

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE MUSTAPHA STAMBOULI DE MASCARA**

*Faculté des Sciences Exactes*

*Département de Chimie*



**THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES**

**Spécialité : Chimie des Matériaux**

# **Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants**

*Présentée par:*

**M<sup>elle</sup>. ZAHAF Faiza**

**Soutenu le** / /

devant le jury constitué de

Président	: M <sup>r</sup> <b>A.YAHIAOUI</b>	Pr	U. Mustapha Stambouli de Mascara.
Examineur	: M <sup>r</sup> <b>S.KACHA</b>	Pr	U. Djilali liabès de Sidi Bel Abbes.
Examineur	: M <sup>r</sup> <b>A.CHOUAIIH</b>	Pr	U. Ibn Badis de Mostaganem.
Examineur	: M <sup>r</sup> <b>M.R.GUEZZAR</b>	Pr	U. Ibn Badis de Mostaganem.
Examineur	: M <sup>r</sup> <b>M. GHELAMALLAH</b>	Pr	U. Mustapha Stambouli de Mascara.
Rapporteur	: M <sup>r</sup> <b>R. MAROUF</b>	Pr	U. Mustapha Stambouli de Mascara.

**Année Universitaire 2016/2017**

A red rose is the central focus, lying on an open book. Several red rose petals are scattered around the book and on the surface below. The background is a soft, out-of-focus white. The text is overlaid on the image in a stylized, 3D font.

# DIDICAGE

*A la mémoire de ma Mère*

*A Mon Père*

*A mes frères et sœurs*

*A toute ma famille*

*À tous ceux qui me sont chers*



# REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué aux laboratoires Géoscience Environnement Toulouse **GET** en France et laboratoire des Matériaux Application Environnement (**L.MAE**) à l'université de Mascara, dirigé par le professeur **M. GHELAMALLAH**, a qui j'exprime mes vifs remerciements d'avoir accepté de faire partie de jury.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à mon encadreur monsieur **Pr. REDA MAROUF** pour sa disponibilité, son dévouement et de ses conseils judicieux qui m'ont été d'un grand soutien moral et qui m'ont amené à réaliser ce travail.

Je suis infiniment reconnaissante au **Pr. A.YAHIAOUI** à l'Université de Mascara, pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté de présider le jury, en dépit de ses nombreuses occupations.

Je suis également très reconnaissante au **A.CHOUAIIH** et **M.R.GUEZZAR**, Professeurs à l'Université de Mostaganem, de m'avoir honoré de leurs présences en acceptant d'examiner ce travail.

Je remercie profondément **Mr. S.KACHA**, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbas, d'avoir aimablement accepté de faire partie du jury autant qu'examineur.

J'adresse également mes vifs remerciements à **Mr. J. SCHOTT**, Directeur de Recherches au **CNRS**, Laboratoire Géosciences Environnement Toulouse (**GET**, Université Paul Sabatier, Toulouse, France), d'avoir m'aider à faire toutes les analyses de caractérisation et les tests d'adsorption atomique au sein de son laboratoire.

Je remercie toute personne qui, de près ou de loin a contribué au bon déroulement et à la réalisation de cette thèse.

Enfin, mes réflexions vont vers moi-même mais comment puis-je m'exprimer?

Alors, je dis juste un mot: La thèse ?

C'est déjà du passé. Et la suite...

## Abréviations

AIPEA : l'Association Internationale Pour L'Etude des Argiles.

ATD : Analyse thermique différentielle.

ATG : Analyse thermogravimétrique.

AlCl<sub>3</sub> : trichlorure d'aluminium, ou chlorure d'aluminium(III).

BET : Brunauer, Emmett et Teller.

B-N : benetonite naturelle.

B-P : benetonite purifiée.

B-Al : benetonite intercalée par Al.

B-CTAB : benetonite intercalée par CTAB.

B-I4H : benetonite intercalée pendant 4 heures.

B-I24H : benetonite intercalée pendant 24 heures.

$\beta$  : Constante reliée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg).

<sup>137</sup>Cs : Césium 137.

Cd : Cadmium.

Cu : Cuivre.

Cr : Chrome.

CEC : capacité d'échange cationique.

CTAB : Cetyltriméthylammonium bromide; hétéradécyltriméthylammonium bromide.

C<sub>e</sub> : la concentration à l'équilibre du l'adsorbat (mg/l).

C<sub>0</sub> : la concentration initiale de l'adsorbat (mg/l).

C : la constante reliée à l'énergie d'adsorption.

DRX : Diffraction des rayons X.

$\Delta H$ : variation d'enthalpie (KJ.mol<sup>-1</sup>).

IR : Spectrométrie infrarouge.

JBE-4G: Jaune bemacid E-4G.

JPMX-4R: Jaune procion MX-4R.

K<sub>F</sub>: constante tenant compte la capacité d'adsorption.

K<sub>RP</sub>: constante d'équilibre relative au modèle de Redlich-Peterson.

K<sub>LF</sub>: constante d'équilibre relative au modèle de Langmuir-Freundlich.

K<sub>T</sub> : constante de Temkin (en L.mg<sup>-1</sup>).

$K_1$ : constance de vitesse d'adsorption pour une cinétique du pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ );

$K_2$  : constante de vitesse d'adsorption de pseudo deuxième ordre ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{mn}^{-1}$ ).

$K_{\text{int}}$  : La constante de la diffusion intra particule de Weber en ( $\text{mg/g min}^{1/2}$ ).

$K$  : constante de distribution de sorption.

$K_d$  : constante de distribution.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

$m$  : la masse initiale de l'adsorbant (g).

$n$  : facteur d'hétérogénéité dépendant des propriétés de surface du matériau.

OCDE : l'Organisation de Coopération et de Développement Economiques.

PZC : Point de zéro charge.

Pb : Plomb.

$P_0$  : La pression atmosphérique.

$\Delta Q$  : Variation d'énergie d'adsorption (en  $\text{J.mol}^{-1}$ ).

$q_e$  : la quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant ( $\text{mg/g}$ ).

$q_t$  : capacité d'adsorption à l'instant  $t$  ( $\text{mg/g}$ ).

$R$ : la constante de gaz parfaits ( $\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ).

$\Delta S$ : variation d'entropie ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).

$T$ : température (K) de la solution.

$t$  : temps (min).

$V$  : le volume de la solution (L).

$V_m$ : est le volume gazeux (en  $\text{cm}^3$ ) nécessaire pour recouvrir toute la surface d'une monocouche.

$V$ : est le volume de gaz adsorbé (en  $\text{cm}^3$ ).

$X_i$  : la valeur de l'épaisseur de la couche limite.

$\alpha$  : Le taux d'adsorption initiale en ( $\text{mg/g min}$ ).

# SOMMAIRE

ABREVIATIONS	
LISTE DES TABLEAUX	
LISTE DES FIGURES	
INTRODUCTION GENERALE	<u>1</u>
CHAPITRE I	
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	<u>5</u>
CHAPITRE II	
PROPRIETES PHYSICO-CHEMIQUES DE L'ARGILE BRUTE ET PURIFEE	<u>73</u>
CHAPITRE III	
PREPARATION DE LA BENTONITE MODIFIEE	<u>99</u>
CHAPITRE IV	
ADSORPTION DES METAUX LOURDS PAR LA BENETONITE	<u>120</u>
CHAPITRE V	
ADSORPTION DES COLORANTS PAR LA BENETONITE	<u>161</u>
CONCLUSION GENERALE	<u>207</u>
PUBLICATION	

## LISTE DES TABLEAUX

**Tableau I.1.** Surface spécifique et CEC de quelques minéraux argileux.

**Tableau I.2 :** Classification périodique des éléments

**Tableau I.3 :** Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante

**Tableau I.4 :** Classification standard des colorants

**Tableau I.5 :** Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles

**Tableau II.1:** Analyse chimique de la bentonite brute (% en poids).

**Tableau II.2:** Composition minéralogique de la bentonite naturelle.

**Tableau II.3:** Aire spécifique selon la méthode analytique.

**Tableau II.4:** Surface spécifique de la bentonite purifiée

**Tableau III.1 :** Attribution des modes de vibration de valences et de d'élongation des bentonites : **B-Al, B-CTAB.**

**Tableau III.2 :** Surface spécifique de la bentonite

**Tableau III.3 :** Capacités d'échanges cationique des argiles pontées



**Tableaux IV.1** : Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.

**Tableaux IV.2** : Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.

**Tableau IV.3** : Paramètres ajustés estimés par les trois modèles Harkins-Jura, Temkin et D-R

**Tableau IV 4** : Constante du pseudo premier ordre du Cu (II), Pb(II) et Cr (III) par B-Al

**Tableau IV 5** : Constante du pseudo seconde ordre du Cu (II), Pb(II) et Cr (III) par B-Al

**Tableau IV.6** : Valeurs des coefficients du Modèle d'Elovich

**Tableau IV.7:** Valeurs des coefficients de diffusion

**Tableaux IV.8** : Paramètres Thermodynamiques de l'adsorption du Plomb, Cuivre et Chrome par la B-Al

**Tableaux IV.9** : Paramètres de linéarisation des modèles du Freundlich et D-R

**Tableaux IV.10** : Paramètres ajustés estimés par Modèle de Harkins-Jura et modèle du Temkin.

**Tableau V.11** : Constantes des modèles cinétiques d'adsorption du plomb et cuivre

**Tableau V.12** : Paramètre de linéarisation de l'équilibre de distribution du plomb.

**Tableau V.13** : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du plomb sur les bentonites pontée (B-CTAB) à différentes température

**Tableau V.14** : Paramètre de linéarisation de l'équilibre de distribution du cuivre.

**Tableau V.15** : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du cuivre sur les bentonites pontée (B-CTAB) à différentes température.

**Tableau V.1 :** Caractéristiques du jaune bemacid E-4G

**Tableau V.2 :** caractéristique du jaune procion MX-4R

**Tableau V.3 :** Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir et de Freundlich.

**Tableau V.4 :** Paramètres ajustés estimés par les trois modèles Harkins-Jura, Temkin et D-R

**Tableau V.5 :** Constantes de linéarisation de la cinétique d'adsorption du JBE-4G et JPMX 4R sur B-CTAB au 1<sup>er</sup> ordre.

**Tableau V.6 :** Constantes des modèles cinétiques d'adsorption du colorant 2<sup>eme</sup> ordre

**Tableau V.7 :** Valeurs des coefficients du Modèle d'Elovich

**Tableau V.8 :** Valeurs des coefficients de diffusion

**Tableau V.9 :** Constante des modèles cinétiques de diffusion d'adsorption du JBE-4G et JPMX-4R par B-CTAB.

**Tableau V.10 :** Paramètre de linéarisation de l'équilibre de distribution.

**Tableau V.11 :** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du JBE-4G et JPMX-4R par B-CTAB à différentes températures

**Tableau V.12 :** Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir et de Freundlich.

**Tableau V.13 :** Paramètres ajustés estimés par les trois modèles Harkins-Jura, Temkin et D-R

**Tableau V.14 :** Constantes de linéarisation de la cinétique d'adsorption du JBE-4G et JPMX-4R sur B-Al au 1<sup>er</sup> ordre.

**Tableau V.15 :** Constantes des modèles cinétiques d'adsorption du colorant 2<sup>eme</sup> ordre

**Tableau V.16 :** Valeurs des coefficients du Modèle d'Elovich

**Tableau V.17 :** Valeurs des coefficients de diffusion

**Tableau V.18 :** Paramètre de linéarisation de l'équilibre de distribution.

**Tableau V.19 :** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du JBE-4G et JPMX-4R par B-Al à différentes températures.

## LISTE DES FIGURES

**Figure I.1:** Domaines d'études des argiles.

**Figure I.2 :** Rôle des argiles dans l'environnement.

**Figure I.3 :** Structure générale des phyllosilicates

**Figure I.4 :** Eléments structuraux : les tétraèdres

**Figure I.5:** Eléments structuraux : les octaèdres

**Figure I.6 :** Modèle structural de kaolinite : **a-** feuillet tétraédrique, **b-** octaèdre- les atomes coordonnés peuvent être Al, Fe, ou Mg, **c-** feuillet octaédrique, **d-** modèle schématique de la couche de kaolinite

**Figure I.7 :** Représentation schématique de la structure d'une smectite

**Figure I.8 :** Représentation d'une smectite

**Figure I.9 :** Représentation du chlorite

**Figure I.10 :** Protocole général de pontage

**Figure I.11:** Origine des métaux lourds dans le sol

**Figure I.12 :** Exemple de colorant anthraquinonique

**Figure I.13 :** Exemple de colorant triphénylméthane

**Figure I.14 :** Exemple de colorant indigoïdes

**Figure I.15 :** Exemple de colorant xanthènes

**Figure I.16 :** Exemple de colorant nitré

**Figure I.17:** Colorant C.I. Acid red 27

**Figure I.18:** Colorant CI Basic green 4

**Figure I.19 :** Colorant direct

**Figure I.20 :** Colorant C.I.mordant bleue 9

**Figure I.21 :** Le phénomène d'adsorption

**Figure I.22 :** Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux

**Figure I.23 :** Classification des isothermes d'adsorption, **S** : Sigmoide ; **L** : Langmuir ; **H** : Haute affinité ; **C** : partition Constante

**Figure II.1:** Diffractogramme de la bentonite brute : Montmorillonite (M), Illite (I), Quartz (Q), Dolomite (D) et Calcite (C).

**Figure II.2:** Courbes ATD et ATG de la bentonite.

**Figure II.3:** Spectres infra rouge de la bentonite brute.

**Figure II.4 :** Clichés MEB de la bentonite brute agrandissement x3000 et x9000.

**Figure II.5:** Détermination du point de charge nulle de la bentonite brute.

**Figure II.6:** Evolution de la conductivité en fonction du volume de  $MgSO_4$  de l'argile brute

**Figure II.7:** Diffractogrammes de la bentonite brute et purifiée

**Figure II.8:** Spectres infra rouge de la bentonite purifiée

**Figure II.9:** Clichés MEB de la bentonite purifiée agrandissement x17000 et x9500

**Figure II.10:** Détermination du point de charge nulle de la bentonite purifiée

**Figure II.11:** Evolution de la conductivité en fonction du volume de  $MgSO_4$  de l'argile purifiée

**Figure III.1:** Organigramme expérimentale de la préparation de la bentonite pontée

**Figure III.2:** Structure moléculaire de CTAB.

**Figure III.3:** Organigramme montrant la méthode expérimentale de la préparation de la bentonite intercalée avec CTMAB

**Figure III.4:** Diffractogrammes de la bentonite brute et modifiée (B-N, B-AL et B-CTAB)

**Figure III.5:** Spectres infra rouge de la bentonite B-Al et B-CTAB

**Figure III.6 :** clichés MEB (a) et (b) de la bentonite pontée **B-Al** agrandissement x9500 et x2000

**Figure III.7 :** clichés MEB (a) , (b) et (c) de la bentonite pontée **B-CTAB** agrandissement x8000 , x1600 et x700

**Figure III.8:** Détermination du point de charge nulle de la bentonite pontée (B-Al et B-CTAB)

**Figure III.9:** Evolution de la conductivité en fonction du volume de  $MgSO_4$  de l'argile pontée B-Al

**Figure III.10:** Evolution de la conductivité en fonction du volume de  $MgSO_4$  de l'argile pontée B-CTAB

**Figure IV.1 :** Effet du temps de contact sur la quantité adsorbée de Pb (II), Cu (II) et Cr(III) par B-Al (Conditions:  $C_0 = 20 \text{ mg/l}$ ,  $\text{pH} = (5-6)$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $m = 0,2 \text{ g}$ )

**Figure IV.2 :** Isothermes d'adsorption de Pb (II) par la bentonite B-Al a 30 ,40 et 50 °C

**Figure IV.3 :** Isothermes d'adsorption de Cu (II) par la bentonite B-Al a 30 ,40 et 50 °C

**Figure IV.4 :** Isothermes d'adsorption de Cr (III) par la bentonite B-Al a 30 , 40 et 50 °C

**Figure IV.5 :** Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre du Cu (II), Pb(II) et Cr (III) par B-Al

**Figure IV.6 :** Cinétique d'adsorption du pseudo seconde ordre du Cu (II), Pb(II) et Cr (III) par B-Al

**Figure IV.7 :** Cinétique d'adsorption par le modèle d'Elovich du Cu (II), Pb(II) et Cr (III) par B-Al

**Figure IV.8 :** Modèle Cinétique de la diffusion intra-particulaire du Cu (II), Pb(II) et Cr (III) par B-Al

**Figure IV.9 :** Modèle Cinétique de la diffusion dans le film liquide du Cu (II), Pb(II) et Cr (III) par B-Al

**Figure IV.10 :** Effet de temp sur la quantité adsorbé du Pb (II), Cu (II) par la bentonite B CTAB ( $C_0 = 20 \text{ mg/l}$ ,  $\text{pH} = (5-6)$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $m = 0,2 \text{ g}$ )

**Figure IV.11 :** Isotherme d'adsorption de Cu (II) par la bentonite B-CTAB a 30, 40 et 50 °C

**Figure IV.12 :** Isotherme d'adsorption de Pb (II) par la bentonite B-CTAB a 30 , 40 et 50 °C

**Figure IV.13 :** Isotherme d'adsorption de modèle Harkins-Jura pour Pb (II) et Cu(II) par la B-CTAB.

**Figure IV.14 :** Isotherme d'adsorption de modèle Temkin pour Pb (II) et Cu(II) par la B-CTAB.

**Figure IV.15 :** Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre du Cu (II), Pb(II) par B-CTAB.

**Figure IV.16 :** Cinétique d'adsorption du pseudo seconde ordre du Cu (II), Pb(II) par B-CTAB.

**Figure IV.17 :** Cinétique d'adsorption par le modèle d'Elovich du Cu (II), Pb(II) par B-CTAB.

**Figure IV.18 :** Modèle Cinétique de la diffusion intra-particulaire du Cu (II), Pb(II) et par B-CTAB.

**Figure IV.19 :** Modèle Cinétique de la diffusion dans le film liquide du Cu (II), Pb(II) par B-CTAB.

**Figure V.1 :** structure chimique du jaune bemaacid E-4G

**Figure V.2 :** structure chimique du JPMX-4R

**Figure V.3 :** Courbe d'étalonnage du spectrophotomètre avec le JBE-4G

**Figure V.4 :** Courbe d'étalonnage du spectrophotomètre avec le JPMX-4R.

**Figure V.5.** Influence de pH sur d'adsorption du JBE-4G et JPMX-4R sur la B-CTAB ( $C_0= 50 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $m= 0.5\text{g}$ ,  $V=20 \text{ ml}$ , temps =3h)

**Figure V.6.** Influence du temps d'agitation d'adsorption du JBE-4G et JPMX-4R sur la B-CTAB ( $C_{0\text{E-4G}} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $C_{0\text{MX-4R}} = 100 \text{ mg/L}$   $T=23^\circ\text{C}$ ,  $m= 0.5\text{g}$ ,  $\text{pH}= 2-3$ ,  $V=20 \text{ ml}$ )

**Figure V.7:** Isotherme d'adsorption du JBE-4G sur la B-CTAB ( $C_0= 200-500 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $T= (23, 40,50) ^\circ\text{C}$ ,  $m= 0.5\text{g}$ ,  $\text{pH}= 2-3$ ,  $V=20 \text{ ml}$ , temps =3h)

**Figure V.8:** Isotherme d'adsorption du JPMX-4R sur la B-CTAB ( $C_0= 200-500 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $T= (23, 40,50) ^\circ\text{C}$ ,  $m= 0.5\text{g}$ ,  $\text{pH}= 2-3$ ,  $V=20 \text{ ml}$ , temps =3h)

**Figure V.9.** Isotherme d'adsorption du JBE-4G et JPMX-4R sur la B-CTAB ( $C_0= 200-500 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $m= 0.5\text{g}$ ,  $\text{pH}= 2-3$ ,  $V=20 \text{ ml}$ , temps =3h)

**Figure V.10 :** Isotherme d'adsorption de modèle Dubinin–Radushkevich (D–R) pour JBE-4G et JPMX-4R par la B-CTAB.

**Figure V.11 :** Isotherme d'adsorption de modèle Temkin pour JBE-4G et JPMX-4R par la B-CTAB.

**Figure V.12 :** Cinétique du pseudo second ordre d'adsorption du JBE-4G et JPMX-4R par la B-CTAB.

**Figure V.13 :** Cinétique d'adsorption par le modèle d'Elovich du JBE-4G et JPMX-4R par B-CTAB.

**Figure V.14 :** Modèle Cinétique de la diffusion intra-particulaire du JBE-4G et JPMX-4R par B-CTAB.

**Figure V.15 :** Modèle Cinétique de la diffusion intra-particulaire (deuxième partie linéaire) du JBE-4G et JPMX-4R par B-CTAB.

**Figure V.16 :** Modèle Cinétique de la diffusion dans le film liquide du JBE-4G et JPMX-4R par B-CTAB.

**Figure V.17.** Influence de pH sur d'adsorption du JBE-4G et JPMX-4R sur la B-Al ( $C_{0E-4G} = 50$  mg/L,  $C_{0MX-4R} = 100$  mg/L,  $m = 0,5$  g, temps 3h,  $v = 20$ ml,  $T = 22^{\circ}\text{C}$ ).

**Figure V.18.** Influence du temps d'agitation d'adsorption du JBE-4G et JPMX-4R sur la B-Al ( $C_{0MX-4R} = 200$  mg/L,  $C_{0E-4G} = 200$  mg/L,  $\text{pH} = 2-3$ ,  $m = 0,5$  g,  $t = 3$ h,  $v = 20$ ml,  $T = 22^{\circ}\text{C}$ ).

**Figure V.19:** Isotherme d'adsorption du JBE-4G et JPMX-4R sur la B-Al ( $C_0 = 200-500$  mg  $\text{l}^{-1}$ ,  $T = 22^{\circ}\text{C}$ ,  $m = 0.5$ g,  $\text{pH} = 2-3$ ,  $V = 20$  ml, temps = 3h)

**Figure V.20:** Isotherme Langmuir d'adsorption du JBE-4G et JPMX-4R sur la B-Al ( $C_0 = 200-500$  mg  $\text{l}^{-1}$ ,  $T = 22^{\circ}\text{C}$ ,  $m = 0.5$ g,  $\text{pH} = 2-3$ ,  $V = 20$  ml, temps = 3h)

**Figure V.21:** Isotherme Freundlich d'adsorption du JBE-4G et JPMX-4R sur la B-Al ( $C_0 = 200-500$  mg  $\text{l}^{-1}$ ,  $T = 22^{\circ}\text{C}$ ,  $m = 0.5$ g,  $\text{pH} = 2-3$ ,  $V = 20$  ml, temps = 3h)

**Figure V.22 :** Modèle Cinétique de la diffusion intra-particulaire du JBE-4G et JPMX-4R par B-Al.

**Figure V.23 :** Modèle Cinétique de la diffusion intra-particulaire (deuxième partie linéaire) du JBE-4G et JPMX-4R par B-Al.











## RESUME

Ce travail a pour objectif d'étudier le potentiel d'adsorption de matériaux naturels pour traitement des eaux usées chargés en polluants métalliques et organiques.

La benetonite, issue de gisement de M'Zila (Mostaganem- Algérie) est utilisée comme adsorbant à l'état brute et modifiée afin de récupérer des métaux lourds (plomb, chrome et cuivre) et des colorants (jaune bemacide E-4R et jaune procion Mx-4R) en phase aqueuse. Deux complexes inorgano- et organo-montmorillonites à grandes surfaces spécifiques ont été préparée par intercalation d'une bentonite par deux solutions pontantes, à base d'aluminium ( $Al_{13}$ ), et de bromure de cétyl-triméthyl ammonium (CTAB). Les matrices CIM et COM préparées sont caractérisées par plusieurs méthodes telles que : DRX, MEB, BET, spectroscopie IRTF, ATD/ATG. La caractérisation des deux adsorbants a montré que le pontage a été bien réalisé en augmentant l'espace basal des feuilletts, ainsi que l'amélioration de la surface spécifique. Les données expérimentales montrent que le modèle de Freundlich simule mieux les isothermes d'adsorption des métaux lourds étudiés. Ce processus d'adsorption est de nature physique et suit une cinétique de second ordre contrôlée par une diffusion intra particulaire. L'étude thermodynamique pour les deux métaux  $Cr^{3+}$  et  $Pb^{2+}$  a montré que le processus de rétention est spontané et endothermique. Les résultats d'adsorption des colorants E-4R et Mx-4R par la B-Al et B-CTAB, ont montré que la B-CTAB présente la meilleure capacité de rétention des deux colorants. Le modèle de Freundlich décrit mieux ces isothermes d'adsorption. L'étude cinétique obéit à la loi de vitesse de réaction du pseudo-second ordre et suit également la diffusion d'intraparticulaire. L'étude thermodynamique a révèlé que ce processus est de type physique, exothermique et spontanée.

**Mots clés:** Bentonite, adsorption, métaux lourds, colorants.

## ABSTRACT

This work has goal to study the adsorption potential of natural materials for wastewater loaded metal and organic pollutants.

The benetonite, deposit after M'zila (Mostaganem- Algeria) is used as adsorbent in the raw state and modified to recover heavy metals (lead, chromium and copper) and dyes (yellow bemacid E-4R and yellow procion Mx-4R) in aqueous phase. Two complex inorganometallic and organo-montmorillonite with large specific surface areas were prepared by intercalation bentonite by two pontantes solutions based on aluminum ( $Al_{13}$ ) and cétyl triméthyl ammonium (CTAB). CIM and COM prepared matrices are characterized by several methods such as XRD, SEM, BET, FTIR, DTA / TGA. The characterization of the two adsorbents revealed that the bypass was well achieved by increasing the basal area of the sheets, as well as improving the specific surface area. Experimental data show that the model better simulates Freundlich adsorption isotherms of the studied heavy metals. This adsorption process is physical in nature and follows a second order kinetics controlled by intra particle diffusion. The thermodynamic study for metals  $Cr^{+3}$  and  $Pb^{+2}$  showed that the retention process is spontaneous and endothermic. Adsorption results of the colors E-4R and 4R by the Mx-B-Al and B-CTAB showed that the B-CTAB present the better retention capacity of the two dyes. Freundlich model best described the adsorption isotherms. The kinetic study follows the reaction rate law of pseudo-second order and also follows the broadcast of intraparticulate. The thermodynamic study reveals that this process is physical, exothermic and spontaneous kind.

**Keywords:** Bentonite, adsorption, heavy metals, dyes.

## المخلص

في هذا العمل مجموعة من المد مصات تم تحضيرها من خلال استعمال تقنيات مختلفة مثل إقحام البانتونيت بواسطة الألمنيوم ( $Al_{13}$ ) و الامونيوم-سيبتيل ثلاثي (CTAB). من اجل تحديد مميزات هذه المد مصات استعمالنا تقنيات مختلفة (CTAB), MEB, BET, DRX, ATD/ATG. الدراسة التذيقية لخصائص المد مصات المقترحة بينت انها تحتوي على تشكيلة متقوية الأمر الذي أمكننا من استعمالها لإزالة بعض الاصبغة من المياه الملوثة مثل اصفر بيماسيد (E-4R) و اصفر بروسيو (Mx-4R) و دراسة تأثير ايونات بعض المعادن الثقيلة مثل  $Pb^{+2}$ ,  $Cr^{+3}$ ,  $Cu^{+2}$  على هذه الإزالة. هذه الدراسة تبعت بتأثير العوامل التالية: PH, التركيز و زمن الادمصاص الحرارة سرعة التحريك. أظهرت النتائج المحصل عليها ان هذه المد مصات لها القدرة على معالجة المياه الملوثة. و ان عملية الادمصاص على المد مصات المستعملة موصوفة جيدا بعلاقة فرنديش و ان حركية التفاعل من الدرجة الثانية و أظهرت الدراسة الحرارية ان عملية الاحتفاظ هي تلقائية و ماصة للحرارة.

**الكلمات المفتاحية:** البانتونيت الادمصاص المعادن الثقيلة الاصبغة



# **Introduction Générale**

## INTRODUCTION GENERALE

Le thème de l'environnement commence à prendre une importance en 1992 lors de la conférence des Nations Unies pour l'environnement, qui a permis aux cours des dernières années à une évolution des attitudes et de la réflexion, et les différents débats ont dégagé un consensus sur la nécessité d'intégrer à la croissance économique la protection de l'environnement, sur la base d'un concept nouveau «le développement durable».

En Algérie, la situation en matière de dégradation de l'environnement constitue des menaces tangibles contre les ressources naturelles et la santé publique. Depuis l'indépendance, l'Algérie a investi considérablement dans les différents secteurs économiques. Malheureusement, ces derniers ne bénéficièrent d'aucune stratégie qui permette la création d'un harmonieux équilibre avec la nature. L'essor industriel qui a amélioré le mode de consommation et l'augmentation exponentielle de la population, sont parmi les facteurs qui ont amplifié la crise environnementale. Ceci a contribué, d'une part à surexploiter les ressources naturelles, et d'autre part à une augmentation substantielle des déchets, qui a été estimée à 5,2 millions de tonnes par an [1,2].

Le problème de la pollution de l'environnement reste toujours d'actualité car de nombreuses activités industrielles continuent à générer des polluants divers, notamment les effluents industriels et les polluants résultant de l'utilisation intensive de fertilisants, de pesticides, de produits sanitaires, agricoles, pharmaceutiques constituent les causes majeures de pollution de l'environnement.

Ces polluants possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer ces éléments toxiques présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes.

Face à des réglementations de plus en plus restrictives, les industries doivent obligatoirement traiter leurs effluents avant de les réintroduire dans le milieu naturel. De leur côté, les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine,...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination des éléments polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes ou à l'origine de troubles graves pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme.

Dans ce but, diverses techniques de purification sont utilisées : Parmi celles-ci, nous trouvons l'extraction par membrane [3], la coagulation-floculation [4], l'électrolyse [5], l'extraction par solvant [6], l'osmose inverse [7], et l'adsorption [8].

Le traitement par la technique d'adsorption est de plus en plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques ou minéraux, en mettant en jeu des interactions électrostatiques adsorbant-adsorbat. Plusieurs travaux ont montré que l'adsorption sur le charbon actif donne de bons rendements [9], mais les argiles ont montré également un meilleur pouvoir de dégraissant et de décolorant des eaux polluées par des rejets industriels.

Les argiles sont des nanoparticules particulièrement remarquables de par leur ubiquité et leur réactivité. Leur taille nanométrique et leur structure en feuillets offre une grande surface spécifique vis-à-vis de l'adsorption et leur confère un rôle crucial dans la rétention d'un grand nombre de polluants d'origine industriel [10]. L'intérêt accordé à ces matériaux se justifie par l'importance de leur surface développée, par la présence de charges sur leur surface, leur possibilité d'échanger les cations et une large disponibilité dans la nature (plus de 99% de la composition du sol) [11].

L'argile utilisée dans cette thèse est la bentonite (argile type 2:1 famille de la montmorillonite) issu du gisement de M' Zila dans la wilaya de Mostaganem –Algérie et commercialisée par la société Bental. Cette matière a été appliquée à l'état brute et pontée par l'ion hydroxy aluminium  $Al_{13}$  et par le surfactant Céthyl triméthyl ammonium de Brome (CTAB) ou également appelé Héxadécyltriméthylammonium Bromide et Cetrimonium bromide [12]. Le but de ce traitement est d'augmenter les performances d'adsorption de notre matériau pour le piégeage des molécules de grosses tailles.

L'étude présentée dans ce manuscrit a été réalisée au laboratoire des Matériaux Applications et Environnement (LMAE) Mascara, en collaboration avec le laboratoire Géosciences Environnement Toulouse (GET, Université Paul Sabatier, Toulouse, France), est consacrée à récupérer ou à éliminer trois types de métaux lourds : le Plomb, le Cuivre et le Chrome en phase aqueuse, ainsi que deux colorants industriels provenant de la société du textile Soitex-Tlemcen : le Jaune Bemacid E-4R et le Jaune Procion MX-4R, par la bentonite naturelle et celles pontées.

La présente thèse est structurée en cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique. Il est subdivisé en quatre parties, la première donne un aperçu sur les argiles, la deuxième est réservée aux notions sur les métaux lourds, leurs propriétés physicochimiques et les différentes procédures d'éliminations. La troisième partie résume les généralités sur les colorants synthétiques et la dernière discute le phénomène d'adsorption et la modélisation de ce phénomène

Le deuxième et le troisième chapitre sont dédiés à la caractérisation des argiles utilisées dans ce travail. Les matériaux ont été analysés par différentes techniques physicochimiques à savoir, la diffraction des rayons X, l'infrarouge IR, la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse thermique (ATG et ATD), l'analyse chimique et élémentaire par la fluorescence X, la mesure de la surface spécifique (BET), la Capacité d'Echange Cationique et enfin, le point de zéro charge (pHpzc).

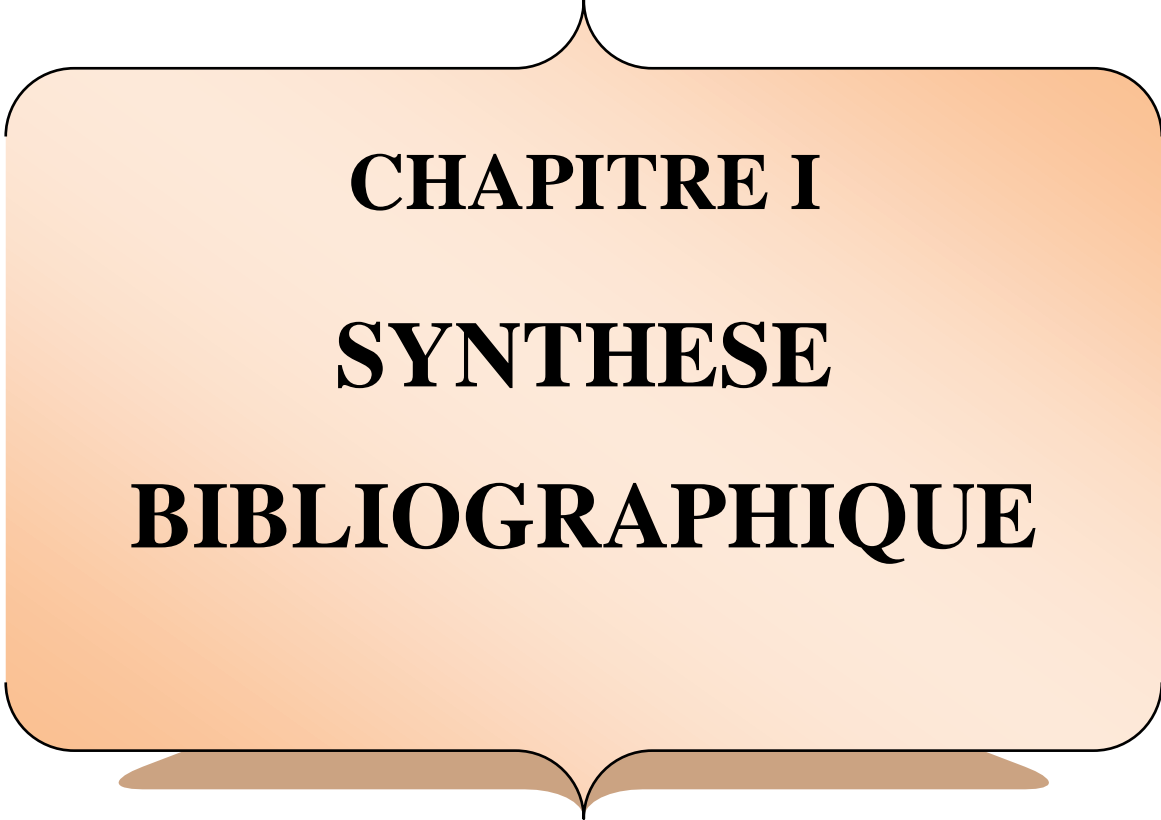
Le quatrième chapitre portera sur l'adsorption des métaux lourds (le plomb, le cuivre et le chrome) par la bentonite pontée (B-Al et B-CTAB). L'influence de certains paramètres comme le temps de contact, la température et le pH, seront exposés. Les isothermes, les modèles d'adsorption suivis d'une étude cinétique et thermodynamique sont également présentés.

