorillonite** qui ont été ajustées au modèle d'Elovich qui décrit bien les données d'équilibre qui sont très proche aux valeurs de modèle de Langmuir. En outre, son Q_{max} estimé égale **175,43859 mg·g⁻¹** (Tableau IV.5) mais les données d'équilibre ont été ajustées au modèle Jovanovic sont très inférieur à celui de Langmuir on indique que les modèles Langmuir et d'Elovich comme les meilleurs modèles (Table IV. 5).
- Basé sur les valeurs de R^2 , et les données d'équilibre d'adsorption de ion **Co⁺²** sur l'**argile naturelle et Na- montmorillonite** qui ont été ajustées au modèles d'Elovich et Jovanovic sont très inférieur à celui de Langmuir En outre, indique que le modèle Langmuir comme le meilleur modèle.
- Etude de l'isotherme et la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène et l'ions de Co(II), Ni(II) sur l'argile naturelle et Na montmorillonite appliqué au modèle non linéaire montre que ce modèle est plus pratique que le modèle linéaire avec des résultats significatifs et prisses on appliquant les **Fonctions d'erreur statistique**.
- Le plan d'expérience est utilisé pour l'étude de l'adsorption de colorant de (BM) et des ions Ni(II) et Co(II) par l'argile au le plan composite centré sont conçues et déterminées par le logiciel Design-Expert 12. nous avons comparé les résultats expérimentaux avec ceux prédits par l'optimisation. Les capacités d'adsorptions maximales prédites par le modèle pour les ions Ni(II) et Co(II) et celui de colorant du (BM) sur l'argile sont 152,116 mg g⁻¹, 52,95 mg g⁻¹ et de 99,89 mg.g⁻¹ respectivement. Cependant les capacités d'adsorptions maximales expérimentales pour les des ions Ni(II) et Co(II) et celui de colorant du (BM) sur l'argile sont 120 mg g⁻¹ et 50 mg g⁻¹ et de 95 mg g⁻¹ respectivement. Ces résultats constituent une validation des modèles trouvés pour l'adsorption des ions de Ni (II) et Co (II) et celui de Bleu de méthylène sur l'argile. Ces résultats de ce travail constituent une validation des modèles non linéaire avec les **Surfaces de réponse maximales Prédite** trouvés pour l'adsorption des ions de Ni (II) et Co (II) et celui de colorant de (BM) sur l'argile.



ANNEXE

ANNEXE

ANNEXE 1

Tableau III-5 : La formule structurale d'argile Naturelle :

Oxyde	(mass%) g	Masse molaire g/mol	Nombre de cation x 1000	Nombre de oxygéné	Nombre de cation 12 O ₂ équivalent	Cation charge
Na₂O	0,58	61,9789	9,358	4,679	0,0176	0,1236
MgO	2,44	40,3044	60,53	60,539	0,2277	0,40
Al₂O₃	14,71	101,96	144,27	216,40	0,5428	0,635
SiO₂	50,64	60,08	842,87	1685,75	3,1715	2,784
K₂O	2,05	94,2	21,762	10,881	0,02047	0,287
CaO	9,7	56,0774	172,97	172,97	0,6508	1,142
Fe₂O₃	5,45	159,69	34,128	51,1929	0,1284	0,150
H₂O	6,82	18	378,88	189,44	0,35641	2,503
				Σ2391,87		
				265,763		
[Si_{2.78} Al_{1.21}] (Fe^{III}_{0.21} Mg_{0.4})Ca_{1.14} Na_{0.12}K_{0.28}.						