Le cinquième chapitre présente les résultats et les discussions concernant la récupération de deux colorants appartenant à deux familles différentes à savoir le Jaune Bemacid E-4R (colorant anionique acide) et le Jaune Procion MX-4R (colorant réactif). Pour l'étude cinétique nous avons utilisé plusieurs équations telles que le pseudo-premier ordre et pseudo second ordre et le modèle de la diffusion. L'étude thermodynamique a été également examinée.



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement (MATE). Etat de l'environnement et politiques suivies. Alger. Algérie, 2003.
- [2] Y. Kehila et al. Approche méthodologique pour la mise en place d'outils de conception, de suivi et de contrôle des installations de traitement et d'élimination des déchets solides urbains dans les Pays en Développement (PED): rôle de la recherche interuniversitaire. Mostaganem. Algérie, 2006.
- [3] B. Sengupta, S. Mathurkumar, A. Bhakhar and R. Sengupta, *Hydrometallurgy*, 89, (3-4), 311-318, 2007.
- [4] M. Karthik, N. Dafale, P. Pathe, T. Nandy, Biodegradability enhancement of purified terephthalic acid wastewater by coagulation–flocculation process as pretreatment, *Journal of Hazardous Materials*, 154 (1-3), 721-730, 2008.
- [5] O. Lafont, De l'apprentissage au Prix Nobel : le fabuleux destin d'Henri Moissan ; *Annales Pharmaceutiques Françaises*, 66 (1), 28-33, 2008.
- [6] F. Testard, L. Berthon and A. Thomas, *Comptes Rendus Chimie*, 10 (10-11), 1034-1041, 2007.
- [7] A. Thekkedath, W. M. Naceur, K. Kecili, M.D. Sbai, A. Elana, L. Auret, H. Suty, C. Machinal, *Comptes Rendus Chimie*, 10 (9), 803-812, 2007.
- [8] M.C.P.A. Moura, Utilização de microemulsões como agentes modificadores de superfícies para remoção de íons metálicos, Thèse de Doctorat, PPGEQ, UFRN, Natal (Brasil), 2001.
- [9] J.F. Elder, *Metal Biogeochemistry in Surface-Water system- A review of Principles and Concepts*. 1013, United States Geological Survey, 1988.
- [10] F. Mourad, Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculant minéral et biologique, Thèse de Magister, Université de Tizi-ouzou, 2012.
- [11] L. Amirouche , Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, Thèse de Magister, Université de Tizi-ouzou, 2011.
- [12] J.J. Doyle and J.L. Doyle. A rapid DNA isolation procedure for small quantities of fresh leaf tissue *Phytochemistry Bulletin* 19,11-15, 1987.



**CHAPITRE I**  
**SYNTHESE**  
**BIBLIOGRAPHIQUE**

## CHAPITRE I

### SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>Partie I : LES ARGILES</b>	6
I.1. Généralités sur les argiles	
I.1.1 Introduction	
I.1.2 Définition	
I.1.3 Domaines d'études	
I.1.4 Argiles et environnement	
I.1.5 Minéralogie et cristalochimie des argiles	
I.1.6 Classification des minéraux argileux	
I.1.7 La Bentonite	
I.1.8 Les argiles pontées	
<b>Partie II : METAUX LOURDS</b>	22
I.2.1 Introduction	
I.2.2 Définition des « métaux lourds »	
I.2.3 Origine de la contamination des sols par les métaux lourds	
I.2.4 Caractéristiques générales des métaux lourds	
II.2.5 Techniques de dépollution des métaux lourds	
<b>Partie III : LES COLORANTS</b>	31
I.3.1 Historique des colorants	
I.3.2 Origine des colorants	
I.3.3 Classification des colorants	
I.3.4 Application des Colorants	
I.3.5 Toxicité et impact environnemental	
I.3.6 Impacts environnementaux	
I.3.7 Normes et réglementation	
I.3.8 Procèdes de traitement des rejets de textiles	
<b>Partie IV : ADSORPTION</b>	43
I.4.1 Introduction	
I.4.2 Définition	
I.4.3 Description du Mécanisme D'adsorption	
I.4.4 Classification des Isothermes D'adsorption	
I.4.5 Modélisation des isothermes d'adsorption	
I.4.6 Modélisation de la Cinétique d'adsorption	
I.4.7 Etude Thermodynamiques	
I.4.8 Facteur influençant L'équilibre	
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	58

# **CHAPITRE I**

## **SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

La synthèse bibliographique présentée dans ce chapitre est divisée en quatre parties : Dans la première étude nous avons rappelé des notions importantes concernant les argiles, on a présenté la pollution de l'eau induite par les micropolluants organiques et inorganiques et plus précisément par trois métaux lourds ( $Pb^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Cr^{+2}$ ), les colorants de textiles industriels (Jaune Bemacid E-4G, Jaune Procion MX-4R) qui sont toxiques et nécessitent un traitement efficace avant son rejet dans le milieu naturel. Nous avons présenté des généralités sur les différentes techniques les plus utiles et les plus répandues de traitements en particulier l'adsorption, qui est une méthode de dépollution non destructive.

## PARTIE I LES ARGILES

### I.1. GENERALITES SUR LES ARGILES

#### I.1.1 Introduction

L'argile est une matière première utilisée depuis la plus haute antiquité. Le mot argile vient du grec "argilos" dérivé de "argos" qui veut dire blanc, ou du latin "argila"; c'est la couleur du matériau utilisé en céramique qui a conduit les anciens à lui donner ce nom [1].

Le mot argile peut être défini par les géologues comme étant une particule dont la dimension est inférieure à 4 micromètres quelque soit sa nature minéralogique, ou comme étant un minéral de la famille des phyllosilicates (silicates en feuillets). Ils sont à l'origine liés à des molécules d'eau par rapport aux autres silicates. Les minéraux argileux sont alors des phyllosilicates hydratés de petite taille [2].

Les argiles sont généralement cristallisées, on les trouve très fréquemment dans les sols et les roches sédimentaires. Tandis que les minéraux comme les illites ou les chlorites sont fréquents dans la fraction silteuse des roches magmatiques et métamorphiques [3].

#### I.1.2 Définition

Dans la bibliographie, il existe différentes propositions de définitions, par exemple, Eslinger et Peaver [4] définissent les argiles comme un minéral qui domine la fraction fine < 2 microns des roches et des sols. Les argiles, ou roches argileuses sont un mélange de minéraux et d'impuretés cristallines. Souvent hydratés, de forme lamellaire ou fibreuse. Telles que les argiles sableuses, les argiles calcaires ou marnes et les argiles bitumeuses [5].

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par :

- Leur abondance dans la nature,
- L'importance des surfaces spécifiques qu'elles développent,
- La présence de charges électriques sur ces surfaces,
- Capacité d'échange cationique, hydratation et gonflement, ce qui confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [6].

L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, etc...) et de certaines impuretés [7].

Les impuretés sont constituées de :

- Oxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).
- Minéraux ferrières : l'hématite  $Fe_2O_3$ , la magnétite  $Fe_3O_4$ .
- Carbonates : la calcite  $CaCO_3$ , la dolomite  $CaMg(CO_3)_2$ .
- Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite  $Al(OH)_3$ .
- Matières organiques

### I.1.3 Domaines d'études

Selon sa variété, l'argile se révèle être un minéral très utile. On peut faire ainsi des tuiles et briques, des poteries en jouant sur sa capacité de modelage une fois mélangé à l'eau. L'argile sert aussi à la fabrication du ciment. Les argiles apportent aux géologues des informations sur les conditions environnementales (source, condition de formation, diagenèse...). Les ingénieurs pétroliers déduisent les conditions thermiques des gisements (degré de maturation). Les ingénieurs en génie civil s'intéressent aux propriétés des argiles en tant que matériel industriel (réfractaires, matériaux de construction). Les agronomes analysent les propriétés d'hydratation et d'adsorption des argiles pour concevoir les fertilisants (Figure I.1).

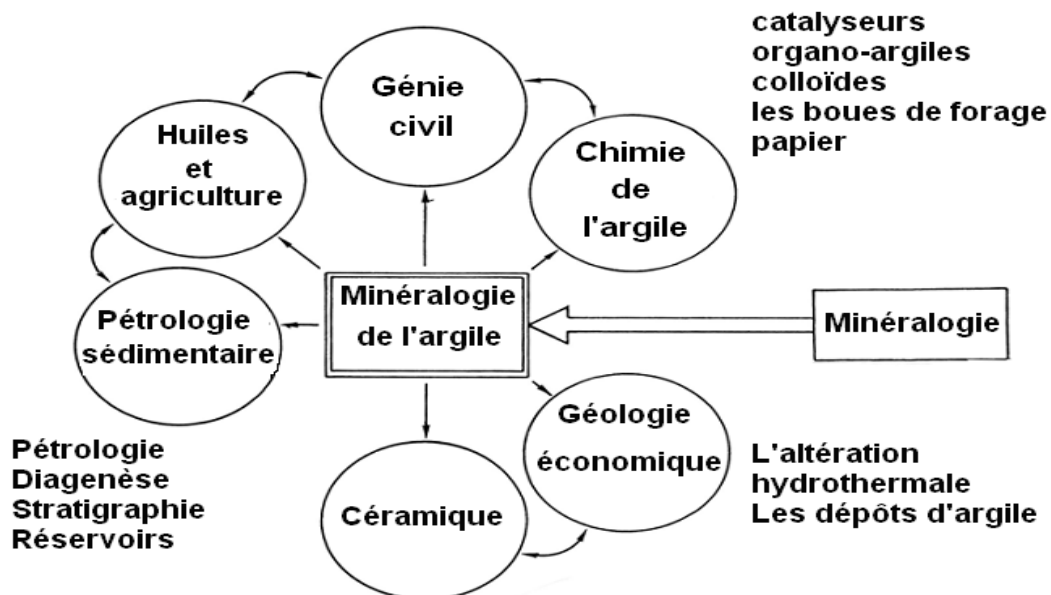
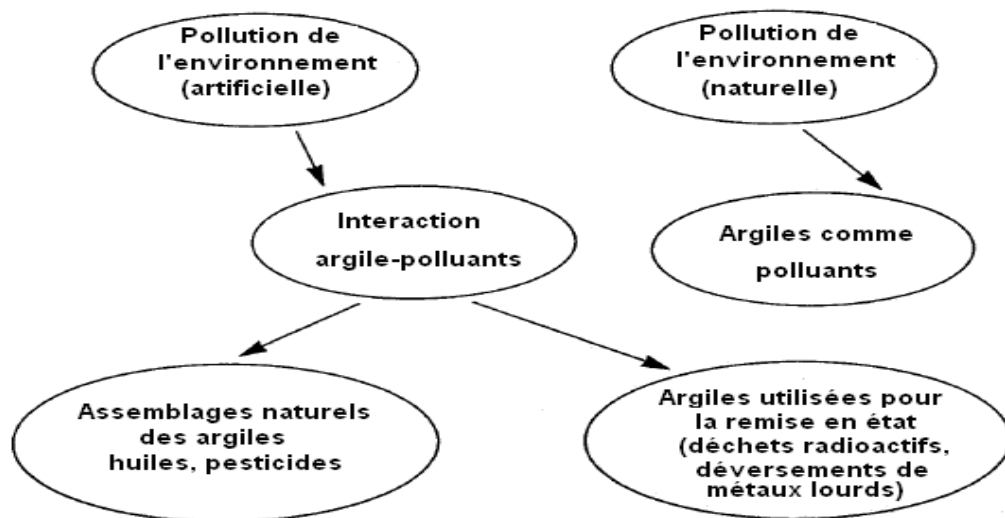


Figure I.1: Domaines d'études des argiles.

## I.1.4 Argiles et environnement

Dans le domaine environnemental, les argiles ont un rôle important et significatif (figure I.2):

- rôle des argiles dans les sols contaminés par exemple, le transport des isotopes radioactifs et leur réactivité vis-à-vis de ceux-ci (rétention du  $^{137}\text{Cs}$  après l'accident de Tchernobyl) [8] ;
- rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols comme un support solide;
- rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges.



**Figure I.2 :** Rôle des argiles dans l'environnement.

Suite aux propriétés d'adsorption et d'absorption des argiles et leur capacité à former des complexes organo-minéraux, ils interviennent dans l'élimination des éléments traces dans les eaux naturelles et dans les sols. Ces éléments peuvent être rapidement piégés par la phase particulaire par des colloïdes, mais l'efficacité du processus dépend des propriétés et de la concentration du polluant et de facteurs environnementaux qui affectent les propriétés de surface des colloïdes [9].

L'adsorption de ces éléments est une accumulation d'espèces chimiques à la surface des argiles, tandis que l'absorption est le processus d'incorporation des polluants dans la structure argileuse.

La surface argileuse, étant chargée négativement, est neutralisée par des cations positifs venant de la solution en contact, qui constituent la charge diffuse ou couche de Gouy.

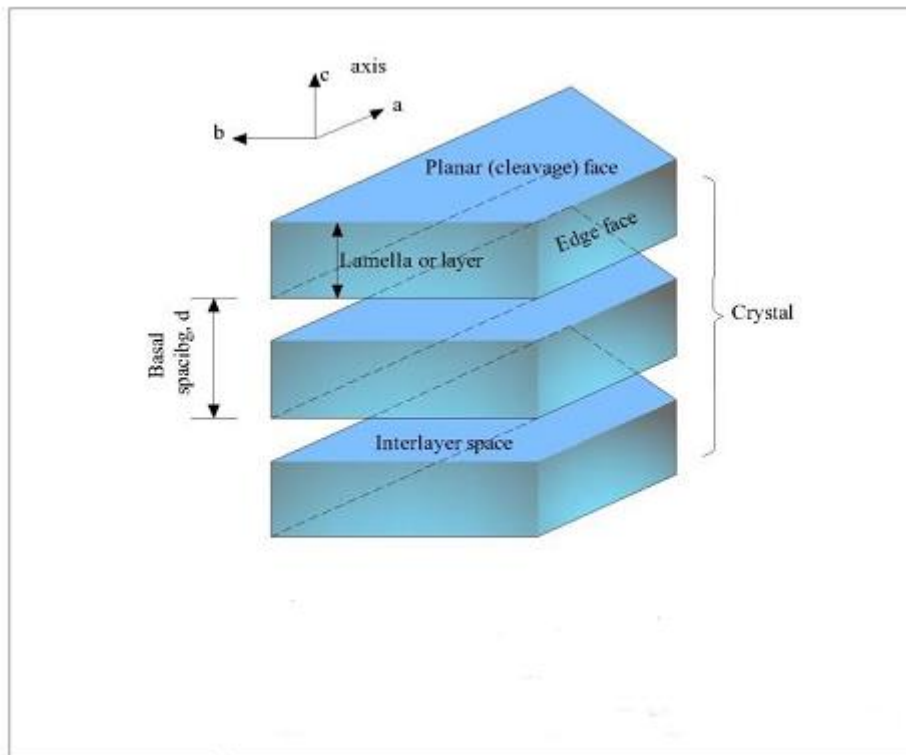
### I.1.5 Minéralogie et cristallographie des argiles

Depuis plus d'un demi siècle, certains scientifiques internationaux comme Brindley et Brown (1980), Grim (1953), Caillère et Hénin (1982) [10], d'autres ont proposé une classification et une terminologie homogène des minéraux argileux.

Les minéraux argileux de la famille des phyllosilicates se présentent sous forme de plans parallèles nommés feuillets :

On distingue 4 niveaux d'organisation:

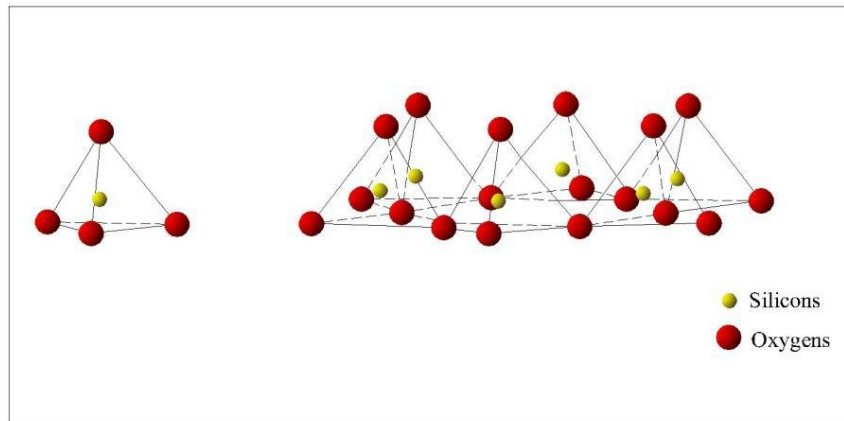
- les plans sont constitués par les atomes (tétraèdres);
- les couches tétraédriques ou octaédriques, sont formées par une combinaison de plans;
- les feuillets correspondent à des combinaisons de couches;
- le cristal résulte de l'empilement de plusieurs couches (Figure 1.3).



**Figure I.3 :** Structure générale des phyllosilicates [11].

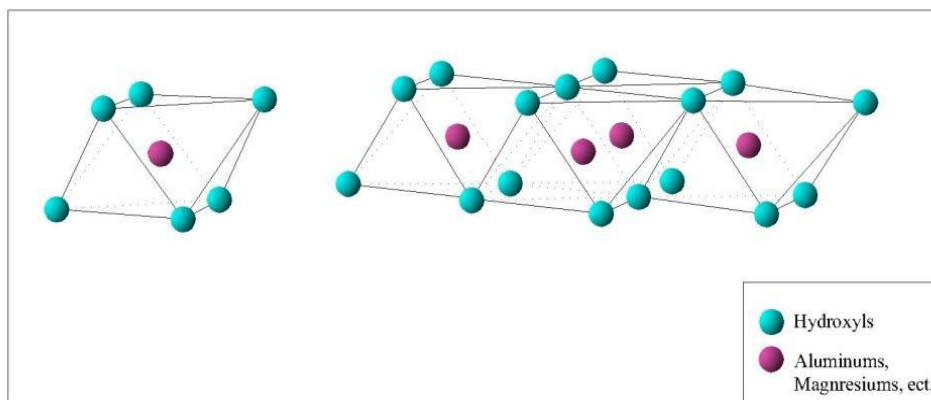
- ❖ Couches tétraédriques principalement siliceuses, l'oxygène occupe les sommets du tétraèdre et le centre est occupé par Si [12].





**Figure I.4 :** Eléments structuraux : les tétraèdres [13].

- ❖ Couches octaédriques principalement alumineuses de 4Å, les octaèdres formés par des oxygènes et le centre est occupé par un atome d'Al.



**Figure I.5 :** Eléments structuraux : les octaèdres [13].

- ❖ Une distance caractéristique, appelée "espace interfoliaire" qui peut être vide ou occupé par des cations et molécules d'eau, il peut exister des substitutions dans les couches tétraédriques ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) et dans les couches octaédriques ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ), ces substitutions entraînent un déficit de charge positive qui confère à l'ensemble du feuillet une charge négative et qui est compensée à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs [14].

### I.1.6 Classification des minéraux argileux

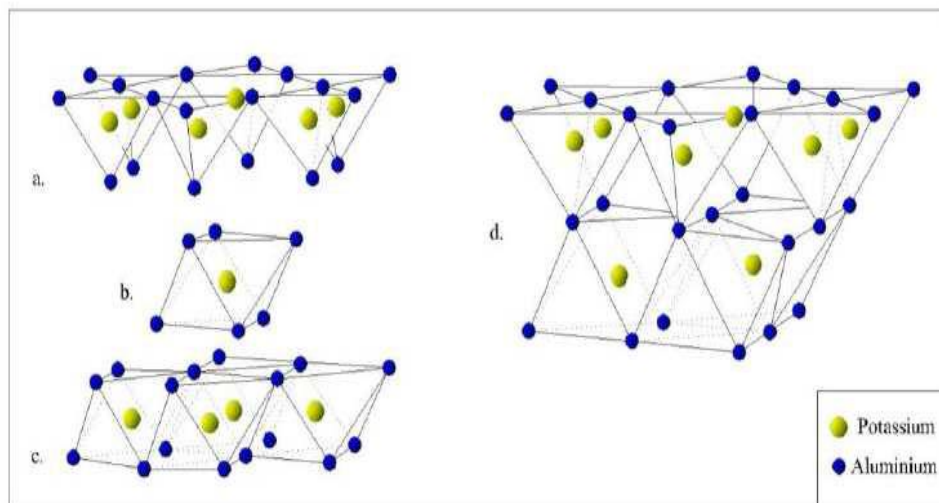
On trouve dans la littérature des modèles différents pour la classification des phyllosilicates, la première classification adoptée en 1966 par le comité de nomenclature de l'Association Internationale Pour L'Etude des Argiles (AIPEA) [15] s'appuie sur les grandes données structurales. La deuxième établie par Mering et Pedro (1969) [16] prend en compte la localisation des substitutions, leur distribution et le type de cations compensateurs, on distingue 3 grandes familles [17, 18] :

#### a. Les minéraux à 7Å de type 1/1

Ils sont constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique, accolée à une couche octaédrique, son épaisseur est d'environ 7 Å, l'exemple le plus cité est la kaolinite.

#### ➤ La kaolinite

C'est le minéral le plus abondant de la famille des phyllosilicates **1/1**, [19] souvent associée à d'autres minéraux. La présence de quartz est quasi systématique, provenant des processus géologiques de formation des argiles. Pour les mêmes raisons, on rencontre souvent des impuretés sous forme d'oxydes, de micas et / ou de feldspaths (figure I.6) [20].



**Figure I.6** : Modèle structural de kaolinite : **a-** feuillet tétraédrique, **b-** octaèdre- les atomes coordonnés peuvent être Al, Fe, ou Mg, **c-** feuillet octaédrique, **d-** modèle schématique de la couche de kaolinite [21].

Le feuillet élémentaire est composé d'une couche tétraédrique à coeur de silicium ( $\text{SiO}_4$ ) et une couche octaédrique à cœur d'aluminium ( $\text{AlO}_6$ ), la capacité d'échange d'ions est très faible de part une occupation totale des sites octaédriques ce qui limite également les possibilités de substitutions d'ions. Néanmoins, il reste une possibilité d'échange en sites tétraédriques entre  $\text{Si}^{4+}$  et  $\text{Al}^{3+}$ . Cette substitution provoque l'apparition d'un défaut de charge qui est rééquilibré par le logement d'un cation compensateur très fortement retenu, la surface spécifique est de l'ordre de  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  [22].

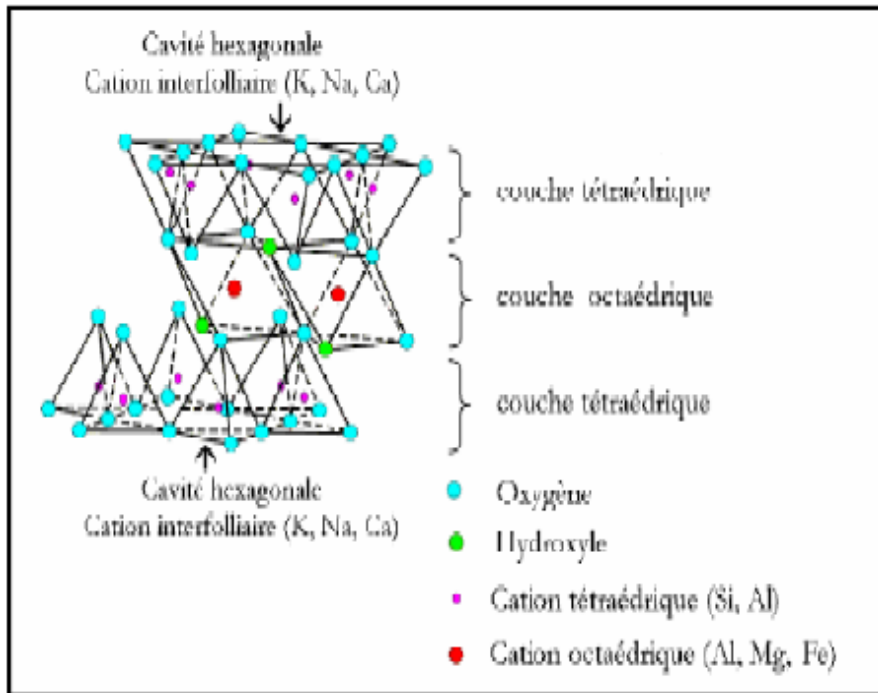
### **b. Les minéraux à 10 Å de type 2/1**

Cette structure comporte trois couches: deux tétraédriques encadrant une couche octaédrique, elle est variable en fonction du contenu de la couche interfoliaire de 9 Å à 15 Å, elle est de :

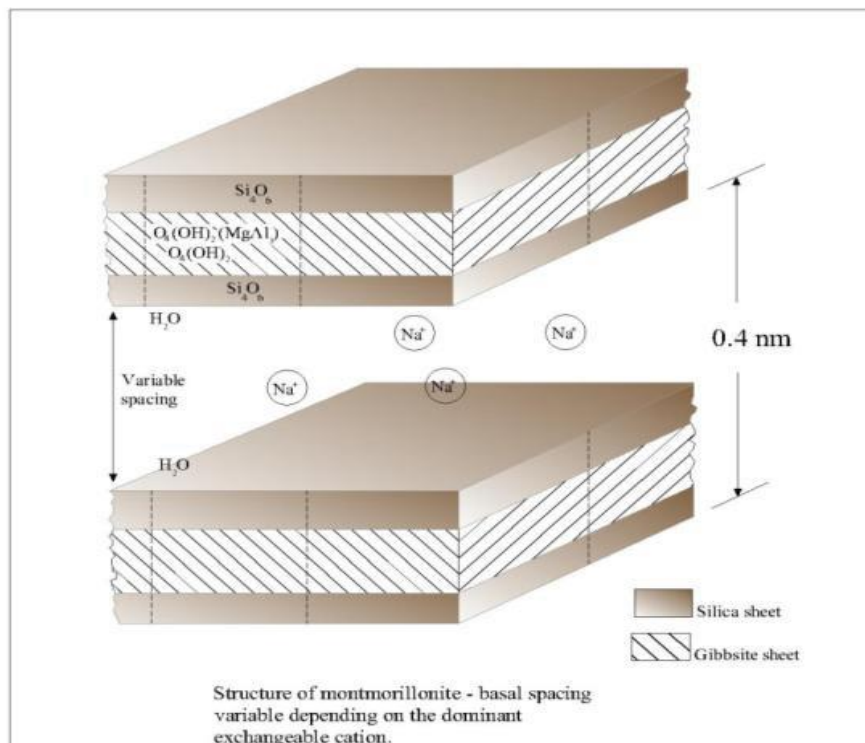
- ▶ 9 Å si l'espace est vide (groupe à pyrophyllites-talcs)
- ▶ 10 Å si les cations interfoliaires sont anhydres (cas de  $\text{K}^+$  pour le groupe des micas et micas durs) ;
- ▶ 12,5 Å si les cations échangeables interfoliaires sont entourés d'une couche d'eau (cas de  $\text{Na}^+$  pour le groupe des smectites et celui des vermiculites).
- ▶ 15 Å si les cations échangeables interfoliaires sont entourés de deux couches d'eau (cas de  $\text{Ca}^{2+}$  pour le groupe des smectites et celui des vermiculites).

### ➤ **Les smectites**

Ce sont des phyllosilicates constitués de deux couches tétraédriques séparées par une couche octaédrique (figure I.7). L'épaisseur totale du feuillet est d'environ 14 Å [23], les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite [24]. Les smectites portent une charge négative à la surface, neutralisée par des cations dits compensateurs, la principale origine de cette charge de surface provient de substitutions isomorphiques résultant du remplacement des cations métalliques du réseau par des cations de la même taille mais de charge inférieure (la plus fréquente est la substitution d' $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Mg}^{2+}$ ). Ces charges entre les feuillets sont responsables à 80% de la capacité d'échange cationique (CEC) [10].



**Figure I.7** : Représentation schématique de la structure d'une smectite [25].



**Figure I.8** : Représentation d'une smectite [26].

Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée, des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire et le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative, cette possibilité de gonflement des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme d'argiles gonflantes.

### c. Le groupe de minéraux à 14Å de type 2/1/1

Cette famille est caractérisée par un feuillet à quatre couches (T, O, T, O) constitué en plus des trois couches de la série 2/1, par une couche octaédrique qui s'insère dans l'espace interfoliaire ; les chlorites, par exemple appartiennent à cette famille (Figure I.9).

#### ➤ Les chlorites

L'espace interfoliaire des chlorites n'est pas occupé par un cation compensateur comme dans les cas précédents, mais par un feuillet d'hydroxydes chargé positivement, l'espace basal caractéristique atteint 14 Å. Les chlorites sont stables à haute température [27].

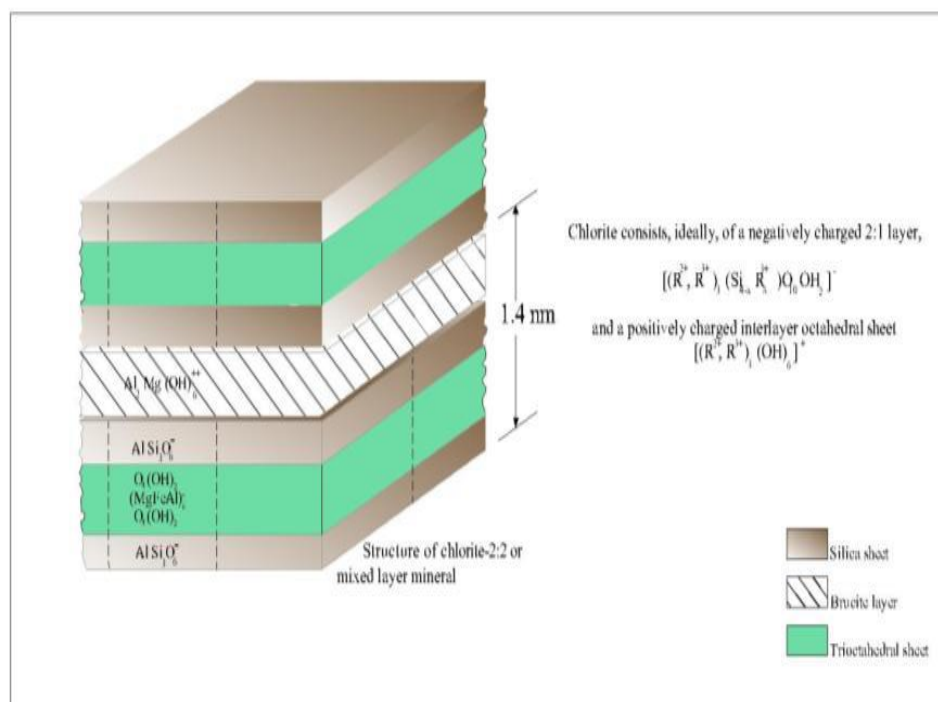


Figure I.9 : Représentation du chlorite [26].

## I.2 LA BENTONITE

### I.2.1 Définition

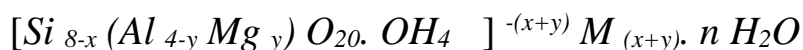
Les matériaux argileux ont été nommés tout d'abord taylorite, d'après les études de William Taylor sur leurs gisements aux États Unis. En 1898, Knight a utilisé le terme bentonite parce que le premier site découvert était proche de Fort Benton dans la région Wyoming/Montana, aux États Unis [28]. La bentonite est une roche volcanique qui s'est déposée sous forme de cendres volcaniques dans des eaux douces ou salées il y a des millions d'années. Ces cendres se sont chimiquement modifiées en bentonite.

La bentonite sodique est formée des cendres déposées dans l'eau de mer, tandis que la bentonite calcique est formée des cendres déposées dans l'eau douce. La bentonite provient aussi de l'altération de roches siliceuses comme le basalte et le granite [29].

Le terme bentonite désigne actuellement le nom commercial d'un minéral qui contient essentiellement des smectites, dont la forme géologique la plus commune est la montmorillonite, appellation dérivant du nom d'un gisement à Montmorillon, au sud de la France. Selon la nature du gisement, la bentonite peut contenir une variété de minéraux autres que la montmorillonite. Il s'agit de minéraux argileux comme l'attapulgite, le kaolin, le mica et l'illite ou de minéraux non argileux comme le quartz, le feldspath, la calcite et le gypse [30].

### I.2.2 Caractères cristallographiques de la montmorillonite

Parmi toutes les phyllosilicates existantes, la montmorillonite est l'une des plus répandue à la surface du globe et de ce fait également très utilisée. Elle fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France) [31]. En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest Algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [32]. La formule idéalisée d'une maille unitaire de la montmorillonite peut décrire [33] :



Le complexe entre crochets indique : le nombre de tétraèdres et octaèdres dans le feuillet.

**M (x+y)**: est le cation échangeable dans l'espace interfoliaire.

**x** : est la proportion d'atome de Si substitué par Al tétraédrique.

**y** : est la proportion d'Al dans la couche octaédrique substitué par Mg.

- La montmorillonite est une argile blanche, généralement sa densité est égale à 2,04. Elle est partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique mais totalement détruite par l'acide sulfurique. La propriété la plus importante est sa capacité d'échange de cations qui varie de 100 à 150 milliéquivalents pour 100g d'argile et sa surface spécifique qui est de 90 m<sup>2</sup>/g (pour la montmorillonite de Maghnia).

### I.2.3 Domaines d'application de la Bentonite

Traditionnellement utilisées comme matière première par les potiers, les bentonites ont de nombreux débouchés dans l'industrie grâce à leurs caractéristiques chimiques (adsorption et absorption des molécules, composition) et physiques (taille des particules) [34]. Dans l'industrie chimique, elles amorcent certaines réactions : Alkylation de phénols [35], dimérisation et oligomérisation d'alcènes [36], synthèse d'aldéhydes [37], Formation d'esters [38].

Les Montmorillonites Mt, quant à elles, ont des capacités d'adsorption très poussées et sont de ce fait employées pour purifier les eaux souillées, dégraisser les laines par piégeage des impuretés. Utilisées comme source de silice et d'alumine les Mt forment les minéraux de base de l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires, des isolants, notamment les Mt sodiques servent à épaissir un grand nombre de liquides : eau douce, eau salée, solvants aliphatiques, huiles végétales, glycols. Exploitée comme charge minérale, l'argile joue un rôle important dans la papeterie et l'industrie du caoutchouc [39].

- La bentonite à base de sodium qui augmente de volume lorsque 'elle est humide et qui peut absorber plusieurs fois sa masse en eau. Cette propriété est mise en valeur dans les mastics pour l'enfouissement de matières polluantes dans le sol. Elle est utilisée dans les puits de forage de pétrole et la recherche géothermique.

➤ La bentonite à base de calcium (pascalite), qui ne possède pas ces propriétés de gonflement, a des applications parapharmaceutiques [40] (excipients, pansements gastro-intestinaux,...). De nombreux travaux [41,42] ont montré que les argiles possèdent aussi des propriétés catalytiques. On retiendra :

- Les catalyseurs argileux dans le cracking des produits pétroliers ;
- Les propriétés catalytiques de la montmorillonite dans la formation des aminoacides et leur polymérisation en peptides ;
- Les essais de polymérisation du benzène en polyparaphénylène sur montmorillonite ;
- Les essais de polymérisation du styrène, du méthacrylate de méthyle et d'autres composés organiques non saturés sur les surfaces de certains minéraux argileux.