ANNEXE

ANNEXE 1

Tableau III-6 : La formule structurale de Na-Montmorillonite:

Oxyde	(mass%) g	Masse molaire g/mol	Nombre de cation x 1000	Nombre de oxygéné	Nombre de cation 12 O ₂ équivalent	Cation charge
Na₂O	0,817	61,9789	13,181	6,590	0,02172	0,1698
MgO	1,99	40,3044	49,37	49,37	0,1627	0,3181
Al₂O₃	20,95	101,96	205,472	308,209	0,6774	0,8826
SiO₂	63,55	60,08	1057,75	2115,51	3,4873	3,4080
K₂O	2,56	94,2	27,176	13,588	0,0223	0,3502
CaO	2,01	56,0774	35,843	35,843	0,1181	0,2309
Fe₂O₃	6,64	159,69	41,58	62,370	0,1370	0,1786
H₂O	4,98	18	276,66	138,33	0,228	1,7828
				Σ2315, 986		
				303,313		
[Si_{3.4} Al_{0.59}] (Al_{0.29}Fe^{III}_{0.33} Mg_{0.31})Ca_{0.23} Na_{0.17}K_{0.35}.						

ANNEXE

ANNEXE 1

Tableau III-7 : La formule structurale de Na-Montmorillonite:

Oxyde	(mass%) g	Masse molaire g/mol	Nombre de cation x 1000	Nombre de oxygéné	Nombre de cation 12 O ₂ équivalent	Cation charge
Na ₂ O	4,73	61,9789	76,316	38,158	0,18801	0,8015
MgO	6,26	40,3044	155,31	155,318	0,38265	0,8156
Al ₂ O ₃	34,77	101,96	341,016	511,524	0,8401	1,1939
SiO ₂	83,76	60,08	1394,141	2788,282	3,43472	3,6607
K ₂ O	2,11	94,2	22,3991	11,1995	0,05518	0,2352
CaO	3,14	56,0774	55,9940	55,9940	0,13795	0,2940
Fe ₂ O ₃	6,03	159,69	37,7606	56,6409	0,0930	0,1322
P ₂ O ₅	0,18	142	1,26760	3,80281	0,00312	0,00665
TiO ₂	0,83	79,866	5,84507	2,92253	0,0256	0,0545
				Σ3623,84		
				402,649		
[Si 3.95 Al 0.33] (Al _{0.85} Fe ^{II} _{0.17} Mg _{0.81})Ca _{0.29} Na 0.8K 0.23. .						

ANNEXE

ANNEXE 2

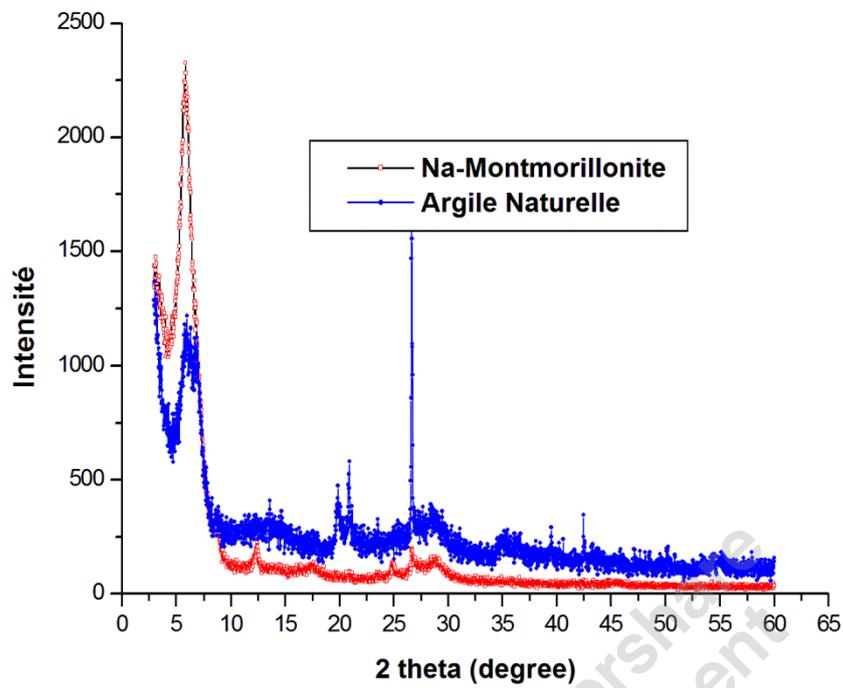


Figure III-12 : Spectres DRX de Na-Montmorillonite et l'argile Naturelle.