Les argiles jouent un rôle significatif dans une gamme variée de problèmes environnementaux et les applications augmentent sans cesse. Parmi celle-ci [43,44] :

- Le rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs et leur réactivité vis-à-vis de ceux-ci (rétention du  $^{137}\text{Cs}$  après l'accident de Tchernobyl) ;
- Leur rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols ;
- Le rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges ;

D'autres utilisations reposent sur ses facultés d'absorption [45] :

- Comme adjuvant pour nourriture animale ;
- Comme dégraissant et décolorant ;
- Pour le génie civil : voiles d'étanchéité, injections de ciment ;
- Pour les boues de forages ;
- Pour la fabrication des moules de fonderie ;
- Pour le bouletage du minerai de fer ;
- Comme additif aux amendements des sols.



### I.2.4 Propriétés des bentonites

#### a. L'hydratation et le gonflement

En présence d'eau, une bentonite peut former un solide hydraté, un gel et/ou une suspension plus ou moins stable. Cela est possible grâce au caractère gonflant de cette argile. Ce gonflement est directement lié au nombre de couches d'eau adsorbées entre les feuillets.

Les montmorillonites possèdent la propriété de gonflement la plus intéressante de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates, il est intéressant de noter qu'une Mt, même séchée à 105°C, présente généralement une distance interfoliaire d'environ 12 Å, témoignant de la présence d'eau liée entre ses feuillets [46, 47].

#### b. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) mesure la capacité d'une argile à échanger des cations. Elle mesure la concentration en cations non fixés dans la couche diffuse et dépend de la charge totale (i.e., charge de surface et structurale). La CEC est fonction du pH, elle est généralement donnée pour un pH neutre (7) [48].

Plusieurs méthodes pour déterminer la CEC ont été engendrées. Au début, la détermination du CEC des argiles a été effectuée en saturant l'argile par un cation puis en éliminant l'excès du sel utilisé pour le traitement. Ce cation est échangé par plusieurs cycles d'échange/lavage par un autre cation [49]. Les solutions recueillies sont employées pour la détermination de la quantité du cation remplacé.

D'autres méthodes ont été proposées par l'utilisation de surfactants cationiques [50], des ions cobalthéxamine [51], silverthiourea [52], cuivré bis-éthylène diamine [53] ou cuivré triéthylène tétramine [54].

Les valeurs de CEC pour les principales familles argileuses sont reportées dans le tableau I.1 [55].

**Tableau I.1.** Surface spécifique et CEC de quelques minéraux argileux.

Minéral	Surface interne ( $m^2/g$ )	Surface externe ( $m^2/g$ )	Surface totale ( $m^2/g$ )	C.E.C. (milliéquiv./100g)
kaolinite	0	10-30	10-30	5-15
illite	20-55	80-120	100-175	10-40
smectites	600-700	80	700-800	80-150
vermiculite	700	40-70	760	100-150
montmorillonite	750-800	80	880	50-150
chlorite	-	100-175	100-175	10-40

### c. Colloïdalité

La Colloïdalité de l'argile vient du fait des charges négatives présentes à la surface des particules sollicitent des forces répulsives entre les grains argileux, et les particules n'auront plus tendance à se réunir en agrégats assurant la stabilité de la suspension. Dans le cas de la Mt, la charge négative est formée par un noyau argileux entouré d'ion  $O^{2-}$  et  $OH^-$  fortement liés, autour du quel gravité un nuage d'ions positifs assurant la neutralisation du système ( $H^+$  et cations échangeables) [56].

Les propriétés colloïdales sont d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles, car elles nous permettent d'éliminer des impuretés non argileuses de densité relativement élevées par sédimentation.

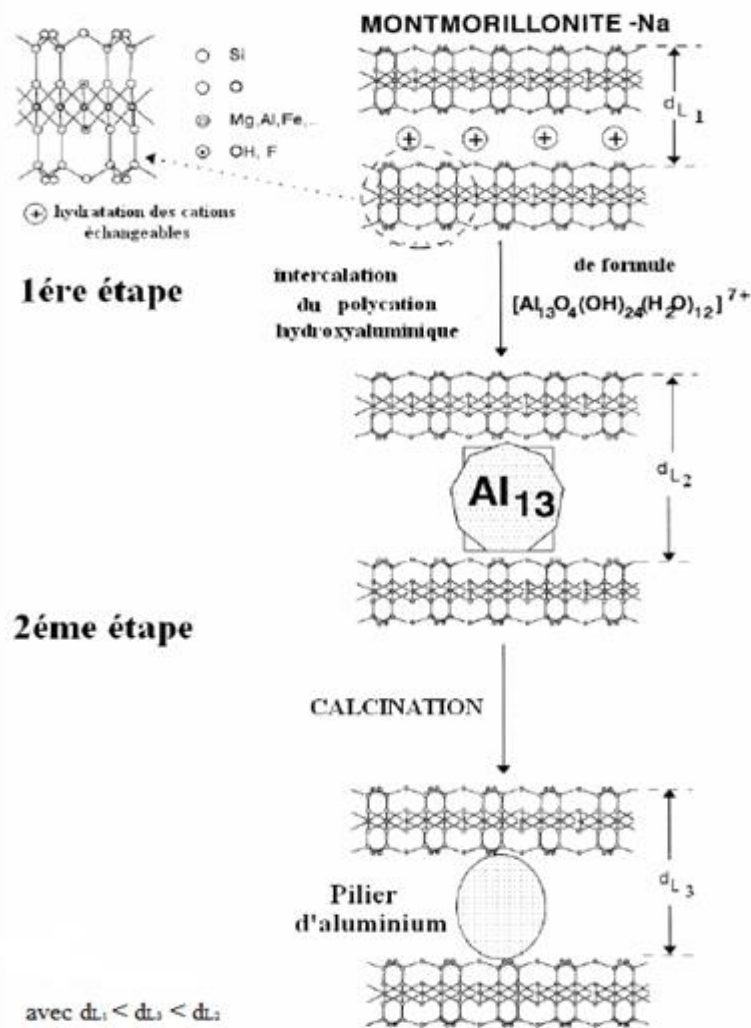
## I.3 LES ARGILES PONTEES

### I.3.1 Généralité

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes par échange cationique des ions compensateurs dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, thermiquement stable avec un grand espacement interfoliaire et dotés de propriétés acido-basiques et redox particulières dépendant du type et des conditions du pontage. Cette nouvelle classe de tamis moléculaire bidimensionnels a suscité l'intérêt des chercheurs au cours de ces vingt dernières années. Elle a fait l'objet de plusieurs publications et brevets [7, 57].

Elle a trouvé des applications dans la séparation, l'adsorption et notamment la catalyse hétérogène. Actuellement, il est connu que la nature du sel précurseur est primordiale dans le pontage, et les intercalaires sont obtenus généralement par hydrolyse d'un sel métallique par une base forte (ou un acide fort) selon la nature et la concentration du métal choisi ainsi que de sa méthode de synthèse [58]. Après calcination, les polycations intercalés, en se transformant en piliers sous forme de grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants, confèrent à ces solides une stabilité thermique élevée, une surface microporeuse développée et une grande acidité [59].

Ce solide ressemble à une zéolithe car il possède une porosité bien définie qui peut engendrer une sélectivité de forme, mais toutefois d'après certains travaux [60, 61], la taille des pores pour ces argiles intercalés est plus grande que celle des zéolithes conventionnelles. Le protocole général de pontage est décrit dans la figure I.10.



**Figure I.10** : Protocole général de pontage

Cependant, les argiles pontées les plus étudiées sont celles intercalées par les polycations hydroxyaluminiques de structure  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$  noté  $Al_{13}$  [62, 63]. Pour sa part Hsu [64], en se basant sur le traitement d'une argile par plusieurs solutions d'hydroxyde d'aluminium de différentes acidités, conclut que les espèces polynucléaires d'aluminium se fixent sur les sites d'échanges dans les espaces interfoliaires du minéral utilisé. Les années 1970 ont été marquées par un regain d'intérêt pour la modification des argiles par pontage, ce qui a conduit à la spécialisation de certains laboratoires dans l'étude des argiles intercalées. C'est ainsi que Brown et Newman [65] ont examiné la capacité d'échange cationique (C.E.C) de ces solides microporeux après pontage, et ont confirmé par la suite l'irréversibilité de l'échange cationique surtout pour des rapports OH/Al élevés.

## Partie II

### METEAUX LOURDS

#### I.2.1 Introduction

Parmi les polluants pouvant contaminer les eaux, ces dernières années se sont les micropolluants métalliques, plus précisément, les métaux lourds [66]. Ces éléments, souvent considérés comme peu toxiques par rapport à un certain nombre de composés organo-halogénés présentent toute fois l'inconvénient majeur de ne pas être biodégradable. En raison de leur persistance, les métaux lourds ne peuvent être réduits ou éliminés mais sont seulement transformés. C'est pourquoi leurs rejets dans les eaux et les sols constituent à long terme une menace particulière sur l'environnement [67].

Les métaux lourds tels que le plomb, le cuivre, le cadmium, le chrome, le nickel, etc. constituent un problème préoccupant lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution des ressources en eau. Non seulement leur toxicité peut être fort dommageable pour le milieu aquatique, mais leur accumulation au fil de la chaîne alimentaire pourrait avoir des effets plus ou moins graves sur la santé humaine [68].

#### I.2.2 Définition des « métaux lourds »

D'un point de vue purement chimique, les éléments de la classification périodique formant des cations en solution sont des métaux. D'un point de vue physique, le terme « métaux lourds » désigne les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes (environ 65 éléments), caractérisés par une forte masse volumique supérieure à  $5 \text{ g/cm}^3$  [69] (Tableau I.2). D'un autre point de vue biologique, on en distingue deux types en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques : métaux essentiels et métaux toxiques.

- Les métaux essentiels sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques [70]. Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil, c'est le cas du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du zinc (Zn), du fer (Fe). Par exemple, le zinc (Zn), à la concentration du milli-molaire, est un oligo-élément qui intervient dans de nombreuses réactions enzymatiques (déshydrogénases, protéinase, peptidase) et joue un rôle important dans le métabolisme des protéines, des glucides et des lipides [71].

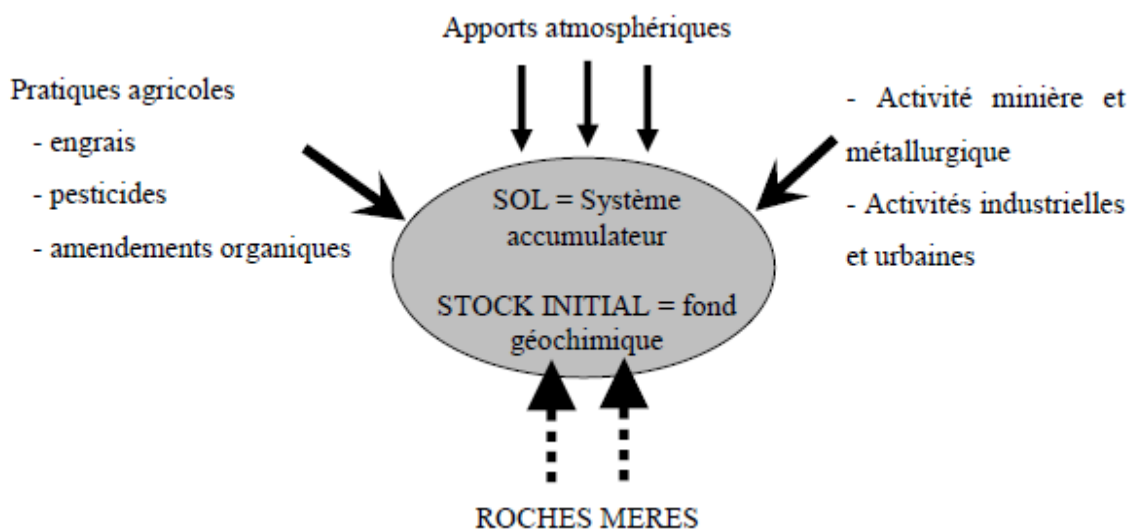
- Les métaux toxiques ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. C'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg) et du cadmium (Cd).

<b>Bloc S</b>												<b>Bloc p</b>					
H		■ Métaux lourds de densité > 5															He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	<b>Bloc d</b>										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Ti	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	<b>Bloc f</b>														
Lanthanides		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Transuraniens		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr		

**Tableau I.2 :** Classification périodique des éléments [72].

### I.2.3 La contamination des sols

Le problème principal avec les métaux lourds comme le plomb, le cadmium, le cuivre et le mercure est qu'ils ne peuvent pas être biodégradés, et donc persistent pendant de longues périodes dans des sols. Leur présence dans les sols peut être naturelle ou anthropogénique (Figure I.11).



**Figure I.11 :** Origine des métaux lourds dans le sol [73].

### **I.2.3.1 Origine naturelle**

Les métaux lourds sont présents naturellement dans les roches, ils sont libérés lors de l'altération de celles-ci pour constituer le fond géochimique [74]. La concentration naturelle de ces métaux lourds dans les sols varie selon la nature de la roche, sa localisation et son âge.

### **I.3.2.2 Origine anthropique**

Cependant, la source majeure de contamination est d'origine anthropique. Au cours des décennies dernières, l'apport de métaux lourds au sol dans le monde s'est étendu ; à l'heure actuelle on l'estime à 22000 tonnes de cadmium, 939000 t de cuivre, 783000 t de plomb, et 1350000 t de zinc [75]. Les principaux types de pollutions anthropiques responsables de l'augmentation des flux de métaux, sont la pollution atmosphérique (rejets urbains et industriels), la pollution liée aux activités agricoles et la pollution industrielle.

### **I.2.4 Caractéristiques générales des métaux lourds**

Les caractéristiques générales données ne concernent que les métaux lourds retenus dans cette étude, à savoir : le plomb (Pb), le cuivre (Cu) et le chrome (Cr).

#### **I.2.4.1 Le plomb**

Le plomb est un élément rare dans l'environnement, la production mondiale de plomb s'est accrue considérablement depuis 1945 [76]. C'est un métal bleu grisâtre, malléable et ductile ; employé pour des applications très disparates depuis l'antiquité. Il est très souvent associé au zinc dans les minerais mais aussi à de nombreux autres éléments: Fe, Cu, Cd, Bi, Sb, Ge, As, Ag, Au qui sont en grande partie (sauf Fe) récupérés lors des opérations métallurgiques.

Les minerais de plomb proviennent d'une coproduction du traitement du minerai de cuivre, de zinc ou d'autres métaux, le principal minerai du plomb est la galène (PbS) très souvent associé à la blende et à la pyrite [77].

➤ **fiche technique**

Numéro atomique	82
Masse atomique	207,2 g/mol
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	11,34 g.cm <sup>-3</sup> à 20°C
Température de Fusion	327 °C
Température d'ébullition	1755 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,154 nm
Rayon ionique	0,132 nm (+II) ; 0,084 nm (+IV)

#### **I.2.4.1.1 Propriétés**

Dans la nature, le plomb a quatre isotopes et se trouve sous les degrés d'oxydation (+II) et (+IV). Les espèces inorganiques sont le plus souvent sous l'état (+II), alors que le degré d'oxydation (+IV) se rencontre dans le plomb des composés organiques.

Le plomb est résistant à l'acide sulfurique. Il est par contre rapidement dissout par l'acide nitrique et solubilisé par les acides organiques (acide acétique, aliments acides) de même que par l'eau, surtout si elle contient des nitrates ou des sels d'ammonium. Par contre, la présence dans l'eau de sels calcaires peut empêcher sa solubilisation [78].

#### **I.2.4.1.2 Utilisation**

L'utilisation du plomb est directement liée à la métallurgie, avec deux pics notables: sous l'empire romain pour la production de la monnaie, les canalisations et la vaisselle ; et pendant la révolution industrielle, le plomb a trouvé des applications dans l'agriculture, l'imprimerie, les peintures et les carburants automobiles.

Depuis 1970 sa principale utilisation par les pays de l'Organisation de Coopération et de Développement Economiques (OCDE), qui en sont de loin les premiers consommateurs, est liée à la production de batteries et d'accumulateurs (75 % de la consommation en 2000) [79, 80].



### I.2.4.1.3 Comportement du plomb dans le sol

Le Pb introduit dans le sol ne subit que peu de transformation et migre relativement peu à travers les différents horizons. Etant peu mobile, il reste généralement fixé à la partie supérieure du sol. Il n'est pas entraîné en profondeur par le lessivage, il en résulte un gradient de concentration selon la profondeur [81, 82]. Le Pb serait le micropolluant métallique le moins mobile dans le sol. Ainsi dans la gamme de pH de 5 à 9 et à concentration totale identique le Pb serait 100 fois moins mobile que le Cd. La grande affinité de la matière organique vis-à-vis de ce métal expliquerait l'accumulation préférentielle de ce métal dans les horizons de surface [83].

### I.2.4.1.4 Toxicité

Le plomb est l'un des métaux les plus étudiés au monde du fait de sa toxicité et de sa présence dans les essences plombées. On estime que 95% de la pollution atmosphérique en plomb provenait du plomb des essences. Ce plomb provenait également de l'industrie principalement sous forme de sulfure de plomb (galène (PbS)), des déblais industriels et de certains pesticides [84].

D'autre part, la principale source de plomb, jusqu'au début des années 90, provenait de l'utilisation de composés organo-métalliques comme anti-détonnant dans les moteurs à explosion. L'excès de plomb dans les plantes induit des troubles physiologiques et biochimiques diminuant la photosynthèse et la transpiration induisant ainsi un retard de croissance. Dans le sol, les micro-organismes sont plus sensibles que les plantes à la pollution en plomb. Cette toxicité vis-à-vis de la flore et faune du sol peut aboutir à l'inhibition de la nitrification [85, 86].

Le plomb est un métal mou qui a eu beaucoup d'application au fil des ans. Il a été largement utilisé dans les produits en métaux, les câbles, les tuyaux mais aussi dans les peintures et les pesticides. Il est considéré parmi l'un des quatre métaux les plus nocifs pour la santé. Il peut pénétrer dans le corps humain par diverse façon et la plus importante c'est lors de l'ingestion de nourriture [87].

Les aliments tels que les fruits, les végétaux, les viandes, les graines, les produits de la mer, les boissons sans alcool et le vin peuvent contenir des quantités significatives de plomb. Une exposition de courte durée à de fortes doses de plomb peut provoquer des vomissements, de la diarrhée, des convulsions, le coma ou même la mort. Cependant, même de petites quantités de plomb peuvent être dangereuses, en particulier pour les nourrissons, les jeunes enfants et les femmes enceintes [88, 89].

Les symptômes d'une exposition prolongée à des quantités plus faibles de plomb peuvent être moins visibles, mais sont néanmoins graves. L'anémie est fréquente et les lésions du système nerveux peuvent entraîner des déficiences intellectuelles. Au nombre des autres symptômes figurent la perte d'appétit, des douleurs abdominales, la constipation, la fatigue, l'insomnie, l'irritabilité et des maux de tête [88].

Le plomb est brûlé dans les moteurs des voitures, ce qui crée des sels de plomb (chlorures, bromures, oxydes). Ces sels de plomb pénètrent dans l'environnement par l'intermédiaire des fumées d'échappement des voitures. Les particules les plus grandes retombent au sol immédiatement et polluent les sols ou les eaux de surface, les particules plus petites parcourent de longues distances dans l'air et restent dans l'atmosphère [90].

Le plomb peut pénétrer dans l'eau potable lors de la corrosion des tuyaux. Ce phénomène est plus susceptible de se dérouler lorsque l'eau est légèrement acide. C'est la raison essentielle qui a amené à changer les tuyauteries destinées au transport d'eau potable par des tuyaux en PVC ou/et en béton pour la sauvegarde de l'être humain et l'environnement.

Le plomb ne peut être détruit, il peut seulement changer de forme. Il s'accumule dans le corps des organismes aquatiques et ceux du sol.

Chez les crustacés ces effets se font ressentir même si de très petites concentrations de plomb sont présentes. Les fonctions des phytoplanctons peuvent être aussi perturbées [91]. Les fonctions du sol sont perturbées par l'intervention du plomb, spécialement près des autoroutes et des terres agricoles [92].

## **I.2.4.2 Le cuivre**

### **I.2.4.2.1 Origine**

Le Cu est un métal largement répandu dans la nature sa concentration moyenne dans la croûte terrestre serait comprise entre 45 et 70 mg/kg selon les auteurs [93], elle est de l'ordre de 50 ppm [94]. On peut le trouver dans la nature soit sous forme libre dans la cuprite (88,8%) soit sous forme d'oxyde de sulfure. Les teneurs les plus élevées (>80 mg/kg) seraient observées dans les roches magmatiques basiques riches en minéraux ferromagnésiens. Les roches granitiques contiennent en général beaucoup moins de Cu [95].

### ➤ Fiche technique

Nom, Symbole, Numéro	Cuivre, Cu, 29
Masse volumique	8920 kg/m <sup>3</sup>
Masse atomique	63,536 u
États d'oxydation	+I, +II
Structure cristalline	Cubique face centrée
Température de fusion	1357,6 K
Énergie de fusion	13,05 kJ/mol

#### I.2.4.2.2 Le cuivre dans le sol

Les teneurs moyennes en Cu d'un sol non contaminé, sont comprises entre 13 et 24 ppm [94]. Goulding et al [96] donnent une concentration maximale "normale" de 100 ppm et une moyenne dans les sols de 20 ppm. Les moyennes les plus élevées sont rencontrées dans les chernozems et les sols châtaîns. Aux teneurs naturelles, les sols se trouvent également enrichis par l'utilisation excessive de fertilisants et de produits agro-sanitaires tels que: les insecticides, les fongicides, les algicides qui sont à la base de sels de Cu, notamment les sulfates de Cu; l'utilisation directe des boues d'épuration sans oublier l'activité industrielle.

#### I.2.4.2.3 Comportement du cuivre dans le sol

Le Cu est considéré comme l'élément le plus mobile des métaux lourds, par référence aux processus supergènes. Bien que la formule la plus commune soit, dans les sols, Cu<sup>2+</sup>; de nombreuses espèces chimiques sont également libérées au cours des processus d'altération. Parmi elles: Cu; CuOH; Cu(OH)<sub>2</sub>; CuO; Cu(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; CuCO<sub>3</sub>; Cu(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>. Tous les ions de Cu sont fortement liés aux sites d'échange minéraux et organiques.

Le Cu réagit très facilement avec les surfaces et les constituants organiques du sol. Il est facilement précipité en présence de différents anions, plus particulièrement les anions sulfures, carbonates, hydroxydes. De sorte que finalement le Cu est très peu mobile dans les sols, [97] sauf dans les conditions extrêmes d'acidité (podzols) ou de gleyfication [93]. Ceci fait que le principal danger du Cu vient de son accumulation à la surface des sols. Il semble que dans les sols cultivés très pauvres en argile, sable ou limon, les apports massifs opérés en surface (traitement fongicide) soient capables de migrer en profondeur.

#### **I.2.4.2.4 Toxicité**

Le maximum ‘normal’ rencontré dans les plantes, selon Mckenzie, [98] est de 15 ppm /MS. Le Cu représente un danger quand il est présent en concentration élevée dans l’environnement. Par son action sur les racines des plantes, le Cu altère leur développement et la perméabilité de leur membrane cellulaire causant le lessivage de certains ions ( $K^+$ ;  $PO_4^{3-}$ ) [97]. Il en résulte des effets toxiques sur les plantes et des baisses de rendement. D’après Pais et Benton, [81] des teneurs totales en  $Cu \leq 7$  ppm entraînent des carences cupriques et en revanche des toxicités apparaissent au-delà de 180 ppm.

Chez l’homme, des symptômes de toxicité aiguë se manifestent par des diarrhées, des nausées, des vomissements et des irritations intestinales. 1gramme de  $CuSO_4$  constitue une dose mortelle; pour plus de 44 mg/L d’eau de boisson, il y a manifestation de gastro-entérites. La toxicité chronique du Cu n’a pas été démontrée chez l’homme, mais une partie de la population y est sensible: maladie de Wilson.

#### **I.2.4.3 Le chrome**

##### **I.2.4.3.1 Origine**

La concentration moyenne du Cr dans l’écorce terrestre serait de 100 à 200 mg/kg selon les auteurs. Mais cette concentration varie grandement selon le type de roches. D’après Mckenzie, [98] le Cr représenterait 0,037%. Les roches magmatiques ultrabasiques (dunites, serpentine, péridot) sont connues pour être extrêmement riches en Cr (de l’ordre de 1500 à 3000 mg/kg). Dans le cas des roches sédimentaires, la teneur en Cr sera beaucoup tributaire de la teneur en fer et éventuellement, de la présence de minéraux détritiques riches en Cr (augite, serpentine) [95]. Le Cr est essentiellement obtenu à partir de la chromite ( $FeCr_2O_4$ ).

##### **I.2.4.3.2 Le chrome dans le sol**

Les sols peuvent également être enrichis par les rejets (retombées atmosphériques, les boues de stations d’épuration) en provenance des différentes sources traitant le Cr. Les minerais de Cr ont trois grands domaines d’application: l’industrie métallurgique (ferrochromes, silichromes et autres éléments d’addition); l’industrie des pierres réfractaires; l’industrie chimique, qui assure en majeure partie la fabrication des diverses combinaisons du chrome, dont la plus importante est le bichromate de sodium. Ces industries constituent les principales sources de pollution par le biais des rejets de leurs effluents, les fumées, etc. [99,100].

### I.2.4.3.3 Comportement du chrome dans le sol: spéciation et mobilité

Le Cr existe sous plusieurs degrés d'oxydation:  $\text{CrO}_2^{2-}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{CrF}_5$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . D'après McKenzie, [98] le Cr se trouve dans le sol sous deux formes: Cr (III) et Cr (VI). Le Cr (VI) est largement transformé en Cr (III) dans les sols et les sédiments (favorisé en conditions anaérobies et pH bas). Le Cr (III) est relativement immobile tandis que Cr (VI) serait mobile. Dans le milieu naturel, seul les oxydes de Mn seraient capables d'oxyder le Cr (III) en Cr (VI).

### I.2.4.3.4 Toxicité

Inhalé le Cr (III) peut provoquer des cancers des voies respiratoires; trouble du métabolisme du glucose; atteintes rénales. Le Cr (VI) provoque des hémorragies gastro-intestinales; il est responsable des ulcères cutanés et d'ulcères de la muqueuse nasale, de dermites, etc.

## **PARTIE III**

### **LES COLORANTS**

#### **I.3.1 Généralités sur les colorants**

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes, animaux et minéraux. Le coût d'obtention était souvent très élevé, et les procédés d'application plus ou moins reproductibles et très fastidieux. Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du 19<sup>ème</sup> siècle. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en général. Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile [101].

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- ✓ dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration du bâtiment, du transport, textiles à usage médical...);
- ✓ dans l'industrie des matières plastiques (pigments);
- ✓ dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques...;
- ✓ dans l'imprimerie (encres, papier);
- ✓ dans l'industrie pharmaceutique (colorants);
- ✓ dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires);
- ✓ dans l'industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires...) [102].

La teinture des textiles a été effectuée depuis les temps les plus reculés. On employait alors uniquement des colorants naturels, mais ces composés ont été presque totalement remplacés par des colorants de synthèse [103]. Une teinture consiste à faire absorber, diffuser des colorants dans les fibres textiles, puis ensuite à les fixer à l'intérieur de celles-ci [104].

On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colour Index [105] sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : CI Acid Orange 7).

## Synthèse bibliographique

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 800 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores.

La molécule qui les contient devient chromogène et celle-ci n'a des possibilités tinctoriales que par l'adjonction d'autres groupements d'atomes appelés : auxochromes [104]. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont donnés dans tableau I.3. Les chromophores sont des systèmes à liaisons  $\pi$  conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [106].

**Tableau I. 3 :** Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [107].

<b>Groupes chromophores</b>	<b>Groupes auxochromes</b>
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (-NR <sub>2</sub> )
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> )	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Donneurs d'électrons (-Cl)

### I.3.2 Classification des colorants

La classification peut être faite selon plusieurs manières: chimique, tinctoriale, commerciale. Toutefois, le classement chimique et tinctorial est le plus fréquent (tableau I.4).

**Tableau I.4:** Classification standard des colorants [108].

<b>Colorants contenant un groupe fonctionnel anionique</b> <ul style="list-style-type: none"><li>- Colorants acides</li><li>- Colorants directs</li><li>- Colorants à mordants</li></ul>	<b>Colorants acquérant une réaction chimique avant l'application</b> <ul style="list-style-type: none"><li>- Colorants de cuves</li><li>- Colorants au soufre</li><li>- Colorants azoïque</li></ul>
<b>Colorants contenant un groupe fonctionnel cationique</b> <ul style="list-style-type: none"><li>- Colorants basiques</li></ul>	<b>Classe spéciale des colorants</b> <ul style="list-style-type: none"><li>- Colorants dispersés</li><li>- Colorants solubles</li><li>- Pigments</li><li>- Colorants naturels</li></ul>

Du point de vue atomistique, les colorants peuvent être soit inorganiques (les atomes de carbone ne sont pas majoritaires dans la composition chimique de la molécule), soit organiques (abondance de carbone dans la formule chimique). De plus, le colorant, qu'il soit organique ou inorganique, peut être d'origine naturelle ou synthétique.

Une autre classification repose sur le critère suivant : un colorant peut exister à l'état solide (on parle de pigment) ou être en solution (la terminologie colorant est conservée). Un pigment consiste en une petite particule qui est insoluble dans l'environnement chimique ou il est appliqué. En d'autres mots, le pigment, pour fixer un substrat, doit être mélangé à certains additifs [109].

#### I.3.2.1 Classification selon la nature chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore [110].



### a. Les colorants azoïques

Sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [111, 112].

Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau.

### b. Les Colorants anthraquinoniques

Ils représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matières colorantes. Avec leurs nuances bleue et turquoise ils complètent les colorants azoïques jaunes et rouges. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle  $>C=O$  sur un noyau quinonique qui est le chromogène [113].

Les chromogènes anthraquinoniques constituent la base de la plupart des colorants naturels rouges, dont le plus célèbres est la garance, qui après détermination de la formule chimique (dihydroxy-1,2-anthraquinone), a été fabriquée synthétiquement sous le nom d'alizarine. La découverte des indigoïdes par leur constitution chimique, mais de qualité moins égale, car très résistants à la lumière et aux agents divers [114]. La figure I.12 donne un exemple de colorant anthraquinonique.

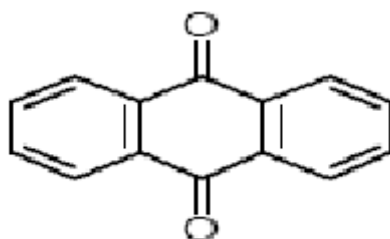
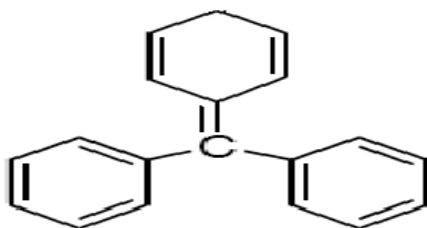


Figure I.12 : Exemple de colorant anthraquinonique.

### c. Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques.

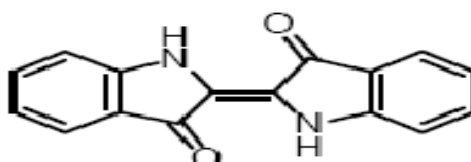
Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [115]. La figure I.13 donne un exemple de colorants triphénylméthane.



**Figure I.13 :** Exemple de colorant triphénylméthane [116].

#### d. Les colorants indigoïdes

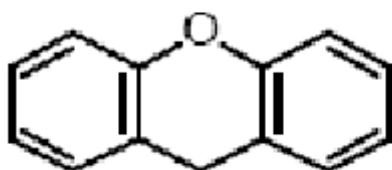
Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [117, 118]. Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo servant principalement à la coloration de jeans, de formule chimique  $C_{16}H_{10}N_2O_2$  [119] (figure I.14).



**Figure I.14 :** Exemple de colorant indigoïdes.

#### e. Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [120] (figure I.15).



**Figure I.15 :** Exemple de colorant xanthènes.

### f. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho et d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [113] (figure I.16).

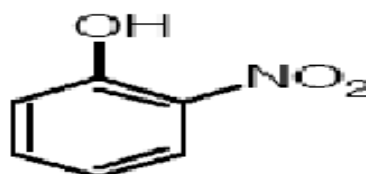


Figure I.16 : Exemple de colorant nitré.

### I.3.2.2 Classification selon le domaine d'application

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application [121]. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [113].

### a. Les colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide [122]. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amine des fibres textiles [123]. La figure I.17 donne un la structure d'un colorant acide.

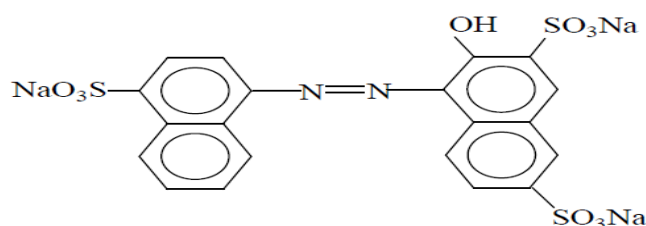
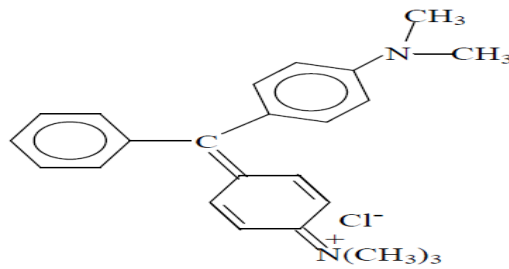


Figure I.17: Colorant C.I. Acid red 27.

## b. Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [123].

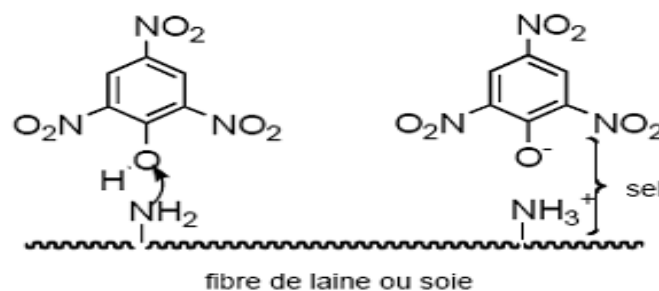
La figure I.18 donne la structure de colorant basique Green 4, un des colorants les plus importants de cette classe est le Bleu de Méthylène.



**Figure I.18:** Colorant CI Basic green 4.

## c. Les colorants directs

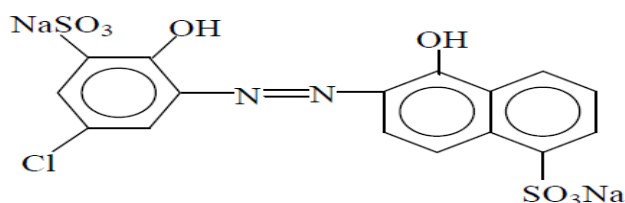
En 1884 fut découvert le premier colorant direct, le rouge Congo, qui permettait de teindre directement le coton sans l'intervention d'aucun mordant. Les colorants directs ou substantifs, tout comme les colorants acides, sont solubles dans l'eau, du fait de la présence de groupes sulfonâtes [114]. Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule (figure I.19).



**Figure I.19 :** Colorant direct.

### d. Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile. La figure I.20 donne un exemple de colorant mordant [119].



**Figure I.20 :** Colorant C.I.mordant bleue 9.

### I.3.3 Toxicité et impact environnemental

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux

#### I.3.3.1 Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés. En effet, des chercheurs [124, 125], ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane [124].

Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermatites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chélite de rouge).

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [125]. En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands [126]. D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le prurit, l'oedème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite [127].

Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de Lépatomes chez l'homme. Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [128].

### **I.3.3.2 Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels**

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible [129].

De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...).