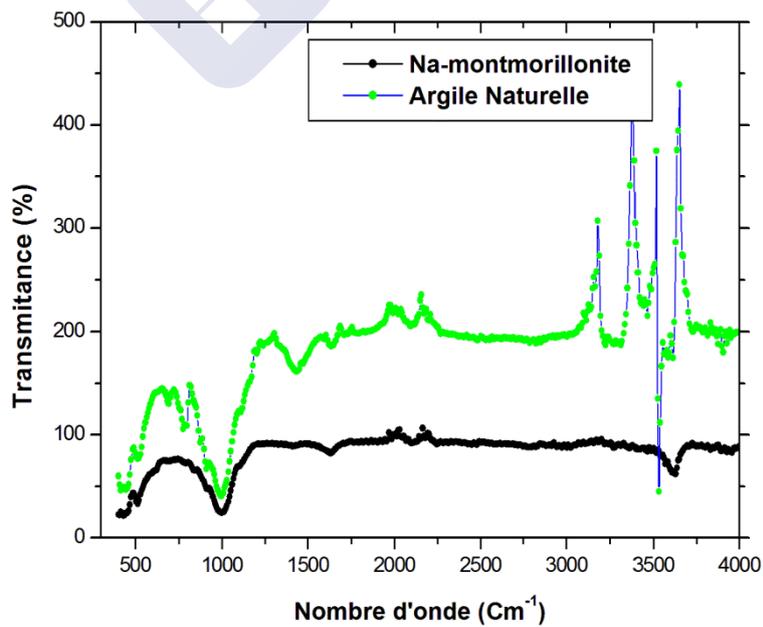


Figure III-15 : Spectres IR de l'argile Naturelle et Na-Montmorillonite

ANNEXE

ANNEXE 3

Tableau III-1: XRF Composition chimique des argiles naturelle et Na-Montmorillonite exprimée en pourcentage massique d'oxyde.

Na-montmorillonite	63,55	20,95	6,64	1,99	0,817	2,56	2,01	4,98
---------------------------	--------------	--------------	-------------	-------------	--------------	-------------	-------------	-------------

Tableau III-2: Analyse DRX de l'Argiles Naturelle – Na-montmorillonite

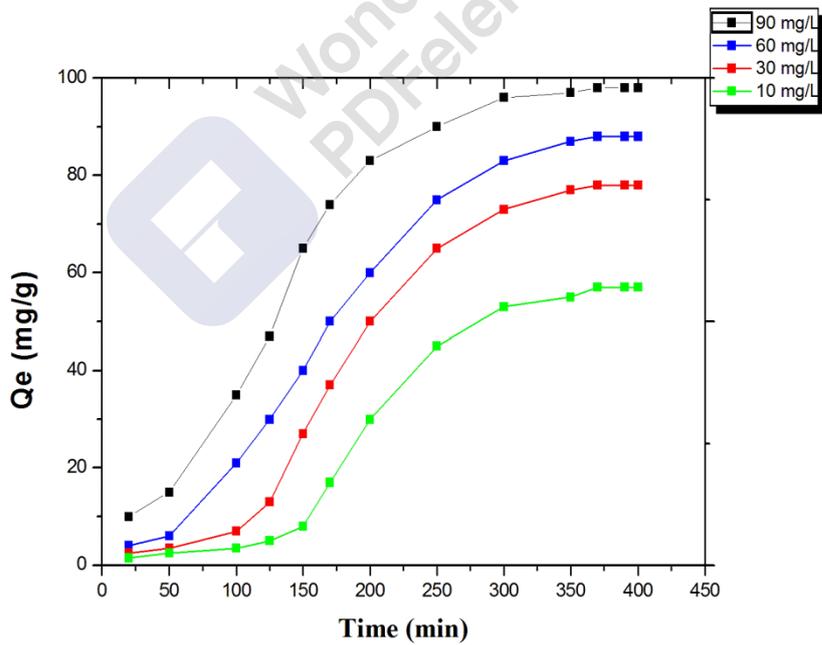
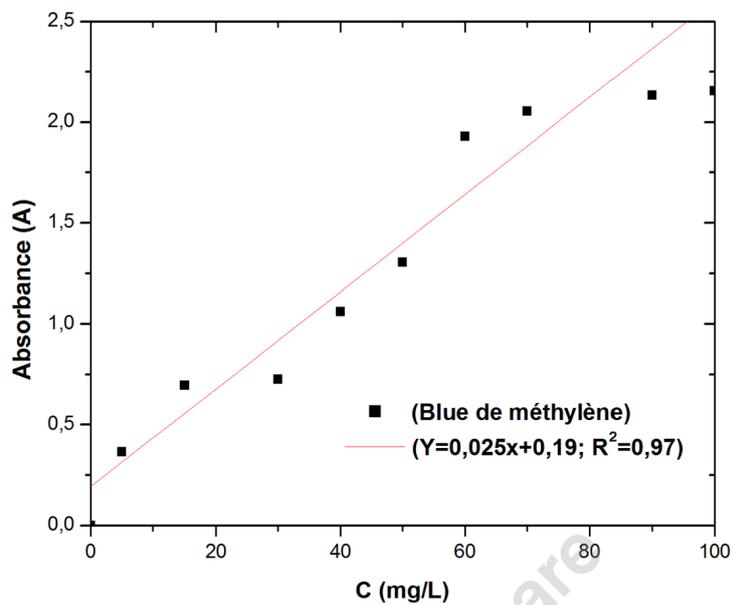
Na-montmorillonite	1,74	0,03	9,07	34,65	28,35	0,06	3,68	6,37	11,59	2,7	1,77
---------------------------	------	------	------	-------	-------	------	------	------	-------	-----	------

formule structurale est celle de la **Na-Montmorillonite**

[Si_{3.4} Al_{0.59}] (Al_{0.29} Fe^{III}_{0.33} Mg_{0.31}) Ca_{0.23} Na_{0.17} K_{0.35}.