Dans ces conditions la dose létale (DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi une DL50 signifie la mort de 50 % d'espèces animales testés en expérimentation [130]. Les données bibliographiques ont mentionné que :

- Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents dans les industries textiles. Ces résultats ont été obtenus lors des prélèvements effectués sur la cote Est des U.S.A [131].
- le colorant "noir de l'uxanthol G" est très nocif pour les jeunes guppies à la concentration de 5 mg/l.
- la fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1mg/l et 20 mg/l respectivement [132].
- le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 à 2 mg/l [133].
- le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1 mg/l [133].

### I.3.4 Normes et réglementation

La législation sur les rejets d'eaux résiduares devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée d'une réglementation 06-141 sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu hydrique. Le tableau I.5 précise les limites réglementaires de ces rejets [134]. Certaines substances à risques ont été réglementées par le législateur européen, et parfois par les législateurs internationaux, afin d'imposer aux professionnels des obligations visant à protéger le consommateur.

Cette annexe reprend donc l'ensemble des réglementations en termes de toxicité, parmi lesquelles on retrouve celles applicables au secteur textile-habillement. Ces textes font désormais partie intégrante du Dispositif « REACH » au titre des restrictions. Toutefois, certaines substances ne font pas l'objet d'un texte précis mais peuvent avoir des effets néfastes sur la santé du consommateur ou sur l'environnement comme les colorants allergènes et cancérigènes, exemple : le formaldéhyde [135].

**Tableau I.5** : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles [135].

PARAMÈTRES	UNITÉ	VALEURS LIMITES	TOLÉRANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
Température	°C	30	35
pH	-	6.5-8.5	6-9
DBO <sub>5</sub>	mg/l	150	200
DCO	-	250	300
Matière décantable	-	0.4	0.5
Matière non dissoute	-	30	40
Oxydabilité	-	100	120
Permanganate	-	20	25

### I.3.5 Procèdes de traitement des rejets de textiles

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer. Comme nous avons pu le voir auparavant, ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley [136] et Kurbus et al. [137] se divisent en trois modèles :

#### **I.3.5.1 Méthodes biologiques**

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables. Néanmoins, beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique [138, 139].

Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraiter.

#### **I.3.5.2 Méthodes physiques**

##### **a. Adsorption sur charbon actif**

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants. Le charbon actif, adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur est capable d'adsorber la plupart des colorants [140, 141]. Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide.

##### **b. Filtration membranaire**

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [142], mais l'osmose inverse reste la plus répandue [143].



La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran" [144]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension [145], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

### c. Coagulation/floculation

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant d'un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement [146]. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques.

Ces floccs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [136, 147].

### I.3.5.3 Méthode chimique

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour

- Le traitement des organiques dangereux présents en faibles concentrations ;
- En prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante ;
- Le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation ;
- en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [148].

Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont  $H_2O_2$  et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie [149]. Mais l'oxydation seule par  $H_2O_2$  n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada et al. [150] ont proposé de traiter les colorants azoïques par hypochlorure de sodium. Cependant, si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanés comme sous-produits de dégradation lesquels sont cancérigènes pour l'homme [151].

## **PARTIE IV**

### **ADSORPTION**

#### **I.4.1 Introduction**

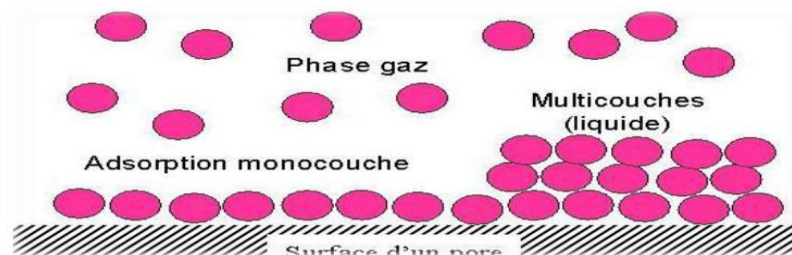
Malgré les récents développements dans le domaine des traitements des eaux usées, et malgré les nouvelles technologies modernes qui sont apparues dans ce domaine, l'adsorption reste encore une procédure fiable pour l'enlèvement des substances toxiques comme les métaux lourds des eaux usées [152]. En effet, l'adsorption des espèces toxiques sur la phase solide est le processus chimique le plus important, affectant leur comportement et leur biodisponibilité [153]. Ajouté à cela que son utilisation est assez large en raison de sa facilité d'emploi [154]. L'adsorption va se traduire par une diminution de la mobilité et de l'accessibilité du polluant [155]. Pour être utilisable à des fins séparatives, elle doit être réversible [156].

#### **I.4.2 Définition et la nature de l'adsorption**

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide ou solide-gaz (figure I.21) [157]. Qualitativement, l'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Elle implique dans tous le cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions.

Cette technique permet de mesurer une disparition des molécules de la phase liquide, mais elle ne permet pas d'identifier les phénomènes mis en jeu. L'adsorption est certainement impliquée, mais on ne peut pas écarter les autres phénomènes de rétention [157].

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement [158], elle peut être physique ou chimique.



**Figure I.21:** Le phénomène d'adsorption

### **I.4.2.1 Adsorption chimique (ou chimisorption)**

La chimisorption s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées qui conduit à la rupture de liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Celle-ci peut être covalente ou ionique [159]. La chimisorption est donc complète lorsque tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat, les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques spécifiques [160].

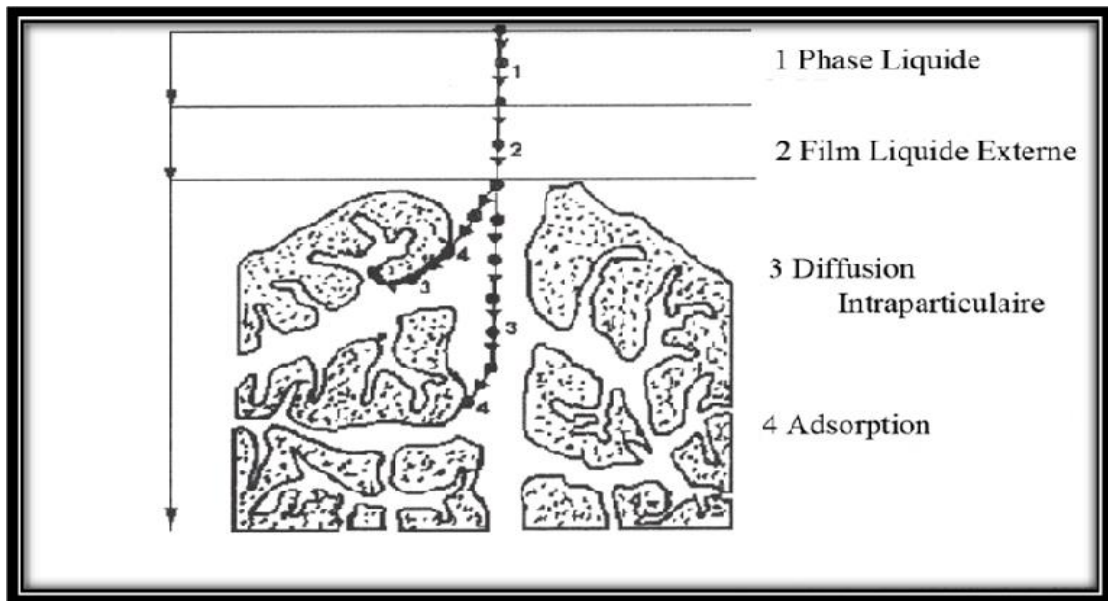
La chimisorption est essentiellement irréversible et engendre une couche monomoléculaire, on peut mesurer la chaleur d'adsorption chimique à partir des isothermes et isobares; généralement la chaleur de chimisorption n'est pas constante mais diminue lorsque la quantité de gaz adsorbée augmente [161]. Ce phénomène peut provenir de l'hétérogénéité de la surface et de l'existence d'une répulsion entre les molécules adsorbées.

### **I.4.2.2 Adsorption physique (ou physisorption)**

La physisorption met en jeu des liaisons faibles du type forces de Van der Waals, il se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa tension de vapeur saturante, à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée. Elle est non spécifique et en général réversible, où l'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales [162, 163].

### **I.4.3 Description du mécanisme d'adsorption**

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



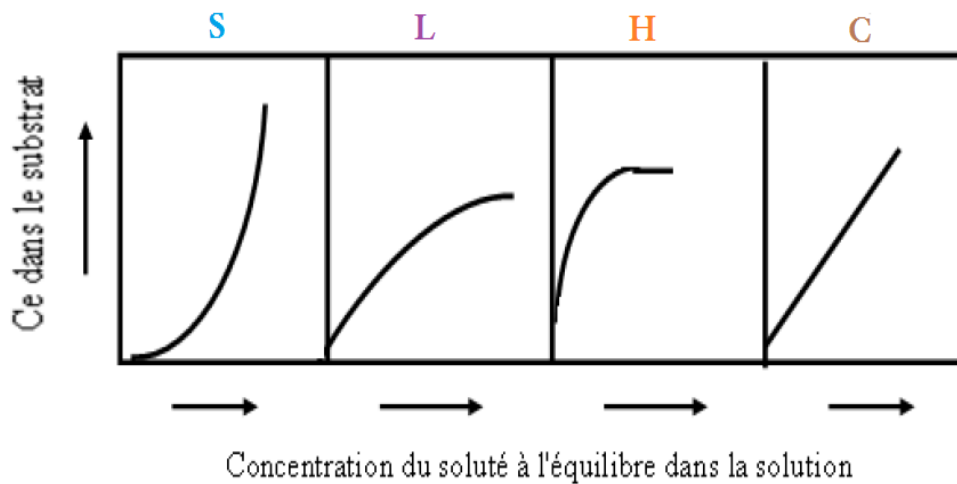
**Figure I.22 :** Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [164].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2)- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3)- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

#### **I.4.4 Classification des isothermes d'adsorptions**

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat – adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par gilles et coll [165]. en quatre principales classes (figure I.23). Ces isothermes ont été reliées assez précisément à divers modes de fixation [166].



**Figure I.23** : Classification des isothermes d'adsorption [167].

**S** : Sigmoide ; **L** : Langmuir ; **H** : Haute affinité ; **C** : partition Constante

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [168]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique
- l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

### ● Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.

### ● Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut.

### ● Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution.

### ● Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier.

#### I.4.5 Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques, afin de faire le lien entre la masse de l'adsorbat fixée à l'équilibre ( $q_e$ ) et la concentration sous laquelle cet équilibre a lieu ( $C_e$ ). Il s'agit de la relation non cinétique  $q_t = f(C_e)$ , et on la nomme isotherme [169]. En général, la concentration de l'adsorbat retenu par l'adsorbant s'obtient en calculant la différence entre la concentration initiale  $C_0$  et la concentration finale du soluté  $C_e$ . Ainsi la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre  $q_e$  par l'équation suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) * \frac{V}{m_{adsorbante}} \quad (I.1)$$

Avec :

$q_e$  : la quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant (mg/g)

$C_e$  : la concentration à l'équilibre du l'adsorbat (mg/l)

$C_0$  : la concentration initiale de l'adsorbat (mg/l)

$m$  : la masse initiale de l'adsorbant (g) ;

$V$  : le volume de solution (L).

Différents modèles ont été mis en place pour quantifier la relation [170] entre  $q_e$  et  $C_e$ . Delà des modèles plus simples ont été élaborés par Freundlich et Langmuir, jusqu'à des modèles plus complexes qui tiennent compte de conditions spécifiques telles que des variations de force ionique, des effets électrostatiques, ou encore des interactions entre molécules d'adsorbat. Parmi les modèles les plus répondus, on distingue :

##### I.4.5.1 Modèles mono-soluté à deux paramètres :

###### ➤ Le modèle simple de Langmuir :

Selon Langmuir (1915), à l'équilibre, a décrit l'équation suivante :

$$q_t = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (I.2)$$

$q_e$  : est la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg/g ou mmol/g) ;

$C_e$  : est la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L ou mmol/L).

Les paramètres  $q_m$  (mg/g) et  $K_L$  (L.mg<sup>-1</sup> ou L.mmol<sup>-1</sup>) représentent respectivement la capacité maximale d'adsorption et le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption. Ce modèle ne prend en compte ni les empilements moléculaires ni les modifications d'énergies d'interaction avec le taux de recouvrement. La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (I.2) en  $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$  permettent de déterminer  $q_m$  et  $K_L$  [171].

La forme de l'isotherme peut être utilisée pour prédire si le système de sorption est favorable ou pas. La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un facteur sans dimensions ( $R_L$ ), appelé aussi facteur de séparation. Il est calculé selon l'équation suivante [172] :

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (\text{I.3})$$

$C_0$ : la concentration initiale (mg/L)

$R_L = 0$  : il est irréversible

$0 < R_L < 1$  : favorable

$R_L = 1$  : linéaire

$R_L > 1$  : non favorable

### ➤ Le modèle de Freundlich :

D'après Van Bemmelen (1888) et Freundlich (1909) ; le modèle empirique basé sur la relation entre la quantité adsorbée  $q_e$  et la concentration résiduelle du soluté  $C_e$ , selon la relation suivante [173]:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n_f}} \quad (\text{I.4})$$

La Linéarisation et la représentation graphique de l'équation (I.5) en  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  permettent de déterminer  $K_f$  et  $n_f$  [171].

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e \quad (\text{I.5})$$

Avec :

$q_e$ : Quantité adsorbée à l'équilibre ;

$C_e$ : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption ;

$K_F$ : constantes tenant compte la capacité d'adsorption ;

$1/n$  : constantes tenant compte la capacité d'adsorption.

La constante  $n$  (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis [174] que des faibles valeurs de  $n$  ( $0,1 < n < 0,5$ ) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ( $0,5 < n < 1$ ) ou faible ( $n > 1$ ). La constante «  $n$  » est très souvent remplacé par «  $1/n$  » ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si  $n$  (ou  $1/n$ ) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C.

### ➤ L'isotherme de Dubinin–Radushkevich (D–R)

Le modèle de Dubinin-Radushkevich [175] ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores. Cette isotherme suppose une surface hétérogène et est exprimée comme suit [176] :

$$\frac{q_e}{q_{mDR}} = \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (\text{I.6})$$

Avec :

$q_e$ : la quantité d'ions métallique adsorbés par poids spécifique (mg/g) ;

$q_m$  : capacité maximum d'adsorption dans les micropores ;

$\beta$  : une constante liée à l'énergie d'adsorption ( $\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$ )

$\varepsilon$  : le potentiel de Polanyi  $\varepsilon = \ln(1 + 1/C_e)$  ;

$C_e$ : la concentration en équilibre des ions métalliques en solution (mg/ L) ;

$R$ : la constante de gaz parfaits ( $\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ) ;

$T$ : température (K) de la solution.



L'isotherme de D-R peut être exprimée par sa forme linéaire comme suit :

$$\ln q_e = \ln q_{\max} - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{I.7})$$

$\beta$  est calculé à partir de la pente du tracé de  $\ln q_e$  en fonction de  $\varepsilon^2$ , et l'énergie moyenne d'adsorption  $E$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) peut être obtenue à partir des valeurs de  $\beta$  [177] en employant équation suivante [154]:

$$E = (-2\beta)^{-1/2} \quad (\text{I.8})$$

Les constantes d'isotherme de Langmuir n'expliquent pas les propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique. Cependant, l'énergie moyenne d'adsorption ( $E$ ) calculée à partir de l'isotherme de D-R fournit des informations importantes au sujet de ces propriétés [178].

- $E < 8 \text{ kJmol}^{-1}$ : la physisorption domine le mécanisme de sorption.
- $E$  est entre 8 et 16  $\text{kJ mol}^{-1}$ , l'échange ionique est le facteur dominant.
- $E > 16 \text{ kJmol}^{-1}$ : la sorption est dominée par diffusion intra particule [174].

### ➤ Isotherme d'adsorption de Harkins-Jura

C'est une isotherme d'adsorption multicouche, qui peut être expliquée par une distribution hétérogène des pores. Elle est exprimée par la relation suivante [179]:

$$q_e = \left( \frac{A}{B + \log C_e} \right)^{1/2} \quad (\text{I.9})$$

Où  $A$  et  $B$  sont des paramètres d'isotherme de Harkin -jura.

La forme linéaire de cette équation est :

$$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B}{A} - \frac{1}{A} \log C_e \quad (\text{I.10})$$

### ➤ Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin [180] repose sur l'hypothèse que, lors de l'adsorption en phase gazeuse, la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroît linéairement

avec le taux de recouvrement  $\theta$ . C'est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène [181].

Plusieurs auteurs [182] proposent d'utiliser ce modèle en phase liquide, en traçant  $q_e$  ou  $\theta$  en fonction de  $\ln C_e$ .

$$\frac{q_e}{q_{max}} = \theta = \left( \frac{RT}{\Delta Q} \right) \ln(K_T C_e) \quad (I.11)$$

$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

$T$  : température absolue (en K)

$\Delta Q$  : Variation d'énergie d'adsorption (en  $\text{J.mol}^{-1}$ )

$K_T$  : constante de Temkin (en  $\text{L.mg}^{-1}$ )

Ce tracé de  $q_e$  en fonction de  $\ln C_e$ , permet de déterminer  $B_T = \frac{RTq_m}{\Delta Q}$

Puis en introduisant une valeur de  $q_m$  (par exemple issue de l'application de Langmuir), de calculer la variation d'énergie d'adsorption  $\Delta Q$ .

#### I.4.5.2 Modèles mono-soluté à trois paramètres

La plupart de ces modèles étant dérivés des modèles simples de Langmuir et de Freundlich, dont il faut optimiser trois paramètres, «  $q_m$  », «  $K$  » et «  $n$  » [183,184].

##### ➤ **Modèle de Redlich-Peterson**

C'est le modèle mono soluté à trois paramètres qui est le plus cité et le plus utilisé dans la littérature parce que, il est annoncé comme le modèle pouvant s'appliquer sur une large gamme de concentration [185-188].

C'est un modèle empirique combinant les paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich. Le modèle est appliqué à l'adsorption en phase aqueuse et gazeuse. Par analogie, son expression en phase liquide est de la forme [184-188] :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_{RP} C_e q_m}{1 + (K_{RP} C_e)^{\frac{1}{n}}} \quad (I.12)$$

Avec :

$q_e$  : quantité adsorbée a l'équilibre ;

$C_e$  : concentration de la solution a l'équilibre ;

$q_m$  : quantité adsorbée maximal (mg/g) ;

$n$  : facteur d'hétérogénéité dépendant des propriétés de surface du matériau.

$K_{RP}$  : constante d'équilibre relative au modèle de Redlich-Peterson.

### ➤ **Modèle de Langmuir-Freundlich**

C'est une équation basée sur les isothermes de Langmuir et Freundlich. Elle décrit bien les surfaces hétérogènes, l'expression dite de « Langmuir-Freundlich » est de la forme [174-189]:

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{q_m K_{LF} (C_e)^{1/n}}{1 + q_m K_{LF} (C_e)^{1/n}}$$

(I.13)

$q_e$  : quantité adsorbée a l'équilibre ;

$C_e$  : concentration de la solution a l'équilibre ;

$K_{LF}$  : constante d'équilibre relative au modèle de Langmuir-Freundlich ;

$q_m$  : quantité adsorbée maximal (mg /g) ;

$n$  : facteur d'hétérogénéité dépendant des propriétés de surface du matériau.

### **I.4.6 Modélisation de la cinétique d'adsorption**

Toutes les études d'adsorption et de désorption de solutés reposent sur la détermination des concentrations des substances étudiées dans une phase liquide. Or l'interprétation dépend de la nature du système étudié [190]. Une représentation simple peut se faire par trois modèles [117].

1. Le matériau adsorbant est non poreux et il y aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles (situation rencontrée avec des suspensions de particules de kaolinite).
2. Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux (situation assez fréquente

rencontrée avec les particules de minéraux argileux constituées de quasi cristaux et possédant des espaces interfoliaires accessibles).

3. Le matériau poreux est complexe avec présence de pores de tailles différentes (micro-macropores). La vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection-dispersion dans les macropores.

Une (ou plusieurs) de ces étapes peut être cinétiquement déterminante (ou limitante). La réaction de surface étant également une étape rapide, certains auteurs [191, 192] considèrent que seules les diffusions de film externe et intraparticulaire gouvernent la cinétique d'adsorption.

#### **I.4.6.1 Modèle de pseudo-premier ordre**

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$ , et la quantité  $q_t$  adsorbée à cet instant, et que l'adsorption est réversible [193]. L'expression de pseudo-premier ordre, est de la forme [194] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (\text{I.14})$$

Un développement de ce modèle prenant en compte la réaction de désorption est également proposée [195, 196] :

L'intégration de l'équation (I.15) donne:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{I.15})$$

Ou:

$K_1$ : constance de vitesse d'adsorption pour une cinétique du pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ );

$q_e$  : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;

$q_t$  : capacité d'adsorption à l'instant  $t$  (mg/g).

#### **I.4.6.2 Modèle de pseudo-second ordre**

Selon Ho et McKay, (1998) ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, il permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible [197]. Il est représenté par la formule suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^n \quad (\text{I.16})$$

L'intégration de l'équation (I.16) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I.17})$$

$K_2$  : constante de vitesse d'adsorption de pseudo deuxième ordre ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$ ).

L'expression suivante démontre la vitesse initiale de sorption  $h$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) [198].

$$h = K_2 q_e^2 \quad (\text{I.18})$$

### I.4.6.3 Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich décrit principalement l'adsorption chimique sur des adsorbants très hétérogènes, mais elle ne donne aucun mécanisme d'interaction précis pour adsorbat - adsorbant [199]. Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (\text{I.19})$$

En simplifiant l'équation d'Elovich [200] : dans les conditions initiales :  $\alpha \beta \gg 1$ ,  $q_t = 0$  à  $t = 0$  et  $q_t = q_t$  à  $t = t$ , l'équation s'écrit comme suit :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{I.20})$$

Où :

$\alpha$  : Le taux d'adsorption initiale en ( $\text{mg/g min}$ )

$\beta$  : Constante reliée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en ( $\text{g/mg}$ ).

### 5.3. Modèle de la diffusion intra particule

Généralement, il existe quatre étapes dans le processus d'adsorption par les solides poreux [201] et qui sont les suivantes:

- Le transfert du soluté de la solution vers la couche limite entourant la particule;
- Le transfert du soluté de la couche limite vers la surface adsorbante;
- Le transfert du soluté vers les sites adsorbants : diffusion dans les micros et macro pores;

- Interactions entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface : adsorption, complexation et précipitation.

#### ❖ Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion intraparticulaire est déterminé par le modèle de Weber et Morris [157]. Ils établissent expérimentalement que lorsque l'adsorption est contrôlée par la diffusion intraparticulaire, la fraction de soluté adsorbée varie proportionnellement avec la racine carré du temps ( $t^{1/2}$ ) durant l'étape initiale de la cinétique d'adsorption pendant laquelle la quantité adsorbée reste inférieure à 20 % de la capacité maximale.

Le modèle de la diffusion intra particule est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = K_{int} t^{0,5} + X_i \quad (I.21)$$

Où :

$K_{int}$  : La constante de la diffusion intra particule de Weber en ( $mg/g \text{ min}^{1/2}$ )

$q_t$  : Quantité adsorbée au temps  $t$  ( $mg.g^{-1}$ )

$X_i$  : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite

$t$  : temps (min)

#### ❖ Modèle de diffusion dans le film liquide

Le modèle cinétique de diffusion dans le film liquide (couche limite) est donné par l'équation suivante [202] :

$$-\log (1 - (qt/q_e)^2) = K_d t \quad (I.22)$$

$K_d$  : constante de vitesse ( $s^{-1}$ )

### I.4.7 Etude thermodynamique

#### ➤ Caractérisation thermique de l'adsorption

De façon générale, une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ ). Cette variation dépend de l'état initial et de l'état final. Dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique ( $\Delta H$ ) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique ( $\Delta S$ ) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{I.23})$$

$\Delta H$  (KJ.mol<sup>-1</sup>) : variation d'enthalpie

$\Delta S$  (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) : variation d'entropie

L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat-adsorbant envisagé. La faisabilité d'une réaction est définie par  $\Delta G$  (KJ.mol<sup>-1</sup>), qui correspond à la variation d'enthalpie et autrement dit, la variation d'énergie à pression constante. Un système thermodynamique évolue toujours spontanément vers un niveau énergétique plus bas. Pour qu'une réaction soit réalisable, la condition est donc que l'énergie libre soit négatif ( $\Delta G < 0$ ).

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ( $\Delta H < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H > 0$ ) [203]. La mesure de la chaleur d'adsorption  $\Delta H$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

En règle générale, la variation d'énergie libre pour la physisorption est comprise entre -20 et 0 kJ, / mol, cependant, chimisorption est comprise dans une gamme de -400 à -80 kJ/mol. Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir de l'équation (I.23).

La relation thermodynamique  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$  associée à la relation de Vant' Hoff :  $\Delta G = - RT \ln K$  [204], nous permet d'aboutir à l'équation d'Eyring [205] :

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{I.24})$$

K : constante de distribution de sorption

R : constante des gaz parfaits 8, 31 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>

T : température K

### I.4.8 Facteurs influençant l'équilibre

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat dépend de plusieurs facteurs, dont les principaux sont cités ci-dessous :

#### **Surface spécifique :**

L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant [66]. La dépendance de la cinétique d'adsorption et la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour le choix de l'adsorbant, pourtant cette surface externe ne représente qu'une portion minime de la surface totale apte à adsorber. Cette surface totale peut être augmentée par le broyage total du solide et ceci fait multiplier sa porosité totale [206].

**La nature de l'adsorbat :**

D'après la règle de Lundenius [207] : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Par contre, d'après les règles de Traube [208] : « l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croit lorsqu'on parcourt une série d'homologue [209] ».

**La polarité :**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses est importante avec des adsorbants hydrophobes, par contre elle est non significative avec les adsorbants polaires très hydrophiles.

**Le pH :**

Le pH a parfois des effets non négligeables sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux valeurs de pH les plus faibles. Cette propriété s'applique à l'adsorption des substances acides [201].

**La température :**

Le phénomène d'adsorption est endothermique ou exothermique suivant la nature du matériau. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature qui atteste de la variabilité des processus thermodynamiques.



### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] H. Bouktah, «Etude comparative d'adsorption du plomb sur différents adsorbant » mémoire de magister, l'université de Skikda-Algérie, 2008.
- [2] M. Ferhat, « Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence des flocculants minéral et biologique» mémoire de magister en Chimie de l'université de Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou –Algérie, 2012.
- [3] S. Kadouche, «Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux» Thèse de doctorat de l'université de Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou –Algérie, 2013.
- [4] N. Khaldoun, « Effet de la rotation des contaminantes sur le comportement des sols argileux »Ecole nationale des ponts et chaussées, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2011.
- [5] F. Belaib, « Etude expérimentale de l'effet de la l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption » Thèse de doctorat de l'université de Constantine- Algérie, 2006.
- [6] S.Caillers, S.Henin et M.Rautureau, Minéralogie des argiles, Tomes I, 2eme édition masson et cie, 1982.
- [7] O. Bouras, « Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles » synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 2003.
- [8] B, Benguella, « Valorisation des argiles Algériennes application a l'adsorption des colorants textiles en solution » Thèse de doctorat ,l'université de Tlemcen-Algérie, 2009.
- [9] M. Ibn Ghazala, « Synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds » Thèse Doctorat, Université de Rabat – Maroc 2009.
- [10] WHITE, Principles and practice of soil science. The soil as a natural resource. Blackwell, 1999.
- [11] S. Caillère., S. Heni. et M. Rautureau , « Minéralogie des argiles: Classification et nomenclature». Tome2, Ed. Masson, Paris, 1982.
- [12] N. Jozja, « Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multiéchelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité." Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, France, 2003.

- [13] P. F. Luckham, and S. Rossi, « Colloïdal and rheological properties of bentonite suspensions" *Adv. Colloid Interface Sci.* 82, 43-92, 1999.
- [14] S. Caillère, S.Hénin, M. Rautereau, « Minéralogies des argiles : Structures et propriétés physico-chimiques ». Tome 1, 2 ème édition Masson, Paris, 1982.
- [15] J. Mering, G. Pedro, « «Discussion à propos des critères de classification des phyllosilicates 2/1 ». *Bulletin du groupe français des argiles* 21, 1-30, 1969.
- [16] Y. Deng, G. N. White, J. B. Dixon, "Effect of structural stress on the intercalation rate of kaolinite". *Journal of Colloid and Interface Science*, 250, 379-393, 2002.
- [17] S. W. Bailey, « Structure of layer silicates dans *Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification*". Mineralogical Society, London, 1-123, 1980.
- [18] G. Sposito, D. Grasso, « *Surfactant Science Series*, 85, 207-249 », 1999.
- [19] O. M'bodj. N. K. Ariguib, M. T. Ayadi and A. Magnin , « Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xantha » *J. Colloid Interface Sci.* 273, 675-684, 2004.
- [20] G. Celso. J Velho. et C. RAMIREZ. « *Minerais industriais. Geologia, proprieolades, tratamentos, aplicaçoes, especificaçoes, produçoes e mercados* ». Ed. Univ. D'Aveiro, 591, 1998.
- [21] C. Abdelouahab, H. Ait Amar, T.Z. Obretenov et A. Gaid. « Physicochemical and structural characteristic of some bentonitic clays for north-western Algeria ». *Analysis*, 16,292-299, 1988.
- [22] C. Bardon, M.T. Bieber, L. Cuies, C. Jacquine et A. Nectowm, « *Revue de l'institut français du pétrole (I.F.P)*».1983.
- [23] R. Clavetr, « Hydratation de la montmorillnite et diffusion des cations compensateurs.I. Saturation par des cations monovalents », *Ann.Agnon.*, 24,77-133, 1973.
- [24] M. Anpo, T. Shima, S. Kodama, Y. Kubokawa, « Photocatalytic hydrogenation of propyne with water on small-particle titania: size quantization effects and reaction intermediates », *J Phys Chem*, 91(16), 4305–4310, 1987.
- [25] D.M. Moore, R.C. Reynolds, « *X-ray diffraction and the indentification and analysis of clay minerals* », 2nd edition, Oxford University Press, 1997.
- [26] E. Assaad, mémoire présente comme exigence partielle de la maîtrise en chimie, Université Du Québec A Montréal, 2006.
- [27] I. Lipatov, *Colloid chemistry of polymers*, Amsterdam, Elsevier, 450, 1988.

- [28] M. Dumont, « Les argiles. Ressources naturelles Canada. {En ligne} « [http://www.nrcan.gc.ca/ms/cmy/contenu/c1aY\\_f.pdf](http://www.nrcan.gc.ca/ms/cmy/contenu/c1aY_f.pdf)>>,2003.
- [29] J. Duchet, H. Sautereau, P. Halley and J. -F. Gerard , « Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors » *Appl. Clay Sci.* 25, 207-219, 2004.
- [30] J. Cos et G. sanglera, « Cours pratiques de mécanique des sols ». 3eme édition .ed Borderas, paris, 1981.
- [31] P. Duaufour. (1977) « Pédologie. Pédogénèse et classification». Masson, Paris, 1977.
- [32] B. Velde, "Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance", Chapman et Hall, London, 1992.
- [33] J. M. Watts, L. M. Schenk. , U.S. Patent US23, 360,573, 1967.
- [34] J. M. Adams, A. Bylina., S. H. Graham, *Clay Minerals*, 16, 315, 1981.
- [35] J.A. Ballantine., J.H. Purnell., J. M. Thomas, *European Patent Appl. EP0, 0031, 252*, 1981.
- [36] R. Gregory , D. J. H. Smith., D. J. Westlake, *Clay Minerals*, 18, 431, 1983.
- [37] K.L. Konan, thèse doctorat, université de Limoges, 2006.
- [38] M. Carretero, "Clay minerals and their beneficial effects on human health". *Applied clay science* 21, 155-163, 2002.
- [39] G. Nagendrappa, « Organic synthesis using clay catalysts clays for green chemistry » *Resonance* January, 2002.
- [40] P. Canizares et coll, « The role of sodium montmorillonite on bonded zeolite-type catalysts. » *Applied clay science* 16, 273-287, 2000.
- [41] T. Missana et coll, « Kinetics and irreversibility of cesium and uranium sorption onto Bentonite colloids in a deep granitic environment ». *Applied clay science* 26, 137-150, 2004.
- [42] F. Gadelle et coll, Removal of Uranium (VI) from contaminated sediments by surfactants. *J. Enviro. Qual.* 30 ,2001.
- [43] R. Andrianarisoa, « L'argile montmorillonitique d'ampasimpotsy ». *Rapp. (1980) serv. Géol. Mad*, 1979.
- [44] K. Norrish, « The swelling of montmorillonite », *Disc. Faraday Soc.* 18, 120-134, 1954.
- [45] H. Ben Rhaiem, D. Tessier and C. H. Pons, « Comportement hydrique et évolution structurale et texturale des montmorillonites au cours d'un cycle de dessiccation-humectation »; I, Cas des montmorillonites calciques. *Clay Minerals* 21, 9-29, 1986.
- [46] Eslinger, peaver , « Clay minerals for petroleum geologists and engineers », *SEPM Short course 22. Soc. Economic palaeontologists and mineralogists*, Tulsa, USA, 1988.

- [47] A. Mehlich, « Determination of cation- and anion-exchange properties of soils », *Soil Sci*, 66, 429-445, 1948.
- [48] M. Janek, G. Lagaly, « Interaction of a cationic surfactant with bentonite: a colloid chemistry study ». *Colloid Polym Sci* 281, 293-301, 2003.
- [49] J. Pleysier, A. Cremers, « Stability of silver-thiourea complexes in montmorillonite clay ». *Farad. Trans*, 71, 256-264, 1975.
- [50] L. Orsini, J.C. Remy, « Utilisation du chlorure de cobaltihexamine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols. *Science du sol* », 4, 269-275, 1976.
- [51] F. Bergaya., M. Vayer, « CEC of clays: Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex ». *Applied clay science*, 12, 275-280, 1997.
- [52] L.P. Meier, G. Kahr, « Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper (II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine ». *Clays and Clay Minerals*, 47, 386-388, 1999.
- [53] R. Morel, « Les sols cultivés », Ed. Lavoisier, Paris, 1996.
- [54] S. Touati, mémoire magister, université d'Oran, 2005.
- [55] M. Yardakoc, M. Akcay, Y. Tonbul, F. Ok, K. Yardakoc, « Microporous and Mesoporous Materials » 111,211, 2008.
- [56] R Issaadi, F Garin, C Chitour , G Maire :Catalytic behaviour of combined palladium acid catalysts: use of Al and Zr-pillared montmorillonite as supports Part I. Reactivity of linear, branched and cyclic hexane hydrocarbons; *Applied Catalysis A: General* 207 , 323–332,2001.
- [57] F. Figueras, *Pillared Clays as Catalysts* ,*Catalysis* , *Reviews: Science and Engineering*, 30, 457, 1988.
- [58] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis* ,VCH Publishers Inc., New York, 1997.
- [59] R. Schoonheydt, T. Pinnavaia, G. Lagaly, N. Gangas, *Pillared Clays and Pillared Layered Solids* , IUPAC, *Pure Appl. Chem*, 71, 2367, 1999.
- [60] G. Johanson, On the Crystal Structure of a Basic Aluminium Sulfate and the Corresponding Selenate, *Acta. Chem.Scand.*, 143, 771, 1960.
- [61] J. Aveston, Hydrolysis of sodium silicate: ultracentrifugation in chloride solutions, *Chem.Soc.* 4438, 1965.

- [62] P. H. Hsu, Heterogeneity of montmorillonite surface and its effect on the nature of hydroxy-aluminum Interlayers, *Clays. clay. Miner.* 16, 303, 1968.
- [63] G. Brown et A. C. D Newman, the reactions of soluble aluminium with montmorillonite *Soil. Sci*, 24, 339, 1973.
- [64] R.O Naseem, S.S. Tahir, « Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using Bentonite as an adsorbent ». *Water Res.* 35 (16), 3982 – 3986, 2001.
- [65] G. Mimane, A. Benghalem, M. Zaouaoui Rabah, « Étude comparative de l'adsorption de polluants métalliques sur tissus de carbone activé et sur bentonite sodée ». Université de Sidi Bel – Abes, 2000.
- [66] F. Edeline, « Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds », tribune de l'eau N° 565,5 édition Cebedoc, Liège, 1998.
- [67] D.C. Adriano, « Trace elements in terrestrial environments: Biochemistry », bioavailability and risks of metals. Springer-Verlag, New York, 2001.
- [68] A. Loué, « Oligo-éléments en agriculture ». Ed. Nathan (ed), 45-177, 1993.
- [69] A. Kabata-Pendias, and H. Pendias, « Trace elements in soils and plants ». CRC Press, London, 2001.
- [70] S. Bensaha, « La décontamination des eaux usées sur un support naturel » Mémoire de magister de l'université de Tlemcen-Algérie, 2010.
- [71] M. Robert. and C. Juste, « Dynamique des éléments traces de l'écosystème sol ». In Club CRIN Environnement et Ministère de l'environnement. Spéciation des métaux dans le sol. Paris, 1999.
- [72] P.H. Bourrelier and J. Berthelin, « Contamination des sols par les éléments traces: les risques et leur gestion ». *CR. Acc Sci*, 42. Ed. Lavoisier, Paris, 1998.
- [73] O.V. Singh, S. Labana, G. Pandey, R. Budhiraja, and R.K. Jain, « Phytoremediation: an overview of metallic ion decontamination from soil ». *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 61, 405-412, 2003.
- [74] D. Cossa, F. Elbaz – Poulichet, M. Gnassia Barrelli, M. Roméo, « Le plomb en milieu marin, biogéochimie et écotoxicologie ». Edition Efremer, Brest, France (3), 76, 1993.
- [75] J. F. Chiffolleau, D. Claisse, D. Cossa, A. Ficht, G. Gonzalez, T. Guyot, P. Michel, P. Miramand, C. Oger et F. Petit, « La contamination métallique ». Programme scientifique Seine-Aval: 39, 2001.
- [76] R. Lauwerys, « Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles », 3eme édition. Masson, Paris, 1990.

- [77] G. Miquel, « Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé ». Rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, 2001.
- [78] OCDE, « Risk Reduction Monograph No1 », Lead background and national experience with reducing risk, 1993.
- [79] I. Pais et J. Benton Jones, « The handbook of Trace Elements ». Boca Raton, FL, St. Lucie Press, 2000.
- [80] J.M. Pacyna, « Estimation of atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic » sources in Europe, *J. Atmos. Environ.* 18 41-50, 1984.
- [81] J.R. Sanders, S.P McGrath and T.M. Adams, « Zinc, copper and nickel concentrations in ryegrass grown on sewage sludge-contaminated soils of different pH », *J. Sci. Food Agr.* 37 961-968, 1986.
- [82] B. J. Alloway, « Soil processes and the behaviour of metals ». In *Heavy metals in soils*. Black Academic and Professional, 1995.
- [83] F. A. Bazzaz, G. L. Rolfe, R. W. Carlson, « Effect of cadmium on photosynthesis and transpiration of excised leaves of corn and sunflower ». *Physiologia Plantarum.*, 32, 373- 377, 1974.
- [84] Y. Mathieu N'guessan, « Dynamique des éléments traces dans les eaux de surface des bassins versants agricoles de Gascogne ». Thèse de Doctorat de l'université de Toulouse, 2008.
- [85] J.C. Gage, M.H. Litchfield, « The migration of lead from polymers in the rat gastrointestinal tract »; *Food and Cosmetics Toxicology*, 6 ( 3), 329-338,1968.
- [86] C. Roustit, « Le saturnisme chez l'enfant, de l'épidémiologie à la santé publique », *Archives de Pédiatrie*, 2(9), 886-890, 1995.
- [87] C. Yazbeck, J. Ceymol, A.M. Dandres, « A.I.barbéry-courcoux, Intoxication au plomb chez la femme enceinte et le nouveau-né »: bilan d'une enquête de dépistage, *Archives de Pédiatrie*, 14 (1), 15-19,2007.
- [88] C. Boutron, K. Rosman, C. Barbante, M. Bolshov, F. ADAMS, S. HONG, C. Ferrari, « L'archivage des activités humaines par les neiges et glaces polaires, le cas du plomb », *Comptes Rendus Geosciences*, 336 (10), 847-867, 2004.
- [89] F. Arnaud, J. Serralongue, T. Winiarski, M. Desmet, M. Paterne, « Pollution au plomb dans la Savoie antique (II–IIIe s. apr. J.-C.) en relation avec une installation métallurgique de la cité de Vienne », *Comptes Rendus Geosciences*, 338 (4), 244-252,2006.

- [90] M. Romeo, M. Gnassia-Barelli, E. Nicolas, « Concentrations en plomb du plancton de la Mer Ligure » (Mediterranee Nord-Occidentale), *Inserm U216, CNRS LA 353 Chemosphere*, 14 (9), 1423-1431, 1985.
- [91] F. Dor, « Pollution des sols et santé publique », *Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement*, 67 (1), 40-48, 2006.
- [92] D. Baize, « Examen critique des valeurs limites "sols" de la réglementation française ». In *Un point sur les éléments traces métalliques dans les sols approches fonctionnelles et spatiales*. Editions INRA Paris, 2002.
- [93] D.C. Adriano, « Trace elements in terrestrial environments ». *Biochemistry bio-availability and Risks of Metals*. 2nd Edition, Springer-Verlag, New York, 2001.
- [94] P.H. Bourrelier et J. Berthelin, « Contamination des sols par les éléments traces: les risques et leur gestion ». *CR. Acc Sci*, 42. Edition Lavoisier Paris, 1998.
- [95] K.W.T. Goulding and L. Blake, « Land use, liming and the mobilization of potentially toxic metals », *J. Agri. Ecos. Environ.* 67 135-144, 1998.
- [96] E.J. Underwood and N.F. Suttle, « Copper. In *The mineral nutrition of livestock* » 3<sup>rd</sup> Edition. CABI Publishing Wallingford. Royaume-Uni, 1999.
- [97] R.M. McKenzie, « The adsorption of Lead and other heavy metals on oxides of Manganese and Iron ». *Aust. J. Soil. Res.* 18 61-73, 1980.
- [98] B.J. Alloway, « The mobilisation of trace elements in soils ». *Contaminated soils*. INRA. Paris. France, 1979.
- [99] J.P. Perrin RScharff, *Chimie Industrielle*. Tome 2. Edition Masson, Paris, 1995.
- [100] M.N. Crepy *Dermatoses, professionnelles aux colorants*. DMT, fiche d'allergologiedermatologie professionnelle, INRS, 4e trimestre, 2004.
- [101] H. Nozet, « Textiles chimiques - Fibres modernes ». Edition Eyrollès, Paris, 1976.
- [102] M. Flandrin-Bletty, « Technologie et Chimie des Textiles ». Edition Cépaduès, 1976.
- [103] Colour Index, « *The Society of Dyers and Colourists* ». Revised third edition, UK, 1975.
- [104] M. Capon, V. Courilleu., C. Valette, « *Chimie des couleurs et des odeurs* » Nantes, Culture et technique, 1999.
- [105] E. Guivarch, « *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, l'université de Marne-la-Vallée, 2004.

- [106] L. Yao-tung, C. H. Weng, F. Y. Chen, « Effective removal of AB24 dye by nano/micro-size zero-valent iron », *Separation and Purification Technology*, 64, 26-30, 2008.
- [107] V. Vipasiri, L. Shaomin, B. D. Bojina, K. Chrisw Chow, « Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials ». *Chemical Engineering Journal*, 148, 354–364, 2009.
- [108] Inrs, « Dermatoses professionnelles aux colorants », document pour le médecin de travail N°100, France, 4<sup>ème</sup> trimestre, 2004.
- [109] D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, J.V Weber, *Appl. Surf. Sci.*, 167, 51-58, 2000.
- [110] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, A. Ksibi, M. Elaloui, J.M. Herrmann, *Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 158, 27-36, 2003.
- [111] N. Barka, « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté ». Thèse Université Ibn zohr Agadir, N°65, 40-65, 2008.
- [112] L. Mansouri, « Dégradation des matières organiques (colorants) en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancés », Thèse de Magister, Université Badji mokhtar Annaba, 2010.
- [113] DJ. Haddad, S. Mokhetari, « Elimination de polluants sur une argile anionique modifiée ». Mémoire d'ingénieur université USTO, 2010.
- [114] W. Lemikchi, « Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de Co-précipitation, thèse de doctorat », université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, 2012.
- [115] L. Amalric, C. Guillard, P. Blanc-Brude Pichat, *Water Res.*, 30, 1137-1142, 1996.
- [116] J P. Chen, L. Wang, *Chemosphere*, 54, 397-404, 2004.
- [117] E. ERRAIS, « Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques ». Thèse Université de Strasbourg, France, 2011.
- [118] JR W J .Weber, BM. Vanvliet, « Fundamental concepts for applications of activated carbon in water and wastewater treatment ». In: Suffet, I.H., McGuire, M.J. (Eds.), *Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase*. Ann Arbor Science, Michigan, U.S.A, 1980.
- [119] M C. Reddy, « Removal of direct dye from aqueous solution with an adsorbent made from tamarind fruit shell, an agricultural solid waste », *J. Sci. Ind. Res.*, 65, 443-446, 2006.



- [120] M. A M. Salleh, D K. Mahmoud, W A. Karim, A. Idris, « Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes »: a comprehensive review, *Desalination*, 280, 1-13, 2011.
- [121] J. Shore, « Colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties ». Volume 1-colorants. BTTG-Shirley, Society of dyers and colourists, Manchester, Angleterre, 1990.
- [122] W. Rudzinski, W. Plazinski, *J. Phys. Chem. C*, 111, 15100-15110, 2007.
- [123] A. Abouzaid, « Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile ». Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.
- [124] H. Desoille, J. Scherrer, R. Truhauter, « Précis de médecine du travail », 5ème Edition Masson, 1987.
- [125] C. Bliefert, R. Perraud, « Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets ». Editions de boeck, Bruxelles, 2004.
- [126] R. Han, D. Ding, Y. Xu, W. Zou, Y. Wang, Y. Li, L. Zou, « Use of rice husk for adsorption of congo red from aqueous solution in column mode », *Bioresour. Technol*, 99, 2938–2946, 2008.
- [127] S. Chatterjee, B P .Chatterjee, A K. Guha, « Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: binding mechanism, equilibrium and kinetics », *Colloids Surf, A: Physicochem. Eng*, 2007.
- [128] A. Rais, K. Rajeev, « Adsorptive removal of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon », *App. Surf. Sci*, 257, 1628–1633, 2010.
- [129] O. Kebiche, « Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couverte de Ain.Djasser. » Thèse de Magistère, Université Mentouri Constantine, 1996.
- [130] G E .Walsh, L H. Bahner, W B. Houninig, *Env. Pollut. Ser*, 21, 169-179, 1980.
- [131] O. Baghriche, « Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse » Thèse de Magister, Université mentouri constantine, 2005.
- [132] F. Meink, H. Stoof, H. Kohschuter, « Les eaux résiduaires industrielles » Masson 2ème édition, 1977.
- [133] S. Bouafia, « Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application a la dépollution des rejets industriels » Thèse Université PARIS-EST, 2010.

- [134] E. M. Siedlecka, A. Wieckowska, P. Stepnowski, « Influence of inorganic ions on MTBE degradation by fenton's reagent » *J.Hazardous Materials*, 2007.
- [135] E. Vullie, Thèse de Doctorat. Univ. Claude Bernard-Lyon 1, Ecole Doctorale de Chimie de Lyon 1, 2002.
- [136] S. Parra, J. Olivero, C. Pulgarin, *Appl. Catal. B: Environ.* 946 1-11, 2001.
- [137] R. Enriquez, P. Pichat, *Langmuir*. 17, 6132-6137, 2001.
- [138] A. Mills, S. Morris, *J. Photochem, Photobiol. A: Chem.* 71, 75-83, 1993.
- [139] M. Adosinda, M. Martins, L. Nelson, A. J.D Silvestre, M. J. Queiroz, « Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes » *Chemosphere* 52 , 967–973, 2003.
- [140] C. López, A. G. Valade, B. Combourieu, I. Mielgo, B. Bouchon, J. M. Lema , « Mechanism of enzymatic degradation of the azo dye Orange II determined by ex situ <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance and electrospray ionization-ion trap mass spectrometry » *Anal. Biochem.* 335, 135–149, 2004.
- [141] S.D. Lambert, N.J.D. Graham, C.J. Sollars, G.D. Fowler « Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides » *Water Sci. Technol.* 36 173-180, 1997.
- [142] K.R. Ramakrishna, T. Viraraghavan, « Dye removal using low cost adsorbents » *Water Sci. Technol.* 36 , 189-196, 1997.
- [143] J.S. Taylor, E.P. Jacobs, « Water treatment membrane processes », New York, McGraw-Hill, 1996.
- [144] V. Calabro, G. Pantano, R. Kang, R. Molinari, E. Drioli, « Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents » *Energy and exergy analysis, Desalination* 78 257 -277, 1990.
- [145] B. Van Der Bruggen, L. Lejon, C. Vandecasteele, « Reuse, treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes » *Environ. Sci. Techn.* 37, 3733-3738, 2003.
- [146] C. Anselme, E.P Jacobs, « Water treatment membrane processes » New York, McGraw Hill Mallevalle1 1996.
- [147] S. Papic, N. Koprivanac, A. L. C. Bozic, Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant, *Color. Technol.* 116 352-358, 2000.
- [148] L. Arslan, I A. Balcioglu, D W., Bahnemann, *Appl Catal, B Environ*, 26, 193-206, 2000.

- [149] M. Styliidi, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Inter J. Photochemistry* 05, 59-67, 2003.
- [150] G.K.C. Low, S.R. McEvoy, R.W. Matthews, *Environ. Sci. Technol.* 25, 460-467, 1991.
- [151] M. Kositzki, A. Antoniadis, I. Poulis, I. Kiridis, S. Malato, *Sol. Energy* 77 591-600, 2004.
- [152] J.P. Percherancier, R. Chapelon, B. Pouyet, *J. Photochem, Photobiol. A: Chem.* 141 47-56, 1995.
- [153] M.E. Losi, C. Amrhein, W.T. Frankenberger, « Biodegradation and bioremediation. Bioremediation of chromate- contaminated groundwater by reduction and precipitation in surface soils » *J. Environ. Qual.* (23), 141- 1150, 1994.
- [154] R.W. Puls, D. A. Clark, C.J. Paul, J.Vardy, « Transport and transformation of hexavalent chromium through soils and into ground water ». *Journal of Soil Contamination*, (3), 2, 203-224, 1994.
- [155] B.M. Weckhuysen, C.P. Wachs, R.A. Schoonheydt, « Surface chemistry and spectroscopy of chromium in inorganic oxides » *Chem. Rev.*, 96, 3327-3349, 1996.
- [156] Commission de la prévention et de la lutte contre la pollution, Industrie de tannage du cuir. Conseil national de l'environnement. Ministère de l'environnement.
- [157] W.J. Weber, B.M. vanvielt, *Ann. Arbor. Sci. Publ, Ann.Arbor*, 1,15,1980.
- [158] S. Arris, « Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sous produits de céréale » Thèse de doctorat, l'université de Constantine- Algérie, 2008.
- [159] N. Bouziane, « Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre » Thèse de magister, l'université Mentouri de Constantine-Algérie, 2007.
- [160] S.E. Chitoure, « Chimie des surfaces introduction a la catalyse » 2eme adition, "Chimie physique des phénomènes de surface", 1981.
- [161] R. Huchon, « Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) application a la conception d'un photoréacteurs pilote » Thèse de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon, 2006.
- [162] M.A. Slasli, « Modélisation de l'adsorption par les charbons micro poreux : Approches théorique et expérimentale ». Thèse de doctorat ; Université de Neuchâtel, 2002.
- [163] C. D. S. Tomlin, *The pesticide manual: a world compendium*, British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, 11ème edition, 1997.
- [164] J. P Laffranque, N. Pollet, B. Garforth, *Phytoma*, 449, 49-51, 1993.

- [165] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire, 115, 1980.
- [166] E. Otabbong, « Chemistry of Cr in some Swedish soils: transformation and changes in pH and cation exchange capacity in two soils incubated with potassium chromate » Commun. In Soil Sci. Plant Anal., 21(9,10), 687- 703, 1990.
- [167] G.E. Schubert, E. Sinner, G. Otten, « Resistenze des Nierengewebes gegen Dichromatschäden nach folsäureinjektion » Virch. Arch. Abt. Path. Anat , 353, 207- 220, 1997.
- [168] L. M. Sun, F. Meunier, Adsorption. Aspects théoriques, Les Technique de l'Ingénieur, Opérations Unitaires; Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés, J 2 730,2003.
- [169] T. Norseth, The coarcinogenicity of chromium. Environmental Health Perspectives, 40, 121- 130, 1981.
- [170] A. Ramesh, D.J. Lei, J.W. Wong, « Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes wastewater with low cost adsorbents, Journal of Colloid and Interface Science, 588-592, 2005.
- [171] J. Huang, Y. Liu, Q. Jin, X. Wang, J. Yang, « Adsorption of a water soluble dye, Reactive Red MF-3B, using sonication-surfactant-modified Attapulgite clay » Journal of Hazardous Materials, 541-548, 2007.
- [172] M. L. Zhou, G. Martin, S. Taha , F. Santanna, « Adsorption isotherm comparison and modelling in liquid phase on to activated carbon, Wat. Res, 32, 1109-1118, 1998.
- [173] S. Ijivic, M. Smiciklas, I. Plecas, I. Mitric, The influence of equilibration conditions and hydroxyapatite physico-chemical properties on to retention of  $\text{Cu}^{2+}$  ions. Chemical Engineering Journal, 148, 80–88 , 2009.
- [174] G. Limousin, J-P. gaudet , L. Charlet , S. Szenknet, V. Barthèse, M. Krimissa , « Sorption isotherms : a review on physical bases, modeling and measurement », Applied Geochemistry, 22, 294-275, 2007.
- [175] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, « Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon ». Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, Hazardous Materials, 147, 381-394, 2007.
- [176] M.M. Dubinin, L.V. Radushkevich, « The equation of the characteristic curve of activated charcoal ». Dokl .Akad. Nauk Sssr, 55: 327-329, 1947.

- [177] M. E. Argun, S. Dursun, C. Ozdemir, M. Karatas, « Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics », *Journal of Hazardous Materials*, 141 77–85, 2007.
- [178] N.R. Axtell, S.P.K. Sternberg, K. Claussen, « Lead and nickel removal using *Microspora* and *Lemna minor* », *Bioresour. Technol.* 89, 41–48, 2003.
- [179] F. Maather. R. Sawalha, J. Peralta-Videa, J. Romero-González, M. Duarte- Gardea, L. J. Gardea-Torresdey, « Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*) », *J. Chem. Thermodynamics*, 39 488–492, 2007.
- [180] W.D. Harkins, E.J. Jura, « The decrease of free surface energy as a basis for the development of equations for adsorption isotherms; and The Existence of Two Condensed Phases in Films on Solids ». *J. Chem. Phys*, 12: 112-113, 1944.
- [181] M .J. Temkin, V. Pyzhev, « Recent modifications to Langmuir isotherms », *Acta physiochim USSR*. 12: 217-225, 1940.
- [182] G. McIntyre, J.J. Rodrigues, E.L. Thackston. D.J. Wilon, Inexpensive heavy metal removal by foam flotation. *J. Water Pollution Control Federation*, 55, 1144 – 1149, 1983.
- [183] D.W. Hand, J.C .Crittenden, M. Asce., W.E .Thacker, « Useroriented batch reactors solutions to the homogeneous surface diffusion model », *Journal of Environmental Engineering*, 109(1), 82-101, 1983.
- [184] K.H.H. Choy, J.F. Porter, G. Mckay, « Single and Multicomponent Equilibrium Studies for the Adsorption of Acidic Dyes on Carbon from Effluents, *Langmuir* », 20, 9646-9656, 2004.
- [185] B. Özkaya, « Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models » , *Hazardous Materials*, 129, 158–163, 2006.
- [186] V.C. Srivastava, M.M. Swamy, D. Malli, B.Prasad, I.M. Mishra , « Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272, 89-104, 2006.
- [187] D. Karagag, « Modeling the mechanism, equilibrium and kinetics for the adsorption of Acid Orange 8 onto surfactant-modified clinoptilolite »: The application of nonlinear regression analysis, *Dyes and Pigments*, 74, 659-664, 2007.
- [188] M.C. Ncibi, « Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis », *Hazardous Materials*, 8. 38. 2007.

- [189] F. Gimbert, N.M. Crini, F. Renault, P.M. Badot, G. Crini, Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis, *Journal of Hazardous Materials*, 12. 72. 2007.
- [190] C. W. Hansen, G. Furrer et R. Schulin, «Removal of heavy metals from mine water by natural zeolites». *Environ. Sci. Technol*, 39 4606-4613, 2005.
- [191] G. McKay, « Application of surface diffusion model to the adsorption of dyes on bagasse pith », *Adsorption*, 4, 361-372, 1998.
- [192] D. Cook, G. Newcombe, P. Sztajn bok, « The application of PAC for MIB and Geosmin removal: Predicting PAC doses in four raw waters, *Water Research*, 35 (5), 1325-1333, 2001.
- [193] R. Calvet, « Le sol propriétés et fonction -tome 1: Constitution, Structure Phénomènes aux interfaces », Edition France Agricole, 2003.
- [194] S. Lagergren, *K. Sven Vetenskapsakad Handl*, 24, 1, 1898.
- [195] S. Hoy, G. McKay, « A Two-Stage Batch Sorption Optimized Design for Dye Removal to Minimize Contact Time », *Process Safety Environment Protection*, 76, 313, 1998.
- [196] V.C. Srivastava, M.M. Swamy, D. Malli, B. Prasad, I.M. Mishra, « Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272, 89-104, 2006.
- [197] C.C. Travis, E.L. Etnier, « A survey of sorption relationships for reactive solutes. *Journal of Environmental Quality* 10, 3-17, 1981.
- [198] J.R. Sanders, S.P. McGrath and T.M. Adams, « Zinc, copper and nickel concentrations in ryegrass grown on sewage sludge-contaminated soils of different pH », *J. Sci. Food Agr.* 37, 961-968, 1986.
- [199] S. Y. Elovich and O. G. Larionov, « Translated from *Izvestiya Akademii Nauk SSSR* », *Otdelenie Khimicheskikh Nauk*, 2, 209, 1962.
- [200] S.H. Chien, Clayton, W.R., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44 265-268, 1980.
- [201] A. Lopez, A. Iguaz, A. Esnoz and P. Virseda, « Thin Layer Drying Behaviour of Vegetable Wastes From Wholesale Market », *Drying Technology*, 18, 995 - 1006, 2000.
- [202] K. Urano, H. Tachikawa, *Ind.Eng.Chem.Res.* 30 762, 1991.
- [203] S. Mechaels, « Simplified method of interpreting kinetic data in fixed bed ion exchange », *engineering and process development*, 44, 1922-1929, 1952.

## Synthèse bibliographique

---

- [204] M.M. Boureghda, « Valorisation d'un déchet alimentaire: le marc de café, transformé en charbon actif. Etude de son comportement dynamique lors de l'adsorption des colorants textiles », thèse de Magister, université M'Hamed Bougara, 2001.
- [205] A. Chakir, J. Bessiere, K. El Kacemi, B. Marouf, « A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite » *Journal of Hazardous Materials*, 95, 29-46, 2002.
- [206] F. Edeline, « L'équation physico-chimique, Théorie et technologie des eaux » Ed. Cebedoc Sprgl.Liège, 1998.
- [207] W.J. Masschelein, « Processus unitaire du traitement de l'eau potable » Ed. Cebedoc Sprgl. Liège, 1996.
- [208] G. Tchobanoglous, F. Burton, and H.D.Stensel, «Waste water engineering»: Treatment and reuse matcalf eddy, McGraw-Hill, Forth Edition, 2003.
- [209] A.W. Adamson, « Physical chemistry of surfaces », Interscience, 1960.

## **Chapitre II**

# **Propriétés physico-chimiques de l'argile brute et purifiée**



## **CHAPITRE II**

### **PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ARGILE BRUTE ET PURIFEE**

<b>II.1. Introduction</b>	73
<b>II.2. PROPRIETES DE L'ARGILE BRUTE</b>	73
II.2.1 Composition chimique	73
II.2.2 Composition minéralogique	74
II.2.3 Diffraction des rayons X	75
II.2.4 Analyse thermique (ATD et ATG)	77
II.2.5 Spectrométrie infrarouge (IR)	78
III.2.6 Microscopie électronique à balayage (MEB)	80
II.2.7 Propriétés physico-chimiques de la bentonite brute	82
<b>II.3. PROPRIETES DE L'ARGILE PURIFIEE</b>	88
II.3.1 Purification de la bentonite Brute	88
II.3.2 Diffraction des rayons X	89
II.3.3 Spectrométrie infrarouge (IR)	90
II.3.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)	90
II.3.5 Propriétés physico-chimiques de la bentonite purifiée	91
<b>II.4. CONCLUSION</b>	94
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	95

## CHAPITRE II

### PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ARGILE BRUTE ET PURIFEE

#### II.1. Introduction

L'argile est un mélange de minéraux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse [1]. L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles se justifie par leur abondance dans la nature, et leurs usages diverses. La mise en œuvre effective d'une argile est tributaire de ses propriétés structurales, texturales et superficielles. Cependant, ces propriétés varient d'un type d'argile à l'autre d'une part et des traitements préalables. La détermination de la nature et de la cristallinité des phases ainsi que les propriétés superficielles de ces matériaux argileux constituent un préalable à la compréhension des phénomènes qui ont lieu au cours de leurs modifications et de leur mise en œuvre. La présente étude a pour objectif de déterminer la structure et les propriétés de la bentonite de Mostaghanem.

#### II.2. PROPRIETES DE L'ARGILE BRUTE

L'argile qui fait l'objet de ce travail provient de Mostaganem (M'zila), nommé Bentonite de Charge Industrielle, commercialisée par la société ENOF, situé au niveau du port de Mostaghanem. Cette bentonite est finement broyée de couleur crèmeuse n'a subi aucun traitements préalable contrairement à celle de forage.

##### II.2.1 Composition chimique

Les résultats de l'analyse chimique quantitative de la bentonite naturelle réalisée par fluorescence X sont représentés dans le tableau suivant:

**Tableau II.1:** Analyse chimique de la bentonite brute (% en poids).

Composant	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	PAF
Pourcentage%	64,22	11,62	9,33	4,88	3,47	0,46	3,38	0,03	1,06	1,55

## Caractérisation structurale de la bentonite

La silice, l'alumine et la chaux sont les oxydes constitutifs majoritaires de notre échantillon. Pour rapport silice sur alumine ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) est égale **5,1** pour la bentonite naturel. Cela s'explique par la forte teneur en silice libre (supérieure à 60%). Certains auteurs présentent ce rapport comme le degré de pureté d'une bentonite en son contenu de Montmorillonite, notamment sa valeur varie entre 2 et 5,5 [2,3].

La teneur en oxyde de fer, est assez importante dans notre bentonite. D'après la littérature [4, 5], le fer se trouve sous forme d'oxy-hydroxydes, à savoir la goéthite ( $\text{FeOOH}$ ), et/ou d'oxydes tels que l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$ ) et la maghémite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$ ).

Enfin, la teneur en CaO et MgO est élevée. Le magnésium et le calcium pouvant faire partie respectivement de la structure et de l'espace interfoliaire de la montmorillonite. Cette teneur en CaO et MgO, très élevée, suggérerait aussi la présence de calcite,  $\text{CaCO}_3$ , et de dolomite,  $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ . L'analyse chimique de l'échantillon de la bentonite brute montre aussi une teneur en sulfate ce qui ou présence de gypse.

### II.2.2 Composition minéralogique

Notre bentonite brute était analysée par diffraction des rayons-X pour déterminer sa composition minéralogique. La montmorillonite était identifiée comme étant le principal minéral présent dans l'échantillon. La présence de quartz était également identifiée ainsi que l'albite. Le tableau II.2 montré les résultats de ces analyses.

**Tableau II.2:** Composition minéralogique de la bentonite naturelle.

Minéraux présents	Composition semi quantitative en %
<b>Quartz</b> ( $\text{SiO}_2$ )	<b><u>15,5</u></b>
<b>Calcite</b> ( $\text{CaCO}_3$ )	<b><u>10</u></b>
<b>Dolomite</b> ( $\text{Ca Mg}(\text{CO}_3)_2$ )	<b><u>02</u></b>
<b>Albite</b> ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )	<b><u>20</u></b>
<b>Illite</b> ( $2\text{K}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 24\text{SiO}_2 2\text{H}_2\text{O}$ )	<b><u>16</u></b>
<b>Kaolinite</b> ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ )	<b><u>07</u></b>
<b>Montmorillonite</b> ( $\text{Al}_2[(\text{Si}_4\text{Al})\text{O}_{10}][\text{OH}]_2\text{H}_2\text{O}$ )	<b><u>25</u></b>
<b>Minéraux ferrugineux +Autres</b>	<b><u>4,5</u></b>

➤ D'après ce résultat on note que :

Notre bentonite renferme un taux élevé de montmorillonite indice indiquant la pureté des bentonite à 25% et une teneur en quartz libre et teneur en illite (15, 5-16%). La présence de l'oxyde et de magnésium est confirmée par l'existence de la calcite et la dolomite.

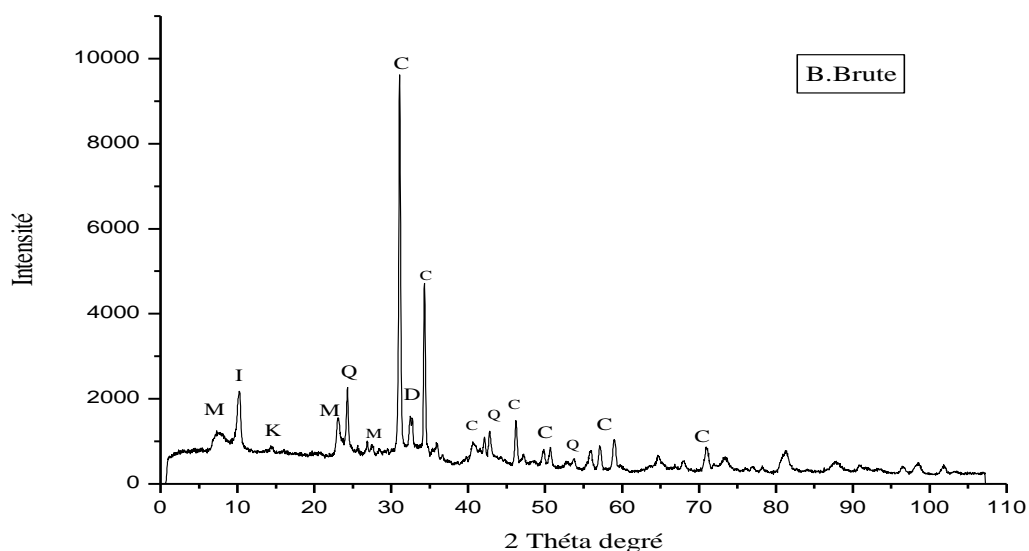
On note aussi que notre bentonite renferme plus de la Montmorillonite un mélange de la Kaolinite et l'illite. Ces résultats trouvés seront normalement approuvés par l'analyse de diffraction X.

### II.2.3 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X constitue aujourd'hui l'une de ces techniques les plus utiles et les plus répandues, elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux [6,7] à l'échelle de la maille cristalline avant et après divers traitements physiques et chimiques.

L'analyse minéralogique de la bentonite brute a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre à l'aide d'un diffractomètre de type INEL CPS 120, dans le but d'identifier les principaux minéraux. Le rayonnement monochromatique convergent utilisé a pour longueur d'onde  $1,7889\text{\AA}$ , celle de Cobalt.

Le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon de la bentonite brute est montrée sur la figure II.1.



**Figure II.1 :** Diffractogramme de la bentonite brute : Montmorillonite (M), Illite (I), Quartz (Q), Dolomite (D) et Calcite (C).

### Interpretation des resultats

Les principaux pics des autres phases solides sont les suivant:

- ✿ L'illite est identifiée à  $2\theta = 10^\circ$  parfois peut se confondre au quartz à  $2\theta = 24^\circ$  ;
- ✿ La kaolinite est montrée à  $2\theta = 14^\circ$  ;
- ✿ Le quartz se voit à  $2\theta = 26^\circ$  ;
- ✿ La calcite a un maximum à  $2\theta = 31^\circ$  ;
- ✿ La dolomite s'identifie à  $2\theta = 32,5^\circ$  ;

Les impuretés cristallines (minéraux non argileux) se composent essentiellement de quartz, de calcite et de dolomite. Le minérale argileux prépondérant est la montmorillonite, caractérisée par un pic à  $2\theta = 07,25^\circ$  ( $d=13,778 \text{ \AA}$ ) et une série de pics secondaires d'intensité variables.

Comparativement avec d'autre resultats d'analyse minéralogique à titre d'exemple la bentonite de Maghnia:

- ✿ La bentonite est caractérisée par quatre pics, le premier est situé à  $d= 15.037 \text{ \AA}$  (001) et les trois autres sont à  $4.508 \text{ \AA}$  (110),  $2.567 \text{ \AA}$  (200) et  $1.501 \text{ \AA}$  (060) [8].
- ✿ Ces diffractogrammes montrent que les minéraux non argileux présents en quantités variables d'un échantillon à l'autre sont principalement du quartz avec des réflexions caractéristiques à  $d_{001}=3.35 \text{ \AA}$  et  $4.28 \text{ \AA}$ , de la calcite ( $d_{001}=3.21 \text{ \AA}$ ), et des feldspaths ( $d_{001}=4.06 \text{ \AA}$ ) [9].

### II.2.4 Analyse thermique

Une substance soumise à un traitement thermique peut subir des modifications de ses propriétés physico-chimiques, par exemple un changement de phase, une modification de structure, une décomposition, ou une variation de volume, etc.... [10].

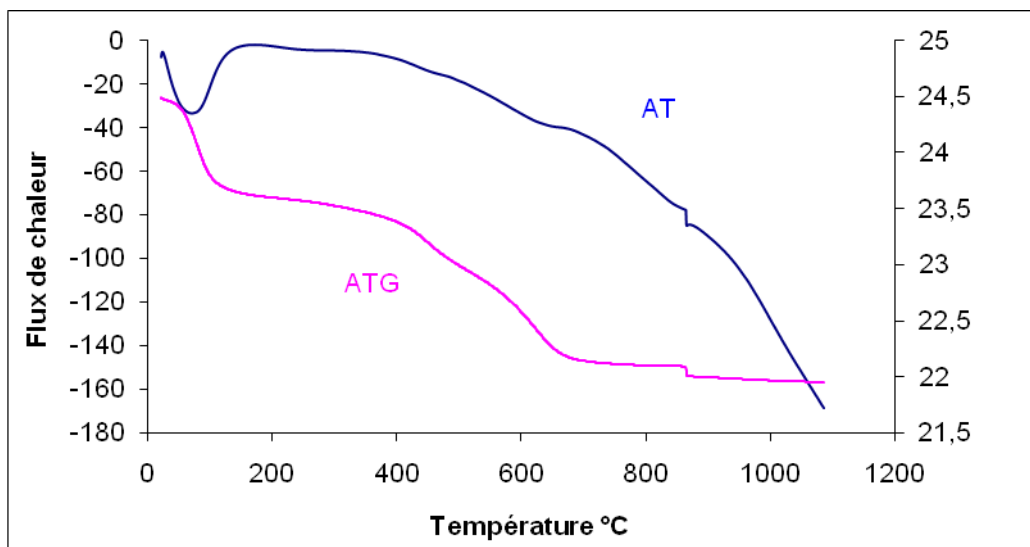
L'analyse thermogravimétrique consiste à suivre en continu la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température, ou encore l'intervention dans un domaine étroit de température d'une forte variation de la chaleur spécifique [11]. Un certain nombre de transformations susceptibles d'affecter pendant un traitement thermique les minéraux détectés par DRX s'accompagnent des départs de  $H_2O$ .