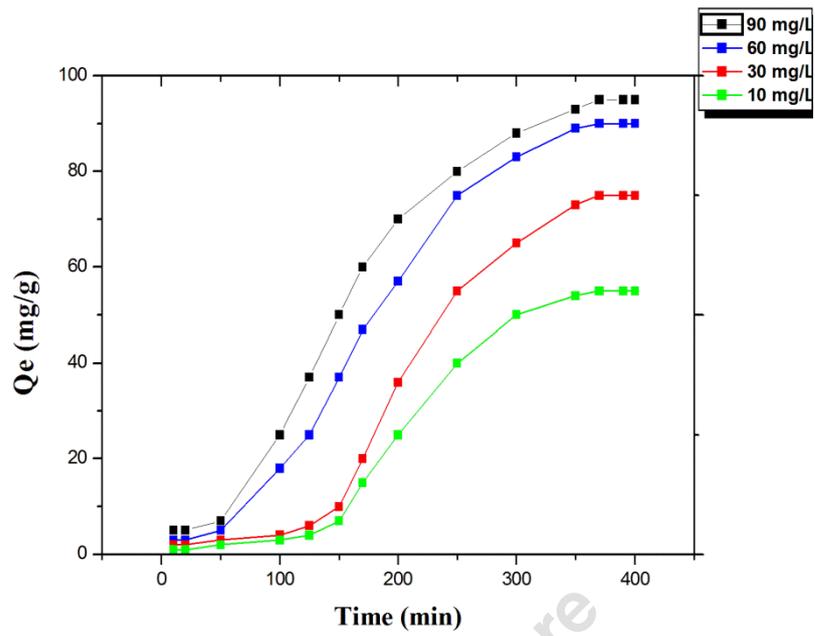
ANNEXE

ANNEXE 4



ANNEXE

ANNEXE 4



ANNEXE

ANNEXE 5

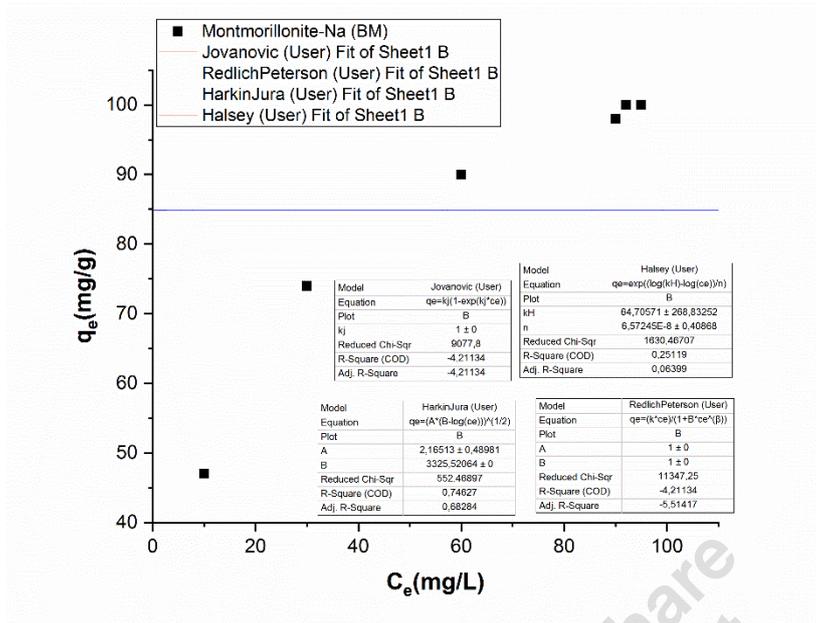


Figure IV. Modèle de Redlich–Peterson et Jovanovic, Harkin–Jura, Halsey pour l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par Na-montmorillonite.

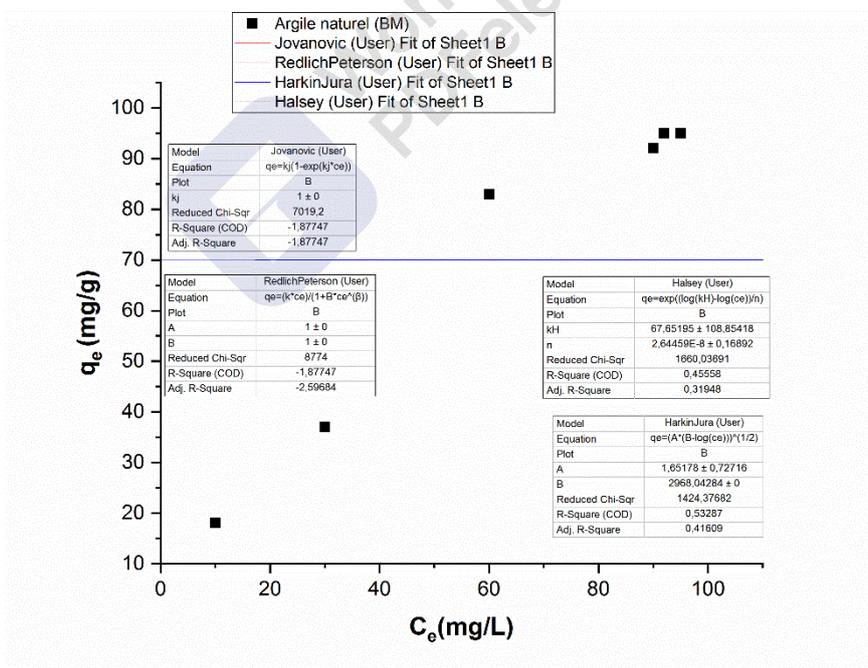


Figure IV. Modèle de Redlich–Peterson et Jovanovic, Harkin–Jura, Halsey pour l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par Argile naturel.

ANNEXE

ANNEXE 5

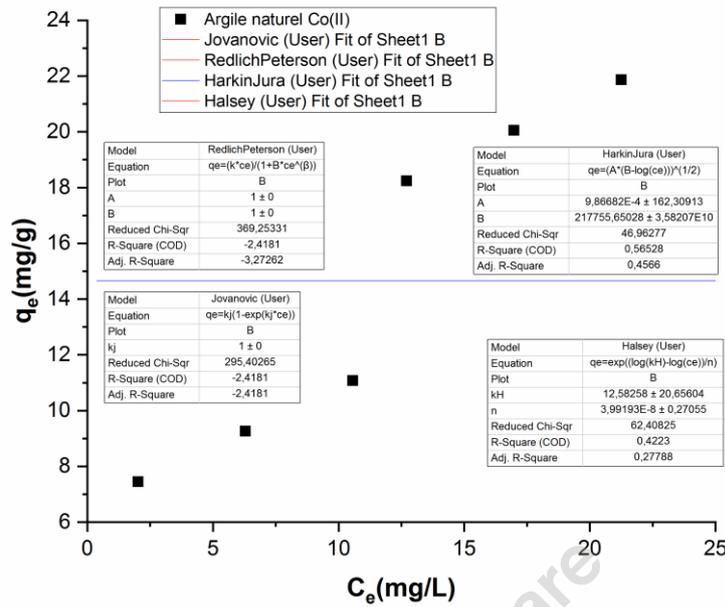


Figure IV. Modèle de Redlich–Peterson et Jovanovic, Harkin–Jura, Halsey pour l’isotherme d’adsorption de l’Ion Co (II) par Argile naturel.

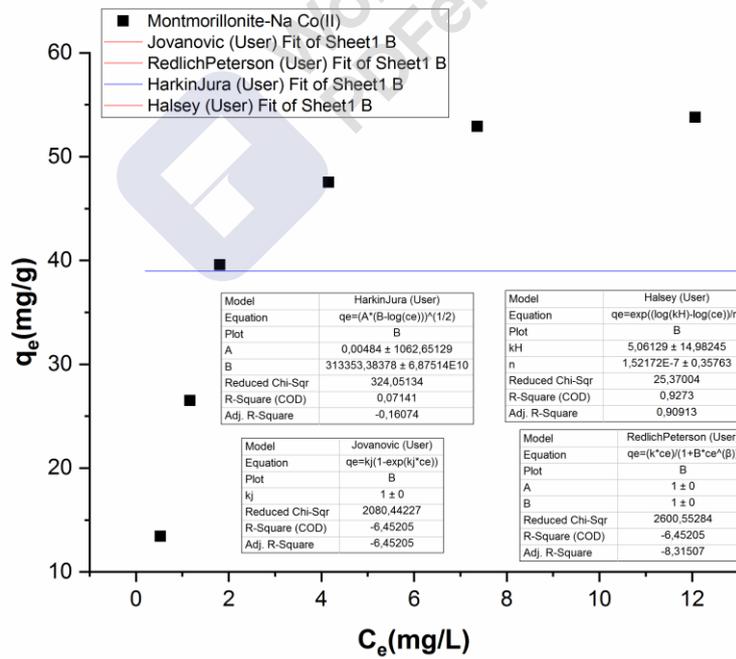


Figure IV. Modèle de Redlich–Peterson et Jovanovic, Harkin–Jura, Halsey pour l’isotherme d’adsorption de l’Ion Co (II) par Mont-Na.