Dans notre étude, l'analyse thermique ATD couplée à l'ATG a été réalisée à l'aide d'un appareil de type SETARAM TG-DTA 92-16.

- En l'absence de toute transformation ou réaction, la température de l'échantillon s'élève à la même vitesse que celle de la référence: le signal reste nul.
- Dans le cas contraire, un pic indique l'existence de transformations ou réactions endothermiques ( $\Delta T = T_{\text{échantillon}} - T_{\text{référence}} < 0$ ) ou exothermique ( $\Delta T > 0$ ).

La plupart des phénomènes se traduisent par des variations de masse :

- $\Delta m < 0$  : **désorption** évaporation, sublimation, décomposition, corrosion avec formation d'un composé volatil, certaines réactions chimiques.
- $\Delta m > 0$  : **adsorption**, fixation d'un constituant de l'atmosphère (oxydation, chloration, adsorption, fluoration, ...), certaines réactions chimiques



**Figure II.2:** Courbes ATD et ATG de la bentonite.

- ✿ La figure II.2 montre les courbes ATD et ATG d'argile brute. Le thermogramme (ATD) d'analyse différentielle de l'argile de bentonite présente deux effets principaux : premièrement, un pic endothermique autour de 100°C correspondant à la perte d'eau surfacique, propre aux argiles de type montmorillonite [12]. Un deuxième pic endothermique vers 400 jusqu'à 1100°C indique la déshydroxylation [13], et la décarbonatation de calcite et dolomite.
- ✿ Concernant l'ATG : Les pertes de masses enregistrées s'effectuent en trois étapes. La principale perte du poids total du matériau se fait entre la température ambiante et 150°C départ de l'eau, tandis que la seconde perte, est observée entre 250 et 500°C.

- Au delà de 600°C de 700°C, perte de masse produite par l'augmentation de la température est attribuée à la fois à la désorption de l'eau de structure et à la décomposition des carbonates et due à l'évaporation d'eau contenue dans l'argile.
- Une dernière perte au-delà de 870°C jusqu'à 1100 °C c'est ligne droite signe l'absence de perte et la reconstitution des minéraux argileux et l'obtention de la mullite.

### III.2.5 Spectrométrie infrarouge (IR)

La spectroscopie IR est l'une des méthodes spectrales, elle résulte du changement des états vibrationnel et rotationnel d'une liaison moléculaire fournit des informations précieuses sur les molécules d'eau absorbées et les groupements hydroxyles structuraux des minéraux argileux [14]. C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales [15]. Les bandes d'absorption infrarouges correspondent à des transitions d'énergie de rotation de vibration moléculaire. Les modes vibrationnels sont de deux types :

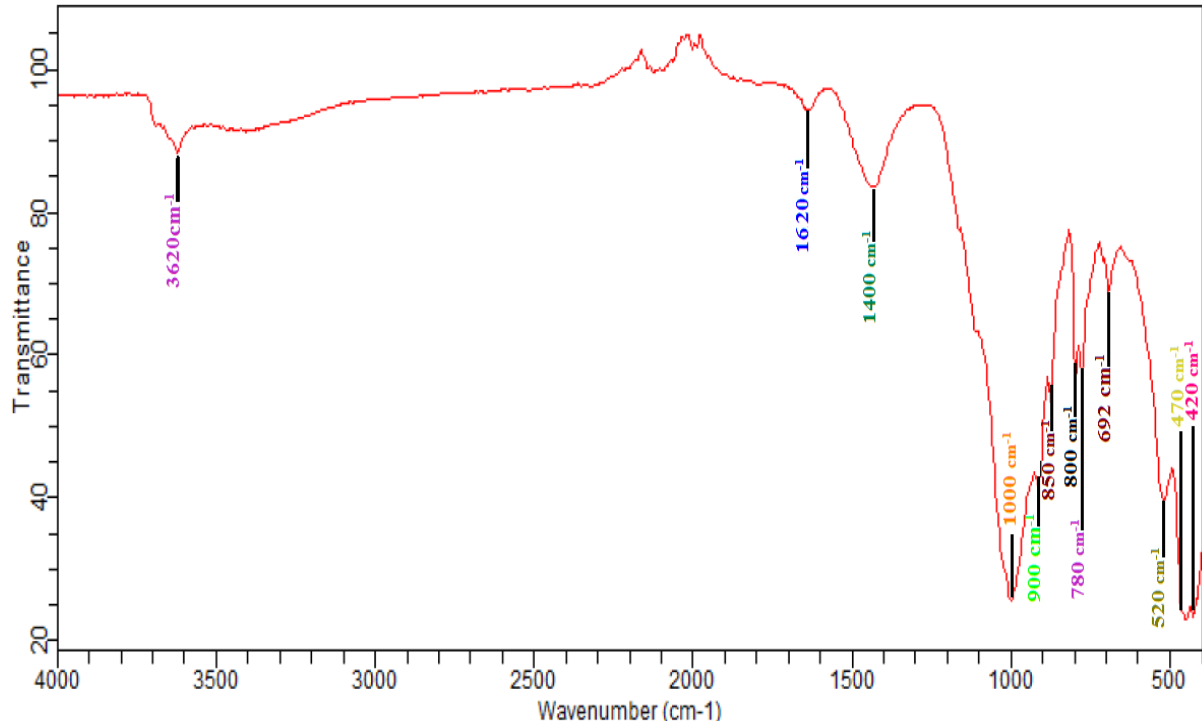
- ▶ L'élongation  $\gamma$  avec variation de la distance interatomique.
- ▶ La déformation angulaire  $\delta$  avec variation de l'angle entre deux liaisons adjacentes.

#### III.2.5.1 Principe

Les spectres l'adsorption de nos échantillon ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge entre 4000-500  $\text{cm}^{-1}$ . L'appareil utilisé est un spectrophotometer infrarouge a transformée du Fourier de type Agilent (FTIR) Cary 630.

La bentonite absorbe les radiations IR selon la fréquence de vibration de liaisons de sa structure et de celles de ces éventuelles impuretés, celle-ci peut aller des groupements -OH (vers 2650  $\text{cm}^{-1}$ ) jusqu'à les unités tétraédriques  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$  (vers 500  $\text{cm}^{-1}$ ). L'analyse des ces spectres montre les principales bandes d'absorption des modes de vibration des différents groupements fonctionnels :

Ces bandes correspondent aux liaisons Si-O, Si-O-M, M-O-H ou (M= Al, Fe et Mg) existantes entre les anions et les cations situés en sites octaédriques ou tétraédriques, ainsi qu'un grand nombre de groupements OH [16].



**Figure II.3:** Spectres infra rouge de la bentonite brute.

#### a. Interpretation des resultats

L'analyse du bentonite brute par IR permet d'identifier les différentes liaisons chimiques qui le caractérisent. Les résultats obtenus par cette technique et montrent que les principales liaisons chimiques de la bentonite brute (B-brute) sont :

- ❖ **3620  $\text{cm}^{-1}$ :** bande d'adsorption représentant les vibrations de valence OH liées a l'aluminium ( $\text{Al}_2\text{OH}$ ), cette bande caractérise la montmorillonite. En générale, les minéraux 2/1 sont caractérisée par une bande principale dont le max est à  $3600 \text{ cm}^{-1}$  [17]. Correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédriques coordonnées soit à 1 Al + 1 Mg, soit à 2 Al.
- ❖ **1620  $\text{cm}^{-1}$ :** une bonde très faible est attribuée aux vibrations de déformation de la liaison O-H de l'eau de constitution.
- ❖ **1000  $\text{cm}^{-1}$ :** elle caractérise la silice libre cristallisée (quartz), les vibrations d'allongement de la liaison Si-O. Habituellement, dans les montmorillonites, cette bande est difficilement mise en évidence, puisqu'elle est masquée par la bande des liaisons Si-O [18,19].

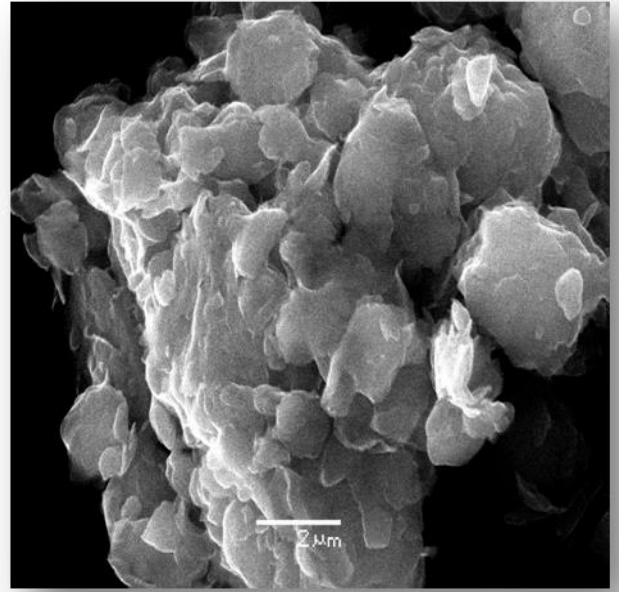
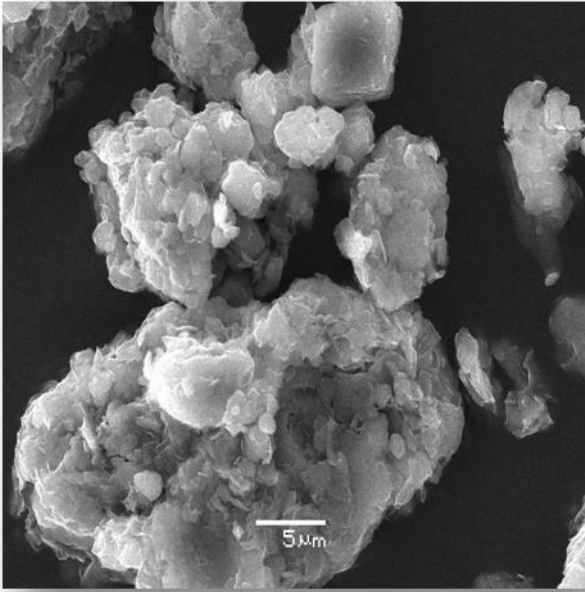


- ❖ **900 cm<sup>-1</sup>**: Les vibrations angulaires du groupement Al-O-H se manifestent par une bande de faible intensité aux alentours de 900 cm<sup>-1</sup> [20,21]. On observe une bande à 848 cm<sup>-1</sup>, attribuée à la présence d'aluminium en position tétraédrique.
- ❖ **692 cm<sup>-1</sup>**: attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Al-OH-AL, Si-O-Al / Al-OH-Mg, Si-O-Mg et Mg-OH [22].
- ❖ **520 cm<sup>-1</sup>**: Vibration Si-O-Al [1].
- ❖ **400 cm<sup>-1</sup> - 470 cm<sup>-1</sup>**: Les bandes de vibration de ces liaisons Si-O-M<sup>VI</sup> (M désigne les métaux Al, Mg et Fe situés en position octaédriques) apparaissent dans l'intervalle 400-550 cm<sup>-1</sup>.

### **III.2.6 Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Les clichés de microscope électronique à balayage ont été effectués sur un microscope JSM-6360, pour observer l'organisation et la morphologie des agrégats de particules solides. ils sont présentés sur la figure II.4.

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet d'étudier l'état de surface des matériaux par observation directe des diagrammes (images), et de déduire la rugosité de la surface.



**Figure II.4 :** Clichés MEB de la bentonite brute agrandissement x3000 et x9000.

### **Interpretation des résultats**

Les images de microscope électronique à balayage montrent la formation des agrégats hétérogènes de forme et de taille différente. Il apparaît que ces grains constituent un empilement de feuillets représentant vraisemblablement les couches argileuses. A la surface de l'échantillon, une petite cristallite lumineuse se dépose, possible qu'il s'agit de la silice libre.

### II.2.7 Propriétés physico-chimiques de la bentonite brute

#### II.2.7.1 Mesure de pH

La détermination du pH de la suspension argileuse est très importante pour déterminer la nature de la surface de notre échantillon.

- ✿ On mesure le pH d'une suspension par addition, 1 gr de matériaux dispersé dans 100 ml d'eau distillée (à pH neutre). La solution est agitée pendant 120 min puis filtrée. Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre à électrode en verre [23]. Le résultat obtenu est le suivant:

Adsorbant	Bentonite brute
<b>pH</b>	<b>7,28</b>

- On constate que notre matériaux en milieu aqueux a un comportement neutre, moi semblablement du au comportement acide des argiles et au cote basique des carbonates.

#### II.2.7.2 Surface spécifique

La connaissance de la surface spécifique, appelée aussi Aire Massique, est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide, quels que soient les domaines d'application: catalyseurs, produits pharmaceutiques, adsorption....etc.

La mesure de la surface spécifique de même que la dimension des pores, volume et diamètre, est basée sur l'adsorption et la désorption d'un gaz (typiquement azote, argon ou krypton) à la surface et dans les pores de l'échantillon à basse température.

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant représente la surface totale, (porosité ouverte comprise) par unité de masse de ce produit accessible aux atomes et aux molécules, elle est exprimée en  $m^2/g$ . Il est important, pour se faire une idée définie de ce qui se passe sur une surface, de posséder une méthode pour en déterminer ses dimensions. La surface spécifique d'une poudre ou d'un solide est déterminée habituellement par deux méthodes:

- ✿ Par adsorption d'azote; BET (Brunauer, Emmett et Teller - 1938),
- ✿ Par une méthode analytique.

### ➤ Selon le modèle de Brunauer Emmet et Teller (BET)

Le modèle de surface spécifique BET est le plus utilisé pour décrire l'adsorption d'un élément gazeux ou liquide sur un solide [24]. Son application pour la détermination des aires spécifiques est devenue la méthode standard.

Le principe de cette méthode est fondé sur l'adsorption de gaz (N<sub>2</sub>) par les matériaux étudiés. Une masse déterminée de matière est soumise à un dégazage poussé par le vide [25]. Pour calculer la surface spécifique, il faut traiter sur un plan analytique l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement qui permet de définir la quantité de gaz adsorbée sur la monocouche complète, puis calculer l'aire de la couche et donc la surface spécifique du solide [26,27].

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{(C - 1)}{V_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{CV_m} \quad (\text{II.1})$$

C: est une constante reliée à l'énergie d'adsorption.

V: est le volume de gaz adsorbé (en cm<sup>3</sup>).

P<sub>0</sub>: La pression atmosphérique

V<sub>m</sub>: est le volume gazeux (en cm<sup>3</sup>) nécessaire pour recouvrir toute la surface d'une monocouche.

L'équation de BET consiste à tracer l'isotherme du volume adsorbée de l'azote (cm<sup>3</sup>/g) en fonction de la pression relative. L'appareil utilisée est de type « Quantachrome instruments », 'quantachrome autosorb automated sorption' system nous a permis d'accéder directement à cette mesure.

L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide -dite équation BET- est donnée par l'équation suivante (eq II.1) :

$$V = f\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (\text{II.2})$$

Cette valeur caractérise les propriétés micro structurales de la bentonite brute montrent que ce matériau est méso poreux; avec une surface spécifique égale à 59,05 m<sup>2</sup>/g, elle même ordre de grandeur de celle de la vase de Chorfa 65,57 m<sup>2</sup>/g [28]. Et moyennement par rapport à celle de la surface spécifique de la bentonite brute de Megunia qui est égale à 84,4 m<sup>2</sup>/g [29], C'est une surface importante pour les phénomènes d'adsorption et qui est due à la création de la micro et la méso porosité dans l'argile [18].

### ➤ Selon La méthode analytique

Elle consiste à utiliser une masse de 0,5 g d'argiles dans 40 ml d'une solution d'acide chlorhydrique (0,1 N), un volume de 10 ml d'eau distillé est ajouté à la suspension en ajustant le pH comprise entre [3 et 3,5] avec l'agitation magnétique, puis on ajoute 10 g de NaCl. Procéder à un titrage au moyen d'une solution NaOH (0,1N) jusqu'à pH= 4, ensuite on ajuste le pH à 9. Le volume V est le volume nécessaire pour varier le pH de la valeur 4 jusqu'à 9 [30]. La surface spécifique est déterminée par la relation  $S \text{ (m}^2\text{/g)} = 32V - 25$ .

Le resultat obtenu est dans le tableau II.3 :

**Tableau II.3:** Aire spécifique selon la méthode analytique.

Echantillon	S (m <sup>2</sup> /g)
<b>Bentonite brute</b>	<b>54,5</b>

D'après les résultats, nous avons obtenu une surface spécifique supérieure à celle d'une bentonite brute du Wyoming estimé à 46 m<sup>2</sup>/g [31], tandis que Kacha et coll [32] ont trouvé une surface spécifique de l'ordre de 26,7 m<sup>2</sup>/g pour la bentonite de Maghnia. Les bentonites Albanaise et Tunisienne possèdent une surface spécifique de l'ordre de 95 m<sup>2</sup>/g [2,33], avec la BET.

Dans les adsorbants solides en général et les argiles en particulier, il est très important de déterminer les caractéristiques acido-basiques du solide et, en particulier, sa charge de surface.

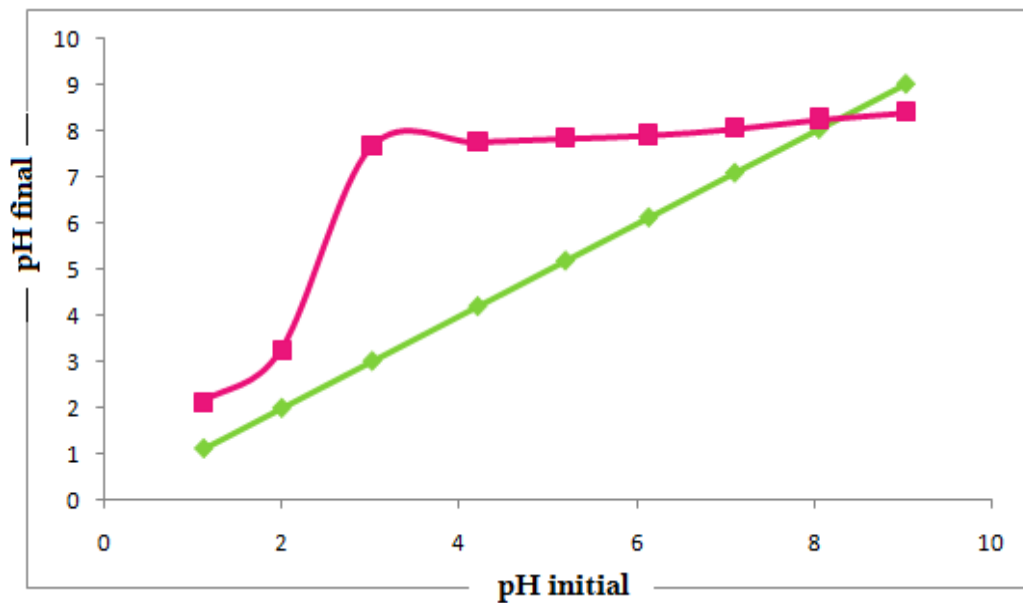
Les charges de surface des matériaux argileux ont souvent été étudiées à température ambiante. Nous pouvons citer par exemple les études de Wanner et al [34], Avena et al [35], Baeyens et al [36], Tombacz et al [37] sur les montmorillonites, celles de Huertas et al [38] sur les kaolinites et celles de Du et al [39], Sinitsyn et al [40] sur les illites.

### II.2.7.3 Point de zéro charge PZC

Le  $pH_{PZC}$  ou pH de point de charge nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface de solide est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliqués dans ces mécanismes. Nous avons utilisé la méthode décrite par Ferrero-Garcia et al [41]. Et Sontheime et al [42], pour déterminer le PZC de la bentonite purifiée.

Cette méthode consiste à ajuster le pH des solutions à différentes valeurs. On y ajoute 0,1g de la bentonite à chaque solution de volume 20 ml à  $T=20^{\circ}C$ . L'ensemble est laissé sous agitation pendant une nuit, et le pH final est alors noté.

On trace en premier lieu la courbe du pH final en fonction du pH initial et en second lieu la droite formée par pH initial en fonction de pH initial. Le point d'intersection entre les deux courbes correspond au  $pH_{PZC}$  de notre matériau. La surface est chargée positivement pour des pH inférieurs au PZC, alors que, pour des pH supérieures la surface est chargée négativement. Selon la figure II.5:



**Figure II.5:** Détermination du point de charge nulle de la bentonite brute.

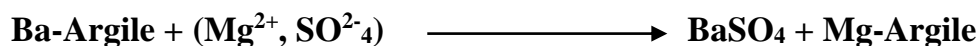
D'après le graphe, la valeur de PZC est égale à **8,05**, ainsi pour des pH supérieurs à cette valeur, la surface du solide est chargée négativement. Dans le cas contraire la surface est chargée positivement.

### II.2.7.4 Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)

#### ● Introduction

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de charges positives susceptible de se fixer entre les feuillets d'argiles. Elle s'exprime en centi-moles par Kg, ce qui est traduit dans le système des unités internationales par des mill équivalents pour 100 grs d'argiles (meq/100g).

Par une solution molaire de chlorure de baryum on effectue un échange entre les cations retenus par l'argile et les ions  $Ba^{2+}$  du réactif. Après lavage, on déplace le baryum fixé par un sel de magnésium en enregistrant la courbe de la conductivité électrique en fonction du volume du réactif pour déterminer le point équivalent [43].



#### ✿ Méthode de mesure:

Une masse d'un gramme de la bentonite est dispersée dans 100 ml d'eau distillée, la suspension obtenue est agitée pendant deux heures puis centrifugée. Un volume de 150 ml de solution une fois molaire de  $BaCl_2$  est ajouté à la suspension en ajustant le pH à **7, 28**. Répéter cette opération deux fois afin de s'assurer que l'échange au baryum est complet. Laver la suspension jusqu'à test négatif au nitrate d'argent, ensuite sécher à 60°C pendant une nuit et broyer finement l'argile obtenue.

On prend 0,5 g d'argiles traité dispersée dans 50 ml d'eau distillée, sous agitation pendant 04 heures. Procéder à un titrage conductimétrique classique au moyen d'une solution de sulfate de magnésium 0,02 M, attendre un moment entre chaque addition (1ml) de la solution titrant pour que la valeur de la conductance se stabilise.

On trace le graphe (figure. II.6) conductance en fonction de volume de la solution titrant. La correction de la valeur de la conductance permet de compenser les effets de la dilution.

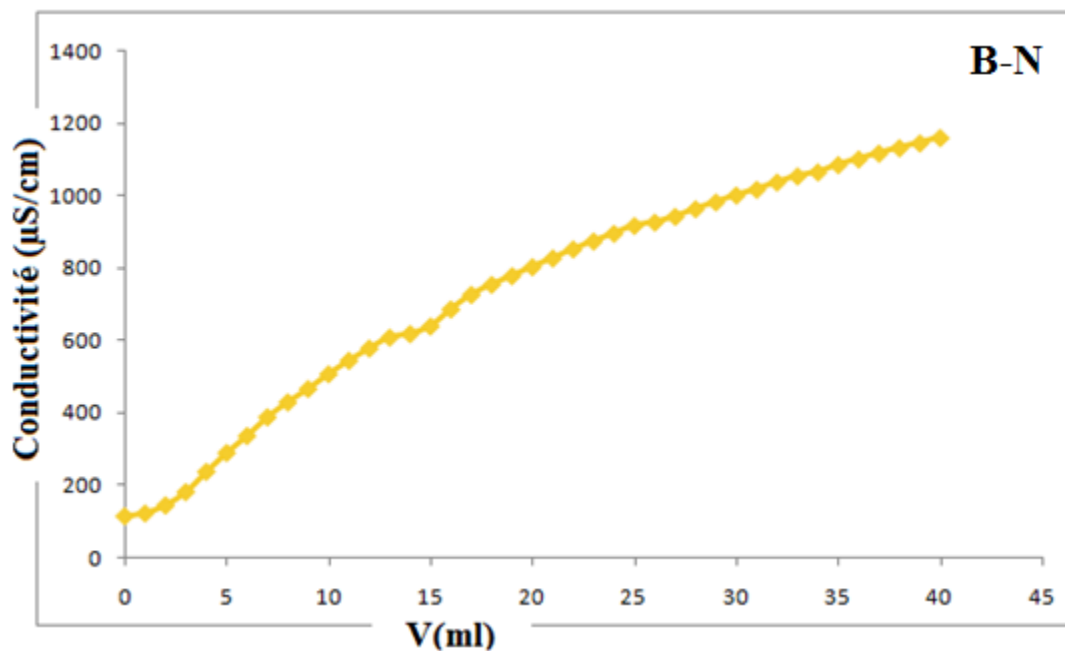
Le point équivalent est obtenu par l'intersection des deux droites tangentes de la courbe de titrage. La valeur de CEC est calculée comme suite:

$$CEC=2C*(V /m)*100$$

**C:** concentration initiale exprimée en normalité = 0,02M;

**V:** volume de solution (ml);

**m:** masse l'échantillon en (g).



**Figure II.6:** Evolution de la conductivité en fonction du volume de MgSO<sub>4</sub> de l'argile brute.

Le point équivalent est déterminé au point de concours des deux demi droites du graphe conductivité =  $f(V_{mlMgSO_4})$ ; ce point a pour coordonnées **V=14 ml,  $\mu=575 \mu\text{S/cm}$** . La capacité d'échange cationique CEC correspond à une valeur environ **112 meq/100g d'argiles**.

La capacité d'échange cationique des argiles est une caractéristique intrinsèque qui ne dépend que de sa structure et du pH de la suspension [44]. Et on constate que la bentonite possède la plus grande Capacité d'échange Cationique par rapport aux deux autres argiles Djabel Debbagh et Marneuse [45].



Ce résultat est en accord avec les résultats trouvés dans la littérature [46-48]. Les valeurs des CEC pour les principales espèces minéralogiques couramment rencontrées sont kaolinite (3-15meq/100g), Smectites (80-100meq/100g), et chlorite (5-15meq/100g). D'après ces données, on constate que la valeur de la CEC de l'argile brute de Mostaganem se situe dans l'intervalle des Smectites [49].

### **II.3 PROPRIETES DE LA BENTONITE PURIFIEE**

#### **II.3.1 Purification de la bentonite Brute**

Pour la purification de l'argile brute, on suit un protocole expérimental bien défini afin d'éliminer les impuretés telles que le quartz et les carbonates. La démarche à suivre est la suivante:

##### **❖ Sédimentation**

La sédimentation est une méthode fondée sur la relation existant entre la taille des particules et leur vitesse de chute dans un liquide donnée, et qui permet l'élimination de la matière insoluble dans l'eau.

Pour la purification de la bentonite, 10 g d'argile brute sont dispersés dans une éprouvette contenant 1 litre d'eau distillée sous agitation pendant 20 minutes à température ambiante, ensuite la suspension argileuse est laissée au repos pendant une nuit. La partie surnageant récupérée est filtrée, séchée à 80 C° pendant une nuit, broyée, tamisée et stocké dans un dessiccateur.

##### **❖ Lavage par HCl**

10 g de la bentonite obtenue sont immergés dans une solution contenant 500 ml de HCl (0,5N) sous agitation magnétique à température ambiante pendant 4 h, pour éliminée les carbonates (CO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>. L'argile est ensuite filtrée puis lavée à l'eau distillé jusqu'à disparition des ions chlorures testés aux nitrates d'argent AgNO<sub>3</sub>. L'argile est ensuite séchée, broyée, tamisée et stockée dans un dessiccateur.

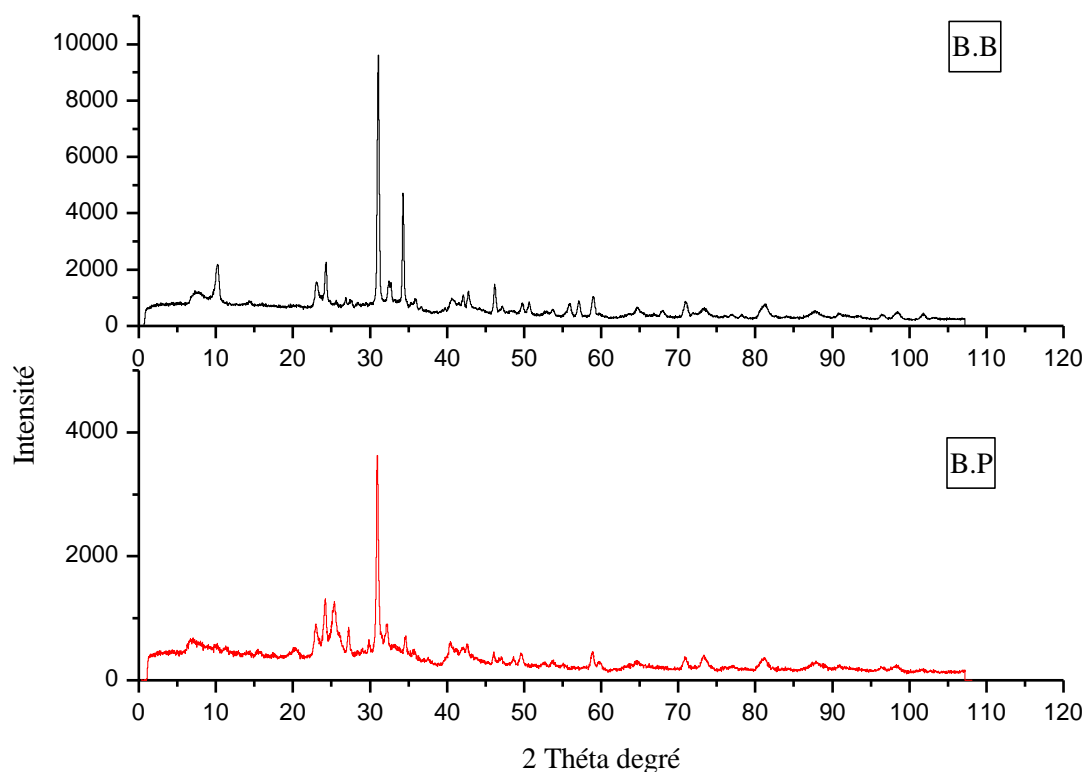
### ❖ Lavage par l'eau oxygénée $H_2O_2$

10 g d'argile obtenue sont mis dans 500 ml de l'eau oxygénée ( $H_2O_2$ ) pendant une nuit, puis chauffée à  $70\text{ C}^\circ$  pendant 30 min afin d'éliminer la matière organique. L'argile récupérée est filtrée par centrifugation puis lavée à l'eau distillée.

### II.3.2 Analyse par des rayons X

Le diffractogramme de la DRX (figure II. 7) de la bentonite purifiée présente les mêmes pics que la bentonite brute. On constate que le minéral principal de l'argile, montmorillonite, demeure toujours. On remarque l'absence du pic de quartz, mais l'existence également des raies des carbonates et de quartz, sauf que leurs intensités ont nettement diminué presque à un taux de 60%. D'où le pic secondaire de la calcite à  $2\theta = 34^\circ$  a pratiquement disparu. L'intensité par exemple de la calcite dans l'échantillon de l'argile brute était de 9600, et elle a diminué jusqu'à 3600.

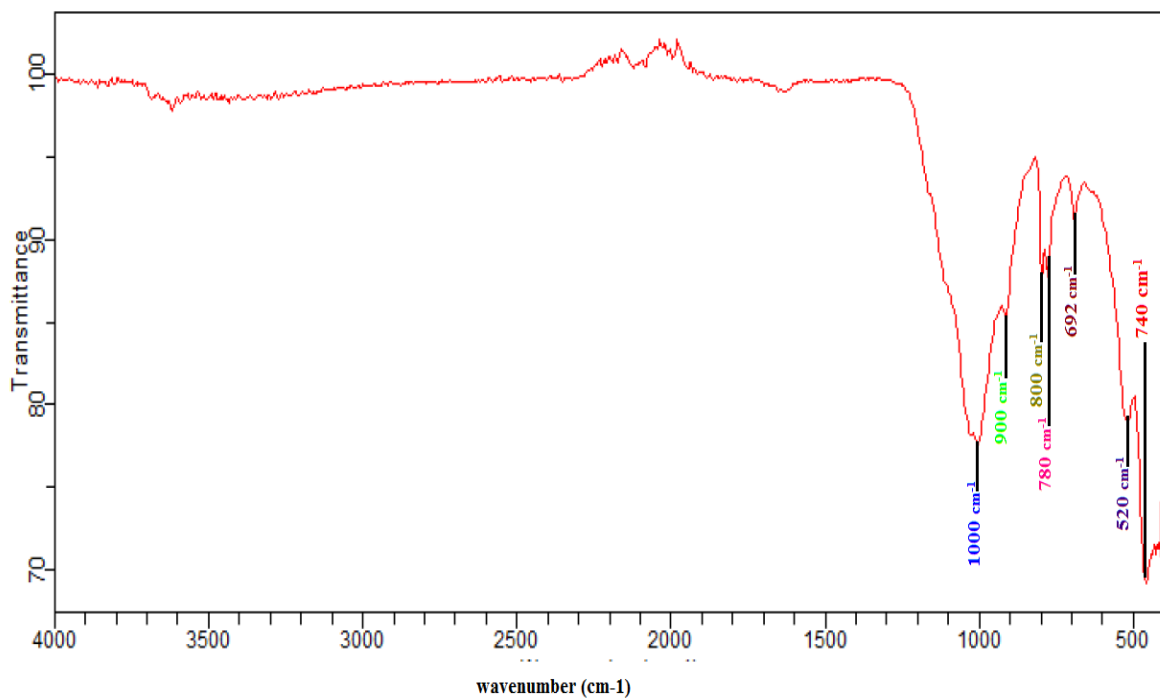
Donc en générale, la majorité des impuretés a été éliminée, sauf la persistance d'une très petite quantité de carbonates. Pour des applications ultérieures, on utilisera uniquement l'argile purifiée.