ANNEXE

ANNEXE 5

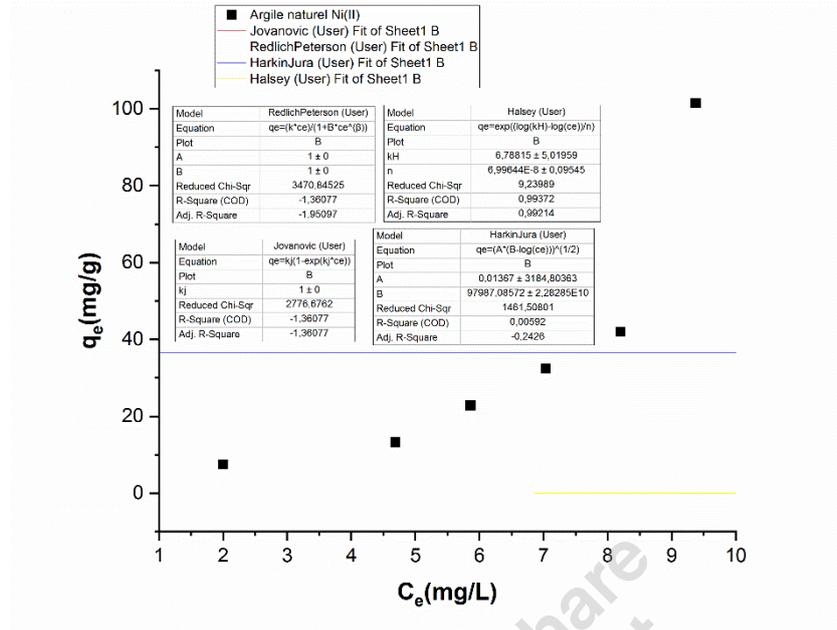


Figure IV. Modèle de Redlich–Peterson et Jovanovic, Harkin–Jura, Halsey pour l’isotherme d’adsorption de l’Ion Ni (II) par Argile naturel.

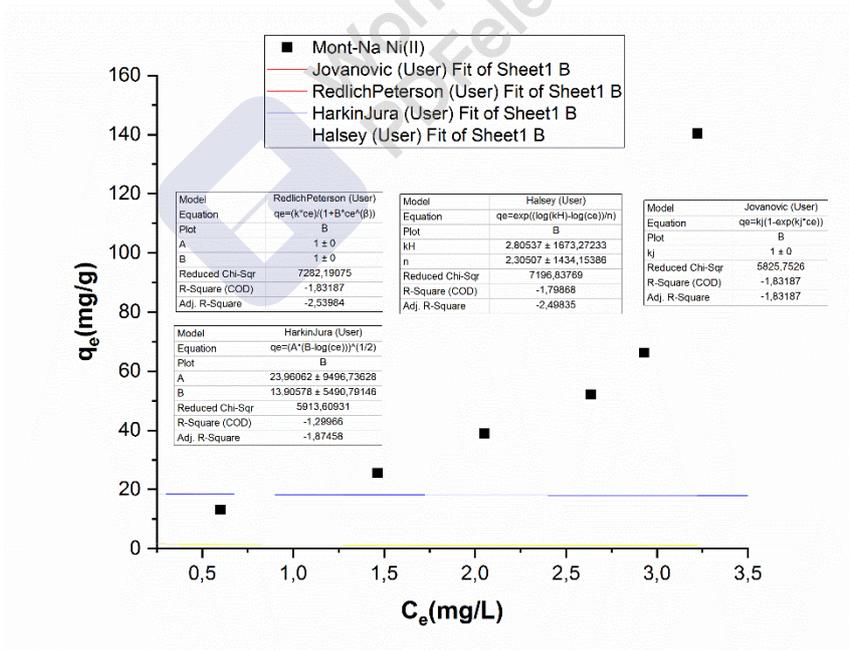
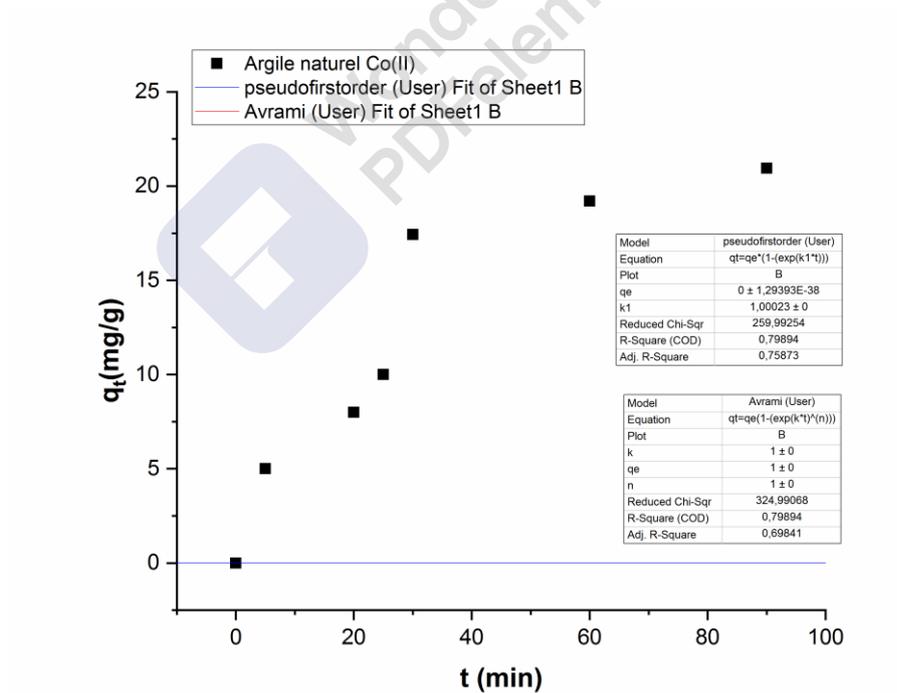
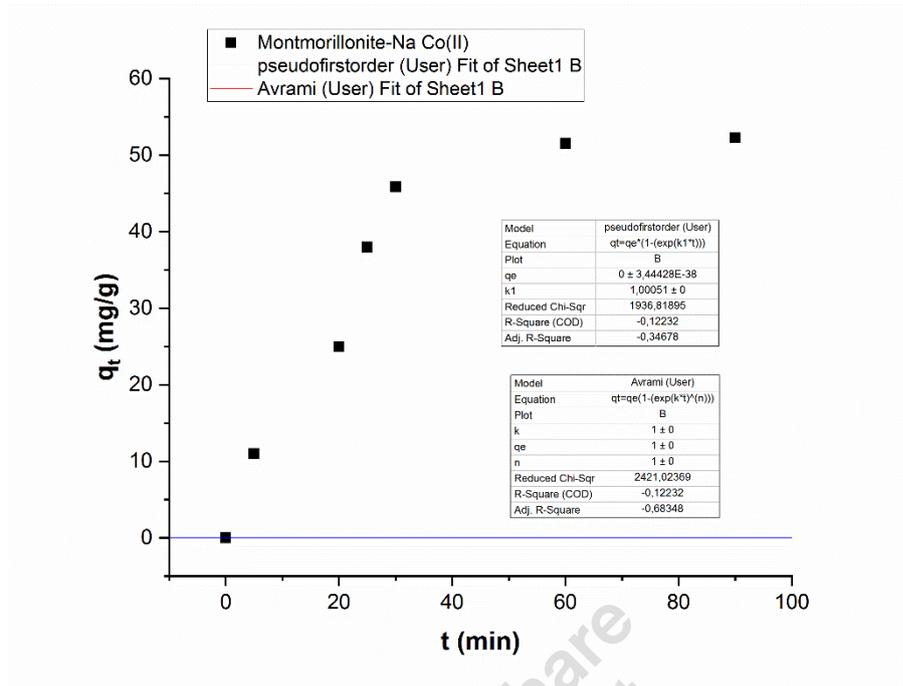


Figure IV. Modèle de Redlich–Peterson et Jovanovic, Harkin–Jura, Halsey pour l’isotherme d’adsorption de l’Ion Ni (II) par Mont-Na.

ANNEXE

ANNEXE 5



ANNEXE

ANNEXE 5