**Figure II.7:** Diffractogrammes de la bentonite brute et purifiée.

### II.3.3 Spectrométrie infrarouge (IR)

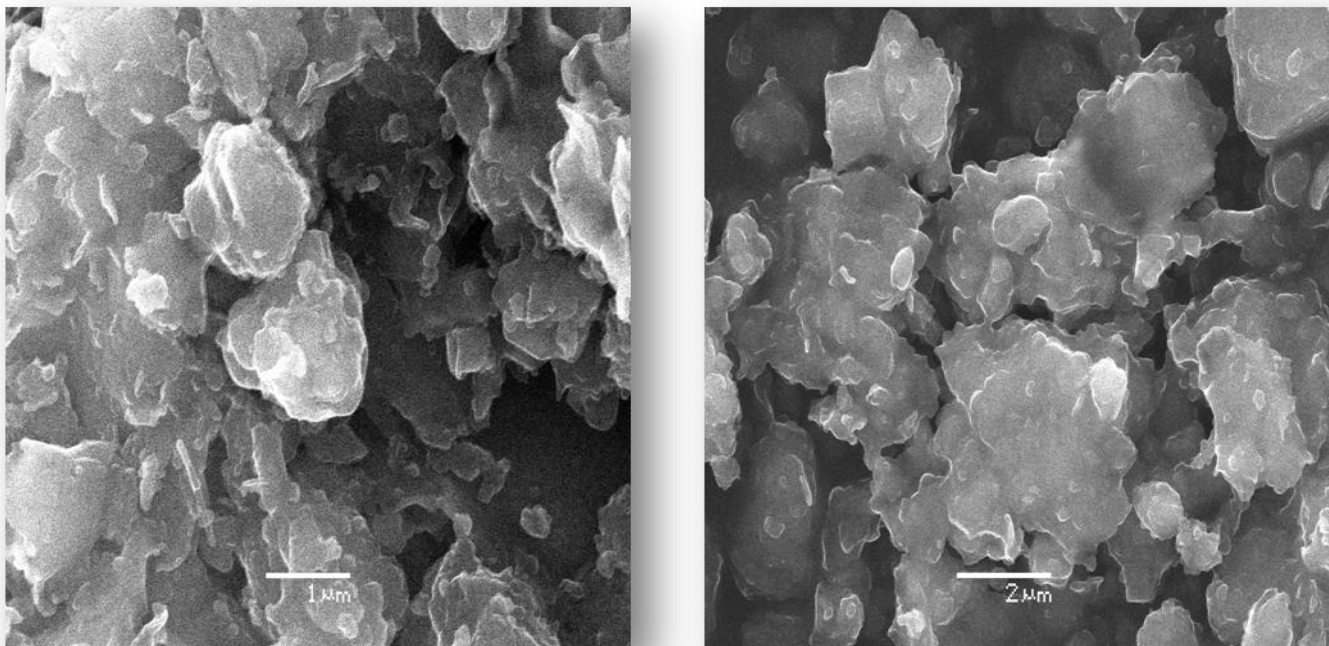
L'examen des spectres de la bentonite purifiée montrée la présence des mêmes bandes d'adsorption que la bentonite brute. Concernant les pics bandes caractéristiques des liaisons Si-O-Si ou Si-O-Al ceux des argiles par contre nous remarquons que les bandes de 3600, 1620 et 1400  $\text{cm}^{-1}$  sont seulement diminuées car ils représentent en général la partie organique dans notre matériau brut, on constate aussi la restriction nette de la bande à 1000  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la silice libre.



**Figure II.8:** Spectre infra rouge de la bentonite purifiée.

### II.3.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images du microscope électronique à balayage de l'échantillon de la bentonite purifiée sont présentées sur la figure II.9.



**Figure II.9 :** Clichés MEB de la bentonite purifiée agrandissement x17000 et x9500.

Les clichés de MEB ont été effectués en agrandissement de 17000 et 9500. On constate que la morphologie des grains reste pratiquement intacte, où les cristaux d'argile n'ont pas subi d'endommagement.

### II.3.5 Propriétés physico-chimiques de la bentonite purifiée

#### II.3.5.1 Surface spécifique

Pour déterminer la surface spécifique, il est nécessaire de définir la capacité de la monocouche (interface adsorbat-adsorbant). Cette capacité est mesurée selon les deux méthodes: la BET et la méthode analytique. Les valeurs de surface de l'argile purifiée sont représentés dans le tableaux II.4:

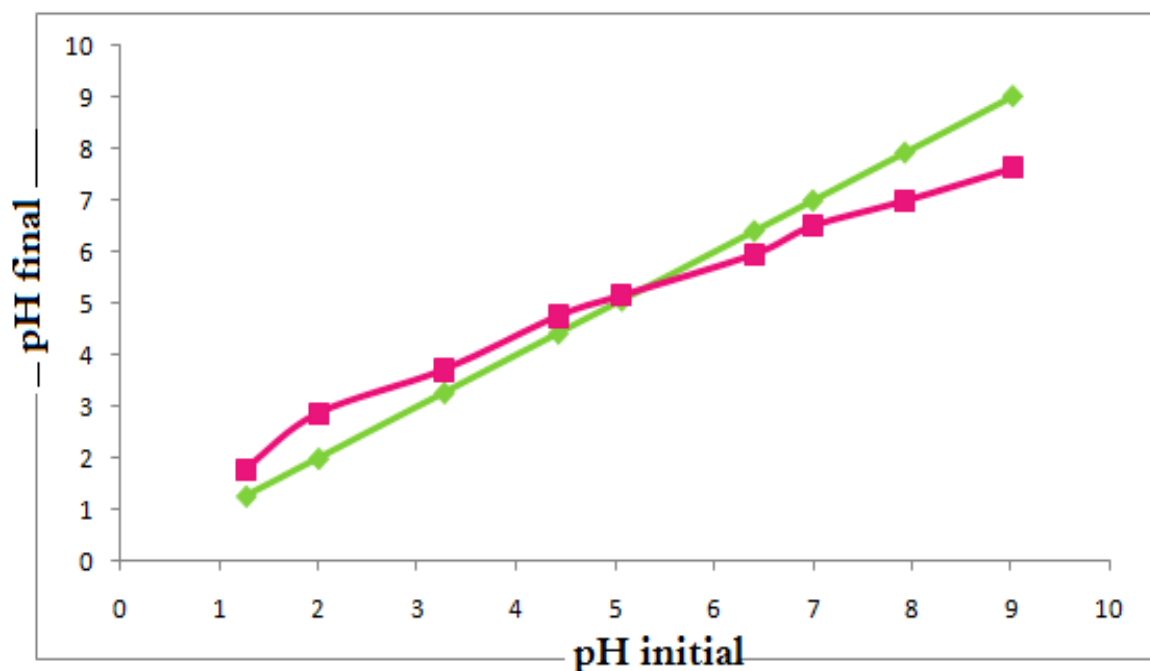
**Tableau II.4:** Surface spécifique de la bentonite purifiée

La méthode	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_{méthode\ analytique}$ ( $m^2/g$ )
Bentonite purifiée	<b>79</b>	<b>81,24</b>

La surface spécifique de la bentonite purifiée, qui est type de montmorillonite, égale à  $81,24 \text{ m}^2/\text{g}$ , elle est de même ordre que celle de la bentonite de Maghnia  $80,7 \text{ m}^2/\text{g}$ . Ce matériaux possède une surface spécifique élevée par rapport à celles existences dans différentes régions du monde. À titre d'exemple on a relevé les valeurs de  $47 \text{ m}^2/\text{g}$  pour une argile de Wak et de  $79 \text{ m}^2/\text{g}$  argile Maroua [50]. Les bentonites Albanaise et Tunisienne possèdent une surface spécifique de l'ordre de  $95 \text{ m}^2/\text{g}$  [33,51].

### II.3.5.2 Point de zéro charge PZC

On utilisé le même mode opératoire cité auparavant dans le cas de la bentonite brute l'évolution du pH final en fonction du pH initial est montrée dans la figure II.10.



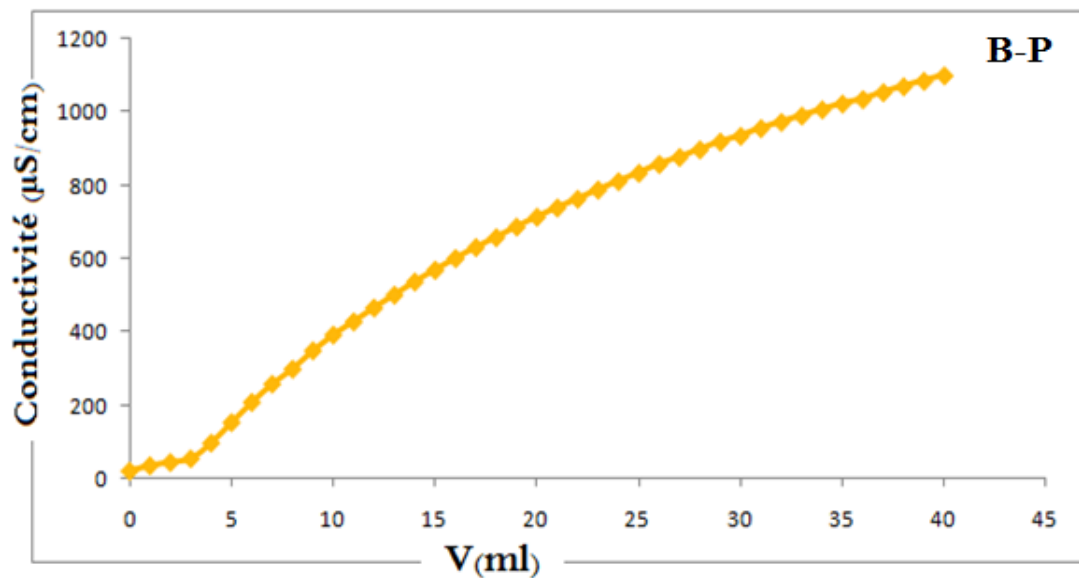
**Figure II.10:** Détermination du point de charge nulle de la bentonite purifiée.

L'intersection de trace du pH final en fonction de pH initial avec la bissectrice donne le point représentant PZC. D'après la figure II.10, la valeur du PZC égale à 5,3.

Concernant le PZC de bentonite purifiée, on a trouvé des résultats similaires par exemple l'argile de Chorfa à 6,4 [28], et pour la bentonite de Serbia où ils ont trouvés une valeur de PZC un peu plus élevée 8,3 [52]. Une étude a été faite par Du et al a révélé que le PZC de l'illite étaient environ 3,5 [53], une autre valeur de PZC pour la montmorillonite de China est égale à 2 [54].

### II.3.5.3 Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)

Pour déterminer la capacité d'échange cationique, nous avons appliqué le même mode opératoire cité en haut de chapitre. La courbe de titrage, conductivité en fonction de volume de  $\text{MgSO}_4$  versé (figure II.11), est formée de deux branches de droite qui se coupent à un point équivalent (on note le volume).



**Figure II.11:** Evolution de la conductivité en fonction du volume de  $\text{MgSO}_4$  de l'argile purifiée.

On a trouvé la valeur de capacité d'échange cationique à partir d'intersection des deux paliers, à un volume  $V = 17,25$  ml, la  $\text{CEC} = 138$  meq/100g d'argiles.

### **II.4 CONCLUSION**

La préparation du bentonite a été réalisée en plusieurs parties: la préparation préliminaire et la purification.

Au terme de cette partie relative à la caractérisation des différentes matrices argileuses, il nous paraît important de rappeler et de mettre en relief l'essentiel des résultats obtenus.

La caractérisation physico-chimique de nos argiles a montrée quelques différences caractéristiques concernant la composition chimique, et la morphologie de surface.

- L'étude de la caractérisation du la bentonite par la fluorescence X a montrée qu'il est constitué en majorité de silice, d'alumine et une petite quantité d'autre oxydes. Ce constat est aussi justifié par la diffraction X. La spectroscopie d'infrarouge et le microscope électronique à balayage ont montré aussi que sa structure est désordonnée et n'est pas cristallisée.
- La courbes ATD et ATG d'argile brute la thermogramme d'analyse différentielle de l'argile de Mostaganem présente deux effets principaux :
- Un pic endothermique autour de 100°C correspondant a la perte d'eau surfacique, propre aux argiles de type montmorillonite.
- Un deuxième pic endothermique localisé vers 400 à 1100°C indique la déshydroxylation.
- La surface spécifique de la bentonite brute (B-Brute), purifiée (B-Purifiée) sont de l'ordres 79 m<sup>2</sup>/g et 81, 24 m<sup>2</sup>/g.
- L'échange cationique a montré à travers les résultats de bonnes valence de CEC des deux argiles, elle est estimée à 112 meq/100g pour la bentonite brute et 139 meq/100g pour la bentonite purifiée.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

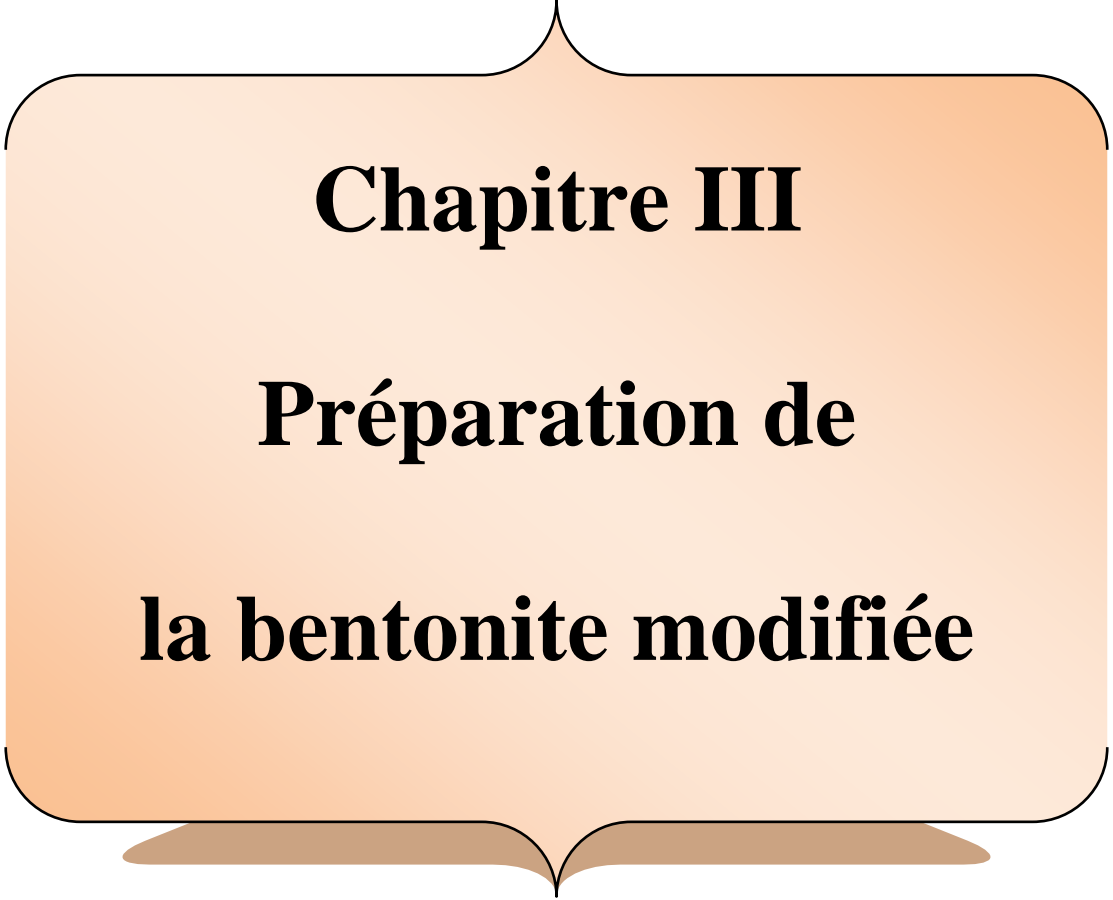
- [1] O. Bouras, these de doctorat, Proprietes Adsorbantes d'argiles Pontees Organophiles: Synthèse et Caractérisation, Université de Limoges, Janvier 2003).
- [2] N. Jozja, P. Baillif, J. S. Touray, C. H. Pons, F. Muller, C. Burgevin, Impacts multi-échelle d'un échange (Mg, Ca) –Pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite. *Comptes Rendus Géoscience*, 335, 729-736, 2003.
- [3] T. Chouchane, S. Chouchane and A. Boukari , Elimination du manganèse en solution par le kaolin, Etude cinétique et thermodynamique, *Revue des Energies Renouvelables* , 16 , 313 – 335, 2013.
- [4] J. Sei, J.C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, H. Quiquampoix et S. Straunton, *Clays and Clay minerals*, 50, 212, 2002.
- [5] N. S. Soro, P. Blanchart, L. Aldon, J. Olivier-Fourcade, J.M. Jumas, et J. P. Bonnet. *Journal of American Ceramic Society*, 86, 129, 2003.
- [6] V.C. Farmer, *the Infrared spectra of Minerals*. Monograph 4, Mineralogical Society, London, editor, 1974.
- [7] S. Guggenheim, R.T. Martin, *Clay's, clay*. Miner, 43 , 255, 1995.
- [8] A. Bouchet, S. Sammartino, Caractérisation minéralogique de 6 échantillons de minéraux du commerce. Rapport d'analyse ERM 02-173 AB 273, 2002.
- [9] M. Erdemoglu, M. Sarykaya , The effect of grinding on pyrophyllite flotation. *Minerals Engineering*, 15, 723–725, 2000.
- [10] G.W. Brindley, G. Brown, « Crystal structures of Clay Minerals and Their Identification Mineralogical Society Monograph NO.5. Mineralogical Society, Londo », 1980.
- [11] A. Guinier, «Théorie et technique de la radiocristallographie». Dunned, Paris, 1964.
- [12] F. Gomri , « Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Elimination des chlorophénols » , Université de Ferhat Abbas Sétif, 2010.
- [13] S. Sahnoun , « Synthèses, caractérisations et application des argiles organophiles », Université de Ferhat Abbas Sétif, 2001.
- [14] A. Fina, H.C.L. Abbenhuis, «Polymer Degradation and Stability », 91, 1064-1070, 2006.
- [15] N.W. Thomas, « The Physics of selecting ball clays », *Ceramic Forum International/ Ber. DKG*, 85, 29-40, 2008.
- [16] R. Issadi, Thèse de doctorat, Alger, (2001).



- [17] M.A. Vicente-Rodriguez, M. Suarez, M. A. Banares-Munoz, J.D .Lopez-Gonzalez, « Comparative study of removal of octahedral cation and structural modification during acid treatment of several silicates », *Spectrochim. Acta Part A* 52, 1685-1694, 1996.
- [18] H. Zaghouane.Boudiaf, « Préparation et caractérisation de matériaux à base d'argile algérienne. Application à l'adsorption de polluants organiques », Thèse de doctorat, Université de Ferhat Abbas Sétif, 2011.
- [19] S.S. Amritphale, S. Bhasin, N. Chandra, Energy efficient process for making pyrophyllite-based ceramic tiles using phosphoric acid and mineralizers. *Ceramics International*, 2005.
- [20] V.C. Farmer, *The Layer Silicates: The Infrared Spectra of Minerals*. In: V.C. Farmer (Ed.), Mineralogical Society, London, 4, 331–363, 1974.
- [21] J. Madejova, P. Komadel, B. Cicel, « *Geologica Carpathica-Series Clay* », Bratislava, 1, 9-12, 1992.
- [22] M. Onal, « Determination of some physicochemical proprieties hexalamine reacted sodium bentonite», *Comm. Fac. Sci. Univ. Ankara. Series B.* 48, 1- 12, 2002.
- [23] R.J. Sips, On the structure of a catalyst surface. *Chem. Phys.* 16, 490, 1948.
- [24] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309, 1938.
- [25] L. Gaurier, Applications du procédé Gaz-contact au traitement des déchets industriels, *Revue générale de thermique*, 1987.
- [26] O. Lietard, Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques cristallographiques et morphologiques des kaolins, Thèse de Doctorat, Nancy (France), 1977.
- [27] C. Zapatta-Massot, Synthèse de matériaux composites par co-broyage en voie sèche. Caractérisation des propriétés physico-chimiques et d'usage des matériaux, Thèse de Doctorat, Toulouse (France), 2004.
- [28] F. Ouadjnia, R. Marouf, J. Schott and A. Yahiaoui « Removal of Cu(II), Cd(II) and Cr(II) ions from aqueous solution by dam silt », *Arabian Journal of Chemistry* , 6, 401-406, 2013.
- [29] D. Garmia, « Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée: Application à l'adsorption des colorants cationique», Thèse de doctorat, Université de Ferhat Abbas Sétif , 2014.
- [30] G. Sears. Determination of specific surface area of colloidal silica by titration with sodium hydroxide, *Anal. Chem.* 28, 1981-1983, 1956.

- [31] M. Auboiroux, Affinité de différents cations métalliques ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) pour une montmorillonite calcique : Expérimentation et applications. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, France, 1998.
- [32] S. Kacha, Traitement des eaux résiduaires colorées par la bentonite et le polyhydroxyde d'aluminium. Réaction et séparation liquide-solide. Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Sidi Bel-Abbès, Algérie, 2003.
- [33] F. Ayari, E. Srasra and M. Trabelsi-Ayadi, Retention of organic molecule "quinalizarin" by bentonitic clay saturated with different cations. *Desalination*, 206, 499–506, 2007.
- [34] H. Wanner, Y. Albinson, O. Karnland, E. Wieland, P. Wersin, AND L. Charlet, The acid/base chemistry of Montmorillonite. *Radiochimica Acta*. 66/67, 157-162, 1994.
- [35] M.J. Avena, C.P. De Pauli, Proton adsorption and electrokinetics of an Argentinean montmorillonite. *J. Colloid Interf. Sci.* 202, 195-204, 1998.
- [36] M.H. Bradbury, B. Baeyens, Sorption of Eu on Na and Ca-montmorillonite: Experimental investigations and modeling with cation exchange and surface complexation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 2325-2334, 2002.
- [37] E. Tombacz, M. Szekeres, Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions, the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Applied Clay Science* 27, 75-94, 2004.
- [38] F. J. Huertas, L. Chou, R. Wollast, Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure: Part 1. Surface speciation. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 62, 417-431, 1998.
- [39] Q. Du, Z. Sun, W. Forsling, H. Tang, Acid-base properties of aqueous illite surfaces, *J. Colloid Interf. Sci.* 187, 221-231, 1997.
- [40] V.A. Sinitsyn, S.U.AJA, D.A. Kulik, S.A. Wood, Acid-base surface chemistry and sorption of some lanthanides on  $\text{K}^+$ -saturated Marblehead illite: I. Results of an experimental investigation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64: 182-194, 2000.
- [41] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Ibañeta-Toledo, A.C. Morena-Castilla, *Langmuir* 14, 1880-1886, 1998.
- [42] H. Sontheimer, J.C. Crittenden, R.S. Summers, Activated carbon for water treatment, DVGW Forschungsstelle Enger-Bunte Institut, Karlsruhe, 1988.
- [43] S. Caillère et S. Hénin, *Minéralogie des argiles*, Edition Masson, Paris, 1963.
- [44] M. L. Stul, W. J. Mortier, The heterogeneity on the charge density in montmorillonite. *Clay and Clay Miner*, Paris, 22, 391-396, 1974.

- [45] B. Benguella, Valorisation des argiles algériennes: Application à l'adsorption des colorants textiles en solutions. Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, 2009.
- [46] U. Herwig, E. Klumpp, H. D. Narres, M. J. Schwuger, Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals. *Applied Clay Science*, 18, 211–222, 2001.
- [47] J. M. Cases, F. Villieras, L. Michot, Les phénomènes d'adsorption d'échange ou de rétention à l'interface solide-solution aqueuse, connaissance des propriétés structurales, textures et superficielles des solides. *Geochemistry*, 331, 763-773, 2000.
- [48] D. Merabet, H. Belkacemi, Caractérisation minéralogique et chimique du kaolin de tamzert (Algérie), *Ann. Chim. Sci. Mat.* 28, 61-83, 2003.
- [49] C. Truche, Caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansifs par spectroscopie infrarouge aux échelles du laboratoire et du terrain, Thèse de doctorat, université Toulouse (UT3 Paul Sabatier), 2010.
- [50] N. Mbouga, « Formulation d'insecticides en poudre par adsorption des huiles essentielles de *Xylopiya aethiopica* et de *Ocimum gratissimum* sur des argiles camerounaises modifiées. Thèse de Doctorat, Université de Ngaoundéré, 2012.
- [51] F. Ayari, E. Srasra and M. Trabelsi-Ayadi, Retention of organic molecule "quinalizarin" by bentonitic clay saturated with different cations. *Desalination*, 206, 499–506, 2007.
- [52] N.P. Jović-Jovičić , A.D. Milutinović-Nikolić , M.J. Žunić , Z.D. Mojović, P.T. Banković , D.M. Jovanović , Synergic adsorption of Pb<sup>2+</sup> and reactive dye — RB5 on two series of organomodified bentonites, *Journal of Contaminant Hydrology* 150 ,1–11, 2013.
- [53] Q. Du, Z. Sun, W. Forsling, H. Tang , *J. Colloid Interface Sci.* 187, 317, 1997.
- [54] L. Tie, S. Jianfeng , H. Shutong , N. Li , Y. Mingxin , Hydrothermal carbonization synthesis of a novel montmorillonite supported carbon nanosphere adsorbent for removal of Cr (VI) from waste water, *Applied Clay Science* ,2014 .



**Chapitre III**

**Préparation de**

**la bentonite modifiée**

**CHAPITRE III**

**PREPARATION DE LA BENTONITE MODIFIEE**

<b>III.1. Introduction</b>	99
III.1.1. Facteurs influençant la modification des argiles	102
III.1.2 Protocole expérimental du traitement de la Bentonite -Al	102
III.1.3. Protocole expérimental du traitement de la Bentonite –CTAB	105
III.2. Analyse par rayons X	107
III.3. Analyse par infrarouge (IR)	108
III.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)	110
III.5. Les propriétés physico-chimiques de la bentonite pontée (B-Al et B-CTAB)	111
III.5.1. Surface spécifique	111
III.5.2. Point de zéro charge PZC	112
III.5.3. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)	113
<b>III.7. CONCLUSION</b>	115
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	116

## CHAPITRE III

### PREPARATION DE LA BENTONITE MODIFIEE

#### III.1. Introduction

Les premiers travaux sur la synthèse et les propriétés texturales des minéraux argileux modifiés et similaires à celles des zéolites ont été réalisés par quelques laboratoires pionniers [1,2]. A cause de leur grande performance et surtout leurs stabilités thermiques et dans une dynamique de recherché scientifiques pluridisciplinaires, de nombreux laboratoires de recherches scientifiques de différents horizons et de différentes spécialités se sont intéressés aux argiles pontées [3].

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros poly-cations métalliques simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement inter foliaire. À différentes températures, les poly-cations intercalés, en se transformant en piliers sous forme de grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants, confèrent à ces solides une stabilité thermique élevée, une surface microporeuse développée, une structure rigide et une grande acidité.

On peut donc classer les argiles pontées en trois grandes categories: les complexes organo-argileux, les inorgano-argileux et les organo-inorganic-argileux.

#### ● Famille des Complexes Organo-Argileux

Les argiles modifiées par des composés organiques décrites initialement par Barrer [4] qui introduisit dans l'espace inter foliaire des ions alkylammoniums et qui ont ensuite été développées par d'autres auteurs à partir du 1, 4-diazobicyclo (2, 2, 2) octane [5]. Leur utilisation comme catalyseurs a été restreinte à des réactions effectués à des températures inférieures à 300°C, au-delà de laquelle, les intercalaires organiques sont décomposées, conduisant à l'effondrement de la structure microporeuse.

C'est ainsi que Fripiat et col. (1962) ont utilisé des montmorillonites homoioniques sodiques, calciques et acides pour l'adsorption de certaines amines (monoamines et diamines); ils ont montré que la montmorillonite acide adsorbe davantage ces produits par rapport aux deux autres matrices [6]. Plus tard, Yariv et Heller (1970) se sont intéressés à l'adsorption de certains composés organiques cycliques (aniline, cyclohexane et amines cycliques) sur des montmorillonites [7].

Tous les résultats obtenus jusqu'ici concernant les différentes interactions des COA vis-à-vis les composés organiques tels que benzène, toluène, phénol et ses dérivés chlorés, acide tannique, acide 2,4-dichlorophénoxypropionique ont montré la grande efficacité d'adsorption de ces nouveaux matériaux surtout ceux constitués d'argiles insérées par des molécules tensioactifs à longues chaînes.

Le Pluart et col. (2002) ont préparé plusieurs bentonites modifiées soit par des ions d'alkylammonium (la longueur de chaîne alkyl entre 8 et 18 carbones) ou bien par des organosilanes (différentes fonctionnalisations), dans le but d'étudier les différents paramètres régissant l'échange cationique entre la bentonite et les ions organiques, évaluer la quantité intercalée et proposer une idée sur l'organisation des ions dans les galeries de la bentonite [8].

Jock Churchman (2002) a traité la bentonite de 'Wyoming' avec différents polymères cationiques (chlorure de poly-diallyldiméthyle ammonium, polyamine, polystyrène et polyacrylamide). Les différents complexes bentonite-polymère préparés ont été testés dans l'adsorption du toluène. Les auteurs ont essayé d'expliquer la différence dans la capacité d'adsorption entre les différents complexes [9].

De leur côté Yilmaz et col. (2004) ont étudié les propriétés d'adsorption d'une bentonite modifiée organiquement par des sels d'ammonium (bromures de tétradécyletriméthyleammonium et d'hexadécyletriméthyle ammonium). Ils ont montré que la surface spécifique augmente après modification et que ces bentonites sont très efficaces dans l'adsorption du phénol [10].

### ● **Famille des Complexes Inorgano-Organo-Argileux**

Les premiers travaux publiés sur l'application des complexes organo-inorgano-argileux ou argiles pontées mixtes ont montré le caractère très hydrophobe de cette nouvelle génération de matériaux adsorbants. C'est ainsi que Michot et col. (1993), Srinivasan et Fogler (1990) et Montarges et col. (1998) ont consacré leurs premières recherches essentiellement sur les tests d'adsorption de certains composés phénoliques sur des bentonites pontées à l'aluminium et co-adsorbées par des molécules tensioactives cationiques [11-13].

A travers les différents résultats obtenus, ils ont montré que la co-adsorption de toutes ces argiles pontées avec des molécules à chaînes longues augmentent l'hydrophobie de ces matériaux au même titre que les charbons actifs utilisés et que l'hydrophobie et l'organophilie augmentent avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée.

Pour leur part, Jiang et col. (2002) ont montré qu'une montmorillonite intercalée par des polycations d'aluminium et modifiée par co-adsorption avec de l'héxadécyltriméthylammonium adsorbe beaucoup plus de phénol que les autres matrices organo- et inorganomontmorillonites préparées [14].

De leur part, Lizhong Zhu et col. (2007) ont préparé un complexe inorgano-organo bentonite, par un pré-écartement de l'espace interfeuille de la bentonite par un ion d'hydroxyde d'aluminium puis par l'intercalation d'un alkylchlorosilane. Les différentes méthodes de caractérisation utilisées indiquent que le groupement silane peut être greffé efficacement dans les feuillets de la bentonite grâce à la liaison qu'il développe avec les OH des piliers d'hydroxyde [15].

### ● **Famille des Complexes Inorgano-Argileux**

Pour s'affranchir de l'inconvénient que représente la faible stabilité thermique des organo-argileux, l'idée fut de synthétiser des structures pseudo chlorites qui sont des argiles modifiées par des composés inorganiques. Ceci est le plus aisément réalisé à partir d'hydroxydes de cations facilement hydrolysables tels que l'aluminium [16,17] et étendu ensuite au Zr [18], Ti [19], Fe [20], et Si [21], Ti, Ga, Nb, V et n'importe quel oxyde métallique en solution, qui forme une espèce polynucléaire par hydrolyse [1].

Ce type d'argile modifiée a été introduit par Brindley et Semples [22] en 1977 en utilisant une solution d'hydroxyde d'aluminium. Lahav et al. [23] et Shabatai [24] se sont intéressés à la modification des montmorillonites par l'insertion, entre les feuillets, des polycations (Keggin ions ou  $Al_{13}$ )  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ . Par la suite ce type de traitement ainsi que par les cations  $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$  ont été les plus étudiés.

Actuellement, il est connu que la nature du sel précurseur est primordiale dans la modification des argiles, et le traitement est obtenu généralement par hydrolyse d'un sel métallique par une base forte (ou un acide fort) selon la nature du métal choisi. Après calcination, à différentes températures, les polycations insérés se transforment en grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants, confèrent à ces solides une stabilité thermique élevée, et une surface microporeuse développée [25].



### **III.1.1. Facteurs influençant la modification des argiles**

Les facteurs influençant le pontage des argiles sont nombreux, nous les citons comme suit :

- La nature du cation échangeable initial de l'argile joue un rôle certain, puisque la première étape du traitement est une intercalation par échange cationique. Souvent ce cation est le sodium, ce qui permet d'avoir une argile de départ bien dispersée où l'échange est plus facile à réaliser.
- La nature de l'argile elle-même est très importante, tant du point de vue minéralogique (composition des feuillets, origine de la charge, densité de la charge et sa distribution) que du point de vue textural (dimension et forme des feuillets et ses agrégats).
- La concentration initiale de l'argile dans l'eau joue sur la taille des agrégats. A des concentrations très faibles (< 0.1 %), il peut y avoir disparition complète des tactoïdes.
- L'anion utilisé comme source de polymère (nitrate, chlorures, sulfates,...) n'est pas innocent dans le mécanisme de la modification des argiles.
- Le rôle du pH qui est lié à la fois aux concentrations initiales et au rapport  $\text{OH}^-/\text{Al}$ .
- Le rôle de la température de traitement.
- Le temps et la température de maturation de l'argile dans la solution du polymère.
- Le mode de séchage. La lyophilisation crée une porosité plus élevée (macroporosité) des argiles trioctaédriques [26].

### **III.1.2 Protocole expérimental du traitement de la Bentonite -Al**

La préparation de la bentonite -Al est réalisée suite au traitement de la bentonite par le polymère d'aluminium. Le rapport  $\text{Al}/\text{OH}$ , la concentration en aluminium, le rapport solution pontante Al/gramme d'argile, la méthode de préparation et la température sont des paramètres très importants car, comme nous allons le voir, ils influent sur les propriétés physico-chimiques du matériau obtenu.

Divers travaux ont permis de déterminer les paramètres optimums pour la synthèse des bentonites par l'aluminium [27,28] ou au titane [29].

Le chlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ) aussi appelé trichlorure d'aluminium, ou chlorure d'aluminium(III), est un sel d'aluminium et de chlore. La forme anhydre possède une structure

particulière : bien qu'étant un halogénure d'un métal très électropositif, les liaisons chimiques sont principalement covalentes et non pas ioniques comme on pourrait s'y attendre.

- **Propriétés chimiques**

Formule brute :  $\text{AlCl}_3$

Masse molaire :  $133,341 \pm 0,006 \text{ g/mol}$   
Al 20,23 %, Cl 79,76 %,

- **Propriétés physiques**

T° fusion : 463 K (190 °C) sous une pression de 2,5 atm

T° ébullition : 182,7 °C à 752 mmHg (sublimation)

Solubilité : **dans l'eau** :  
458 g·l<sup>-1</sup> (20 °C)

Masse volumique : 2,44 à 2,48 g·cm<sup>-3</sup>

- **Sécurité**

$\text{AlCl}_3$  peut provoquer une explosion s'il est mis en contact avec une base ou de l'eau. C'est un réactif à manier avec précautions, en utilisant des gants et des lunettes de sécurité. Il doit être manipulé sous une hotte.

Lorsqu'il est manipulé à l'air humide, le chlorure d'aluminium absorbe rapidement l'humidité pour devenir hautement acide, et il attaque rapidement un grand nombre de matériaux dont notamment l'acier inoxydable et le caoutchouc.

- ❖ **Préparation de la solution d'aluminium d'intercalation**

La solution d' $\text{AlCl}_3$  à 0,2 M au rapport **OH/Al =2** est ajoutée à une solution de NaOH 0,2 M à 25 °C [30]. L'ajout de la solution de NaOH à la solution d' $\text{AlCl}_3$ , et pour favoriser une bonne polymérisation de l'ion  $\text{Al}^{3+}$ , le polycation formé est  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ , noté  $\text{Al}_{13}$  [31, 32] est laissée au repos pendant trois (3) jours à température ambiante [33].

- ❖ **Préparation de l'argile intercalée :**

## PREPARATIONS DE LA BENTONITE MODIFIEE

La bentonite après purification est additionnée à la solution d'intercalation, avec un rapport Al/argile de 50 mmol/g. Le mélange argile-solution est maintenu sous agitation pendant 04h et 24h à 70 °C. La solution résultante est filtrée et le matériau obtenu est lavé abondamment avec de l'eau distillée jusqu'à la disparition de toute trace de chlorures en solution testées avec  $\text{AgNO}_3$ . Le matériau obtenu après lavage est d'abord séché à 80°C pendant une nuit. Ensuite le solide est calciné à 300 °C pendant 2h, l'ensemble du protocole de pontage est repris dans la figure III.1.

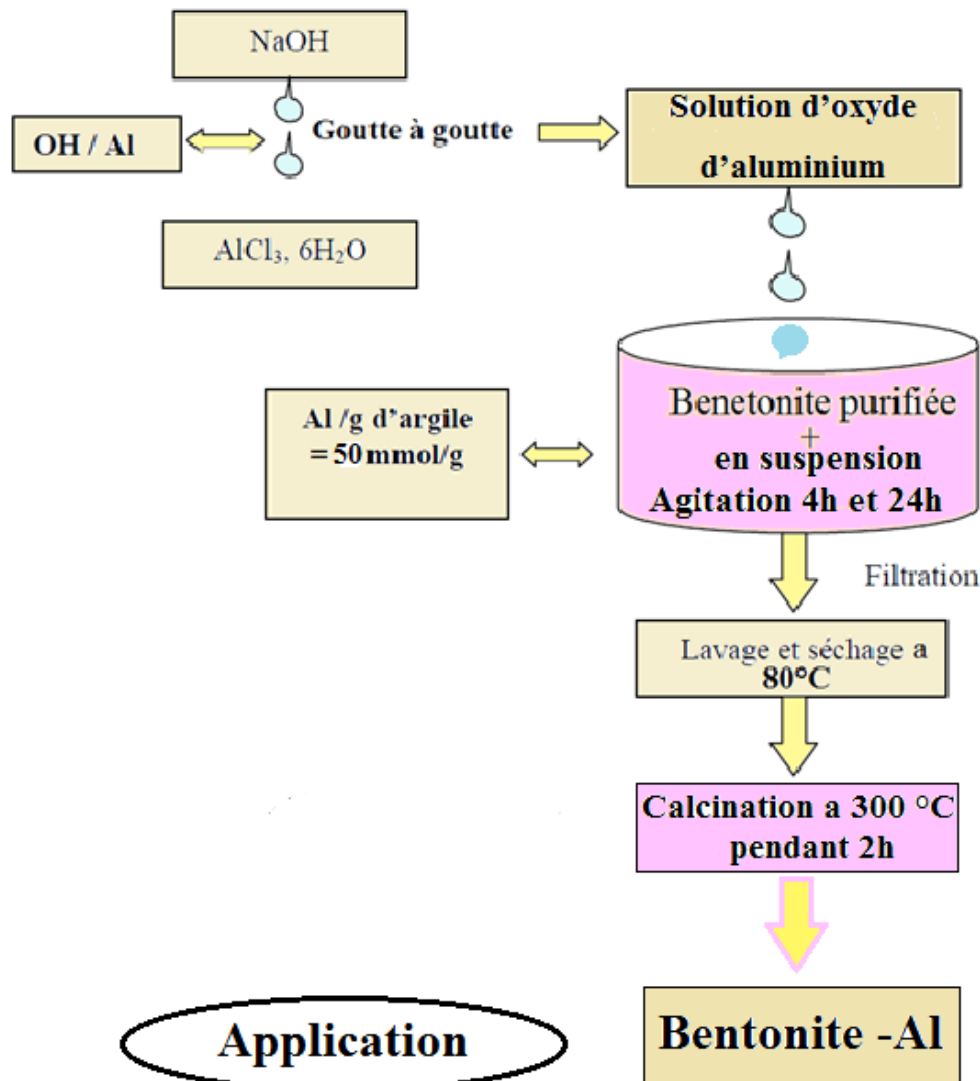


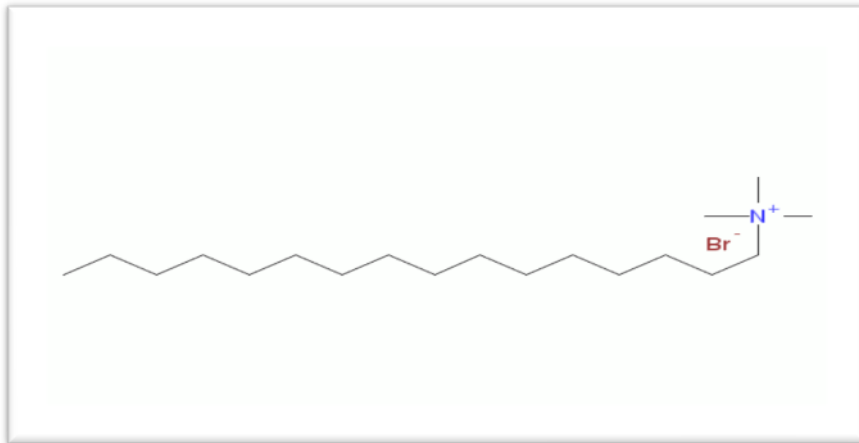
Figure III.1: Organigramme expérimentale de la préparation de la bentonite pontée.

### III.1.3. Protocole expérimental du traitement de la Bentonite –CTAB

**Nom :** Cetyltriméthylammonium bromide ou hétéradécyltriméthylammonium bromide;  
CTAB

**La formule :**  $C_{19}H_{42}BrN$

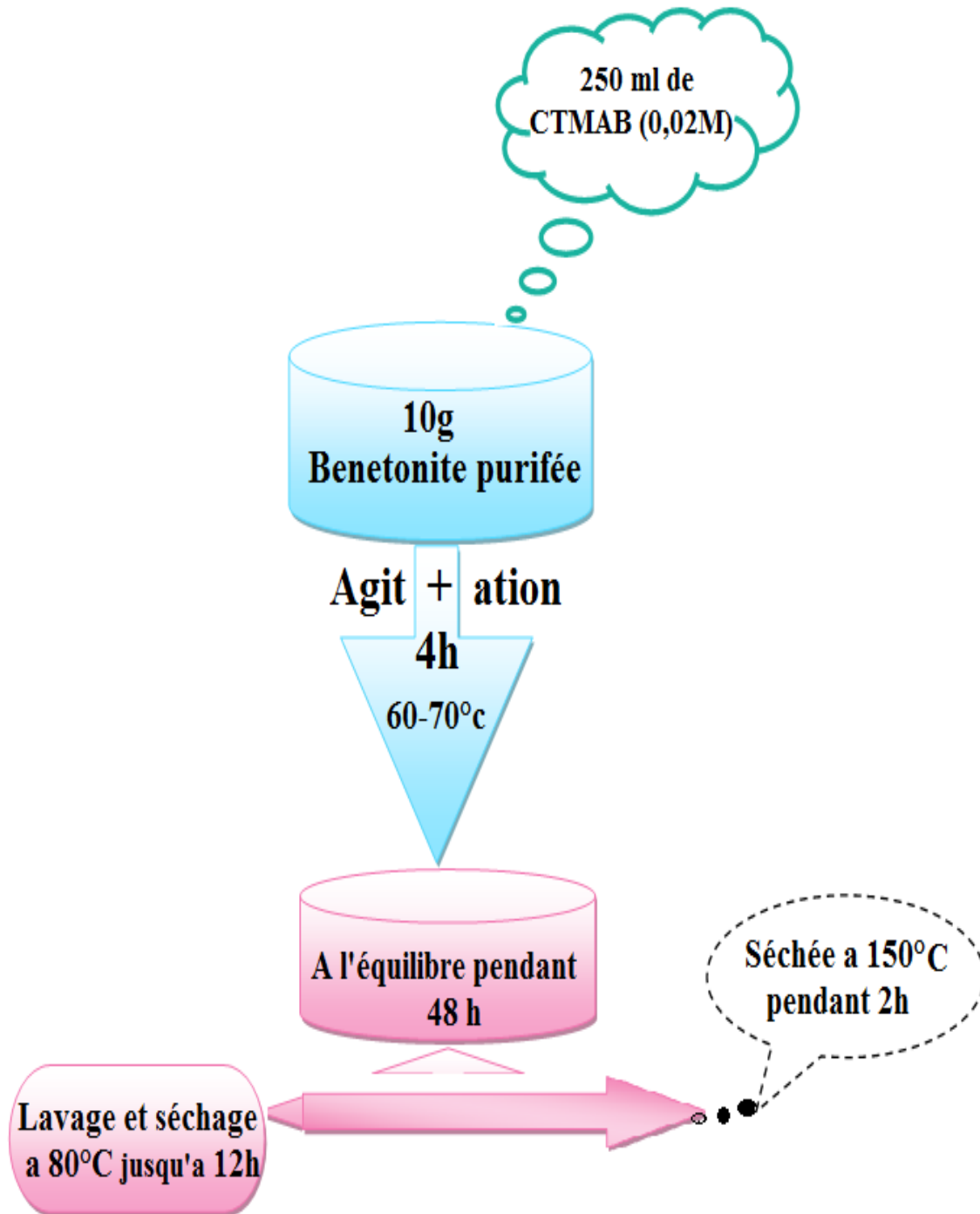
**La Masse Molaire :** 364.447g/mol



**Figure III.2:** Structure moléculaire de CTAB.

❖ **Procédure expérimentale de synthèse du Bentonite-CTAB**

On mélange 10 gr de l'argile purifiée dans une solution de CTMAB 250 ml à 0,02M [ $m_{CTMAB} = 7,3 \text{ gr} \rightarrow 1L / \text{eau distillé}$ ] pendant 4 heure a  $60^{\circ}C - 70^{\circ}C / 48 \text{ h}$  pour l'équilibre . Après centrifugation l'échantillon est séché à  $80^{\circ}C$  pendant une nuit  $\rightarrow 105^{\circ}C$  pendant 2h [34].

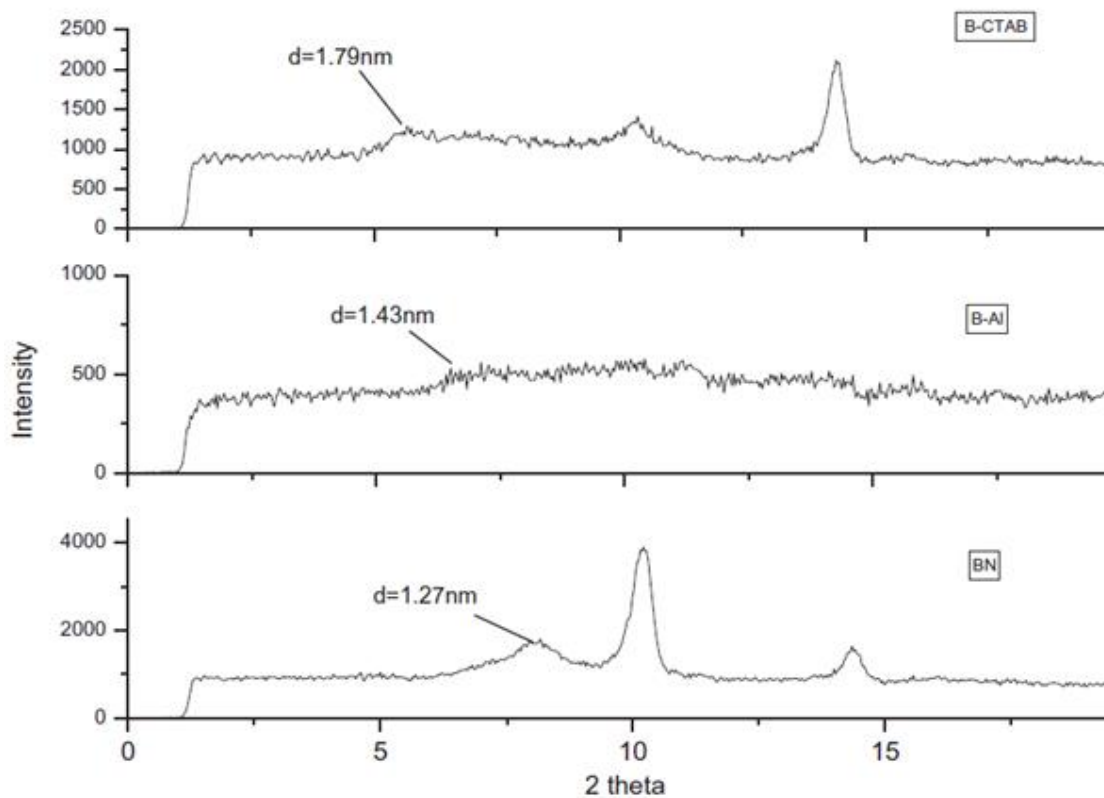


**Figure III.3:** Organigramme montrant la méthode expérimentale de la préparation de la bentonite intercalée avec CTAB.

### III.2. Analyse par rayons X

La figure ci-dessous regroupe les trois spectres de DRX, de la bentonite purifiée et celles intercalées par  $Al_{13}$  et CTAB (**B-Al** et **B-CTAB**). En prenant le pic de la montmorillonite en considération à fin d'identifier épaisseur des feuillets.

D'après les distances intercéticulaires des feuillets, on remarque qu'il existe une légère augmentation de l'épaisseur par rapport l'intercalait a  $Al_{13}$ , car elle était de  $12,7 \text{ \AA}$  et elle est devenu  $14,3 \text{ \AA}$  pour B-Al. Par contre espacement deviant plus important dans le cas de B-CTAB et atteint  $d = 18 \text{ \AA}$ .



**Figure III.4:** Diffractogrammes de la bentonite brute et modifiée (B-N, B-AL et B-CTAB).

Les Bentonite pontées par des solutions vieilles (B-Al et B-CTMB), montrent clairement qu'elle peut être changée à des épaisseurs différentes, selon la nature du pilier, confirmant, la réalité de la formation des espèces poly-cationiques dans ces solutions pontantes.

- A titre de comparaison, la bentonite pontée (Maghnia) par Al et CTAB montre un grand espacement basal variant entre 20 à 27 Å [35], et d'autre étude avec la même bentonite modifiée par Bis-imidazolium [36], et 18,37 Å avec bentonite-Al d'Inde et Chine [37,38].

### **III.3. Analyse par infrarouge (IR)**

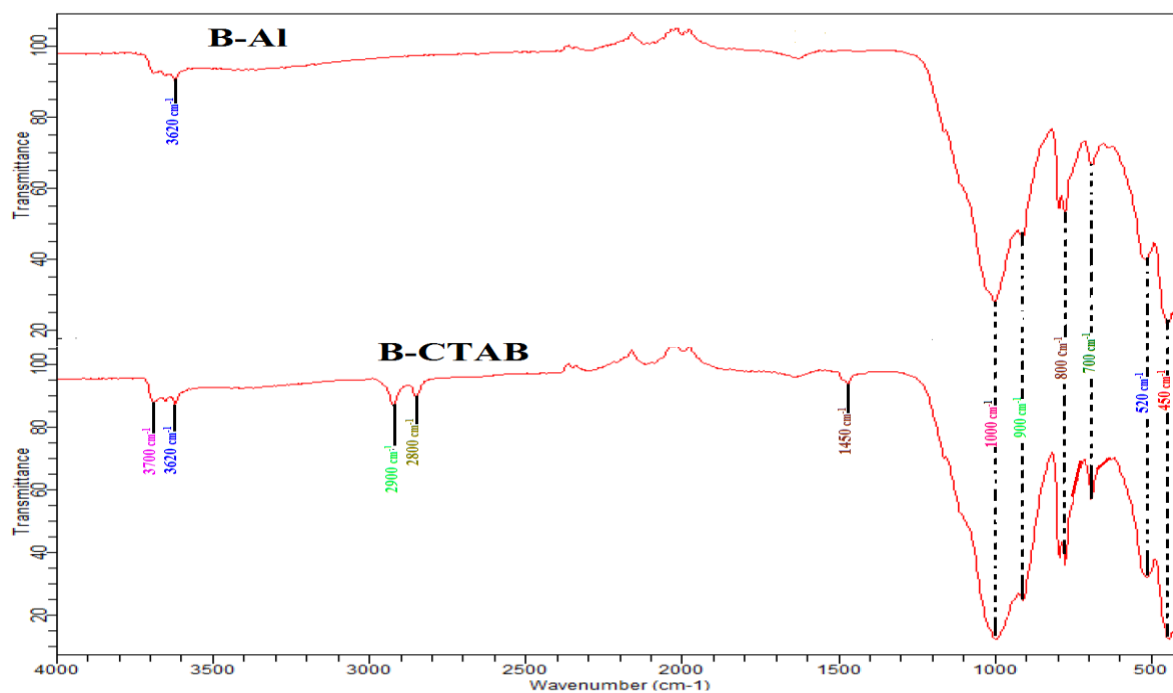
Les spectres de bentonite pontée (**B-Al** et **B-CTAB**) de la figure III.5 montrent l'apparition des nouveaux pics par rapport à B-N qui indiquent l'insertion des alkylamines dans les galeries interfoliaires de nos argiles [35]. Ces pics sont attribués aux vibrations de valence et de déformation des différents groupements de l'alkylamine. Ces modes de vibration sont les vibrations de valence de CH<sub>2</sub> comprises entre 3000- 2800 cm<sup>-1</sup>.

Les bandes caractéristiques de la liaison C-N qui se situent entre 910 et 1000 cm<sup>-1</sup> dans le spectre du CTAB seul (très intense pour les composés de type R-N<sup>+</sup>-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), sont masquées, dans les complexes inorgano-montmorillonites, par des vibrations de déformation Al-OH (926 cm<sup>-1</sup>) de la montmorillonite.

Nos spectres montrent des bandes allant de 2928 à 2850 cm<sup>-1</sup> qui sont attribuées aux vibrations de valence antisymétriques  $\nu_{as}$  et symétriques  $\nu_s$  du groupe CH<sub>2</sub>. La bande centrée à 1450 cm<sup>-1</sup> est relative à la vibration de déformation du même groupement, ceci indique que le groupement organique est présent avec la bentonite [39].

Pour la bentonite pontée (B- Al), les bandes caractéristiques aux vibrations de valence et de déformation des différents groupements de l'alkylamine ne sont pas attribuées sur leurs spectres. Ceci nous permet de dire que le B-Al utilisé n'est pas bien intercalé dans les espaces interfoliaires par rapport à B-CTAB.

Le traitement conduit à une réduction de l'intensité des bandes caractérisant les vibrations de valence des groupements OH et une très petite déviation des positions de ces bandes, ceci est dû à l'enlèvement des cations de la couche octaédrique qui cause la perte de l'eau et les groupes hydroxyles relient avec eux [40].



**Figure III.5:** Spectres infra rouge de la benetonite B-Al et B-CTAB.

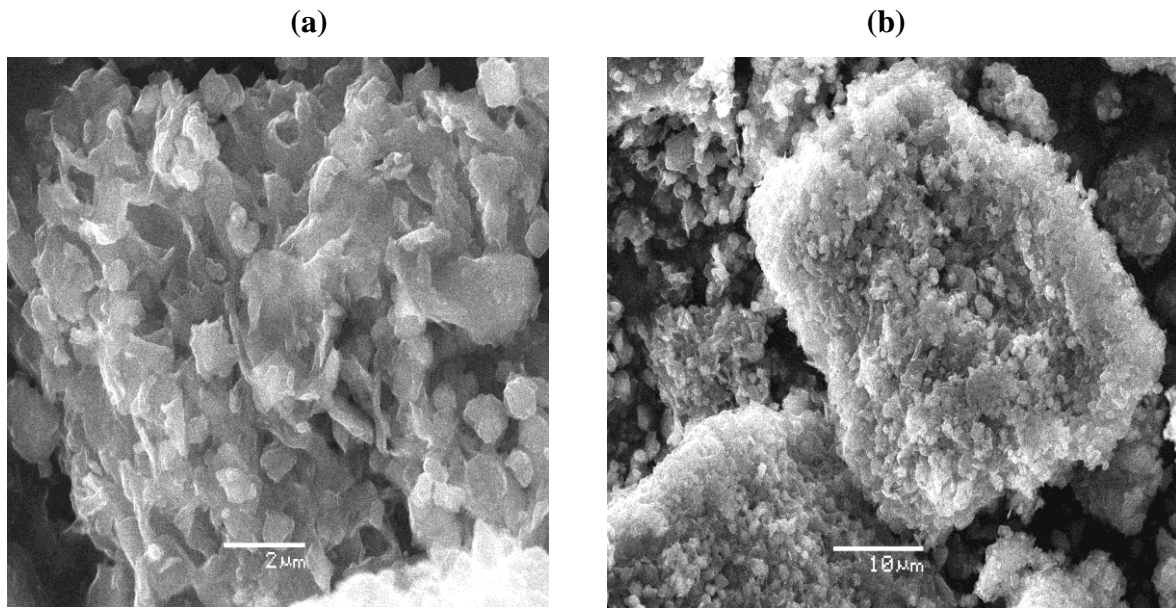
**Tableau III.1 :** Attribution des modes de vibration de valences et de d'élongation des bentonites : **B-Al, B-CTAB.**

Nombres d'ondes (cm <sup>-1</sup> )		
Groupement Probables	B-Al	B-CTAB
Al-OH-Al	3620	3620 et 3700
CH <sub>2</sub>	-----	2921 et 2850
H-OH	-----	-----
CH <sub>2</sub>	-----	1450
Si-O	1000	1000
Al-OH-Al	900	900
Si-O-Al/Al-OH-Mg	800	800
Si-O-Mg/Mg-OH	----	-----
Si-O-Al(IV)	520	520

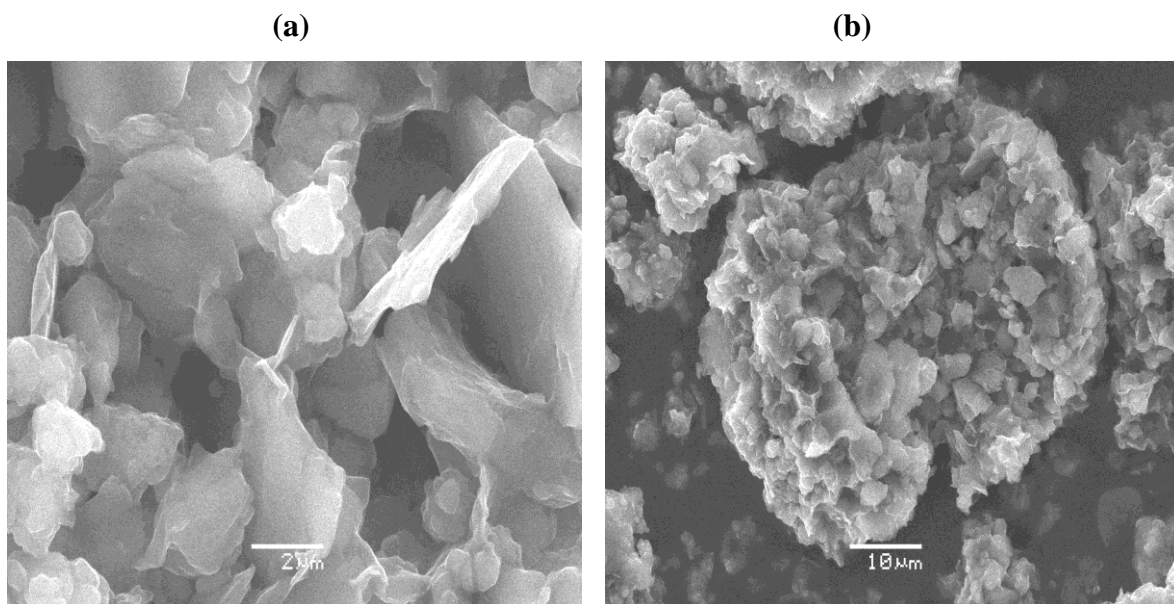


### III.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

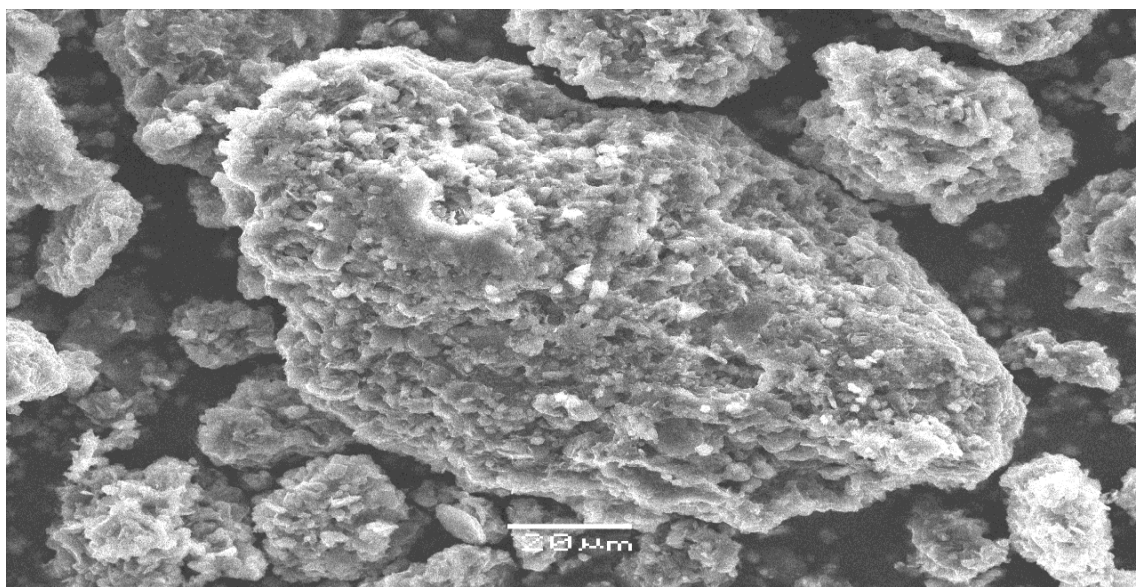
Les images montrées dans la figure III.6 représentent la bentonite intercalée pendant 4h, à des agrandissements des photos 9500, 2000. On remarque que ces grains ont subi un traitement, car ils sont plus intenses et un petit peu gonflés. L'image de gauche (a) montre que comme si les feuillets veulent se détacher les uns des autres, ce qui n'était le cas de la bentonite brute et purifiée.



**Figure III.6** : clichés MEB (a) et (b) de la bentonite pontée **B-Al** agrandissement x9500 et x2000.



(c)



**Figure III.7** : clichés MEB (a) , (b) et (c) de la bentonite pontée **B-CTAB** agrandissement x8000 , x1600 et x700

### III.5. Les propriétés physico-chimiques de la bentonite pontée (B-Al et B-CTAB)

Les principales propriétés physico-chimiques de la bentonite pontée B-Al et B-CTAB, sont regroupées comme suivant:

#### III.5.1. Surface spécifique

Les valeurs de la surface spécifique mesurées pour nos matériaux et autres sont présentées dans le tableau III.2.

**Tableau III.2** : Surface spécifique de la bentonite

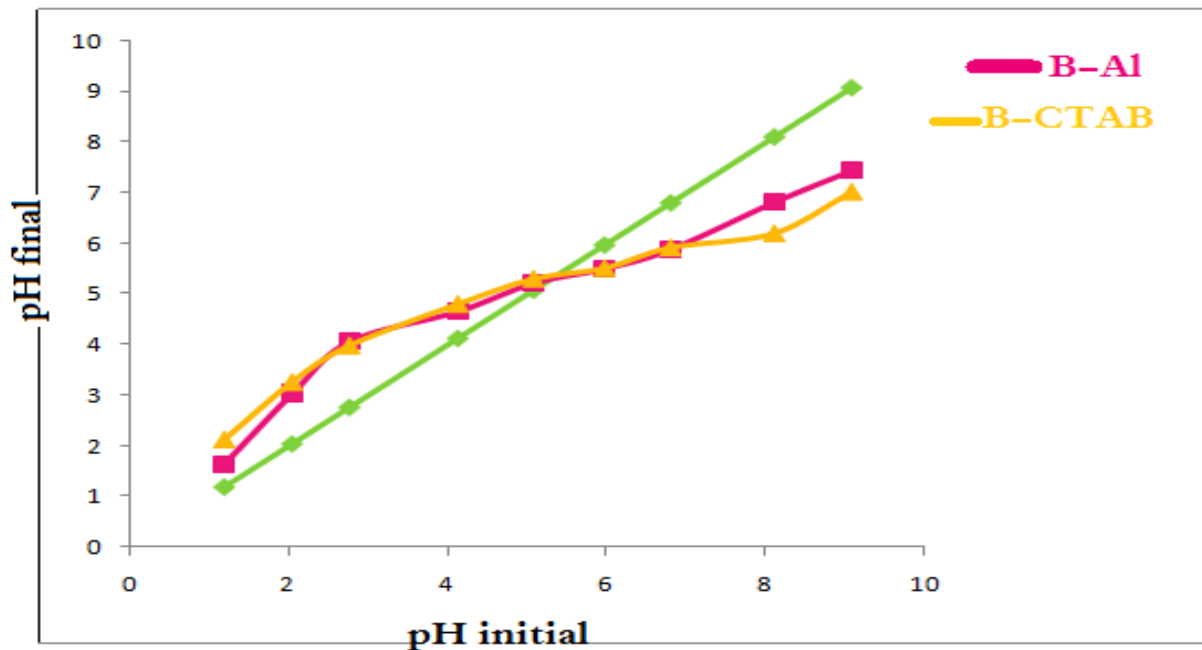
Echantillons	S <sub>BET</sub> ( m <sup>2</sup> /g)	S <sub>méthode analytique</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Réf
B-Al	110	108,76	-----
B-CTAB	194,4	165	-----
B-Al	229	n.d	[41]
MMT-Al <sub>13</sub>	192.5	n.d	[31]
MMT-CTAB	300	n.d	[42]
Zéolite-CTAB	365	n.d	[43]
Benetonite –Fe	143	n.d	[44]
Benetonite –CTAB	8,91	n.d	[45]

**n.d** : non déterminé

Les mesures texturales de ces deux matrices B-Al et B-CTAB montrent que le pontage de la montmorillonite par les polycations métalliques crée un réseau microporeux très important. Ceci entraîne, en effet, une ouverture de pores et une grande évolution de la surface spécifique S.S dépassant  $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . L'intercalation par la surfactant CTAB donne des valeurs de surface spécifique plus importants que le  $\text{Al}_{13}$  qui atteignent les  $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$

### III.5.2. Point de zéro charge PZC

Nous avons tracé l'évolution du pH final en fonction du pH initial ajusté. Le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice est le  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  de notre matériau est montré dans la figure III.8.



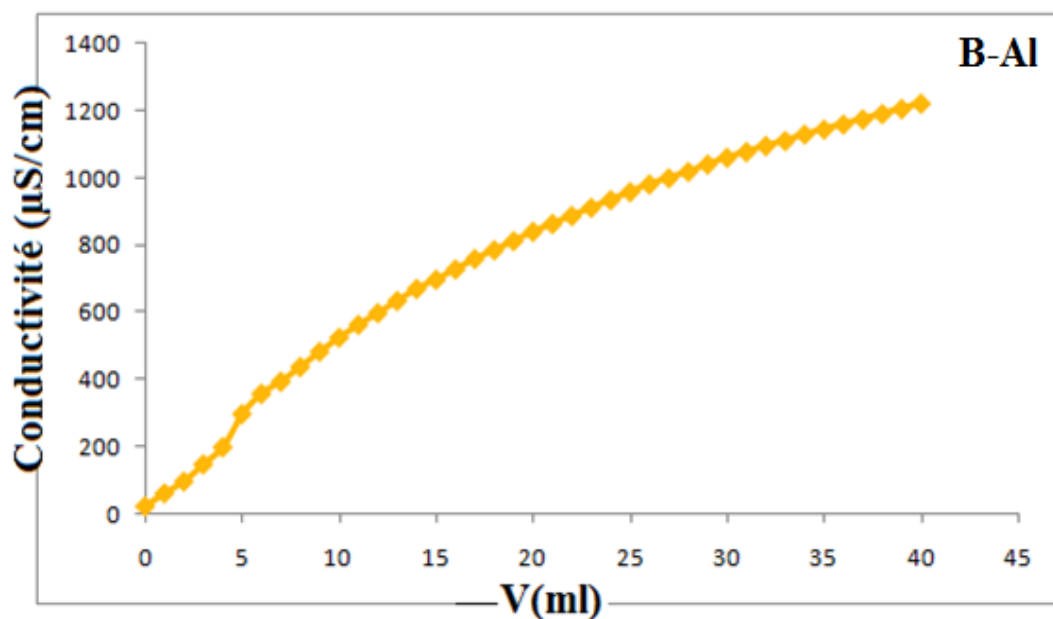
**Figure III.8:** Détermination du point de charge nulle de la bentonite pontée (B-Al et B-CTAB).

A la vue de tous ces résultats, il semble que les polycations de B-Al et le surfactant B-CTAB confèrent aux montmorillonites pontées correspondantes des charges négatives respectivement au delà de  $\text{pH}= 5$  à  $5,3$ , contrairement à l'argile brute qui possède une charge positive jusqu'à  $\text{pH}= 8,3$ . En effet, les valeurs du point de charge nulle des suspensions étudiées révèlent une grande différence de comportement entre les deux matrices.

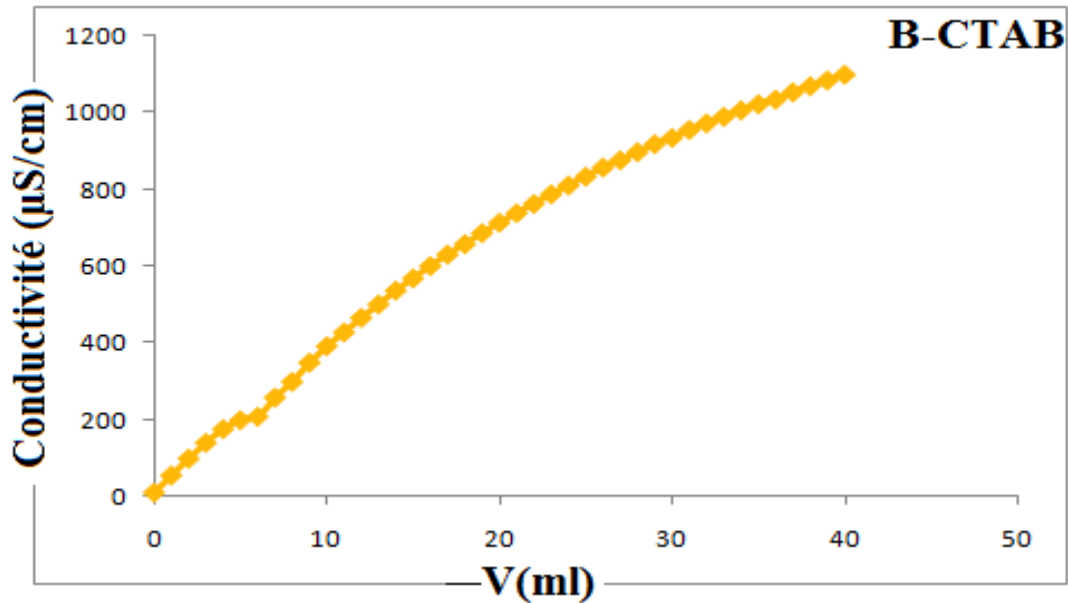
Des résultats similaires ont été trouvés concernant les PZC au B-Purifiée et B-Al d'india 4,2 [46], et pour celle B-Al provenant de la chine [47].

### III.5.3. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)

Les courbes de titrage, conductivité en fonction de volume de  $MgSO_4$  versé pour les deux bentonites pontées B-Al et B-CTAB sont montrés dans les figures III.9, III.10. Cet échange est quantifié par une grandeur appelée capacité d'échange cationique (CEC). Elle est exprimée en milliéquivalent- gramme par 100 grammes d'argile [46,48].



**Figure III.9:** Evolution de la conductivité en fonction du volume de  $MgSO_4$  de l'argile pontée B-Al.



**Figure III.10:** Evolution de la conductivité en fonction du volume de MgSO<sub>4</sub> de l'argile pontée B-CTAB.

Les valeurs de la CEC mesurées pour la bentonite pontée présentées dans le tableau III.3

**Tableau III.3 :** Capacités d'échanges cationique des argiles pontées

Echantillons	CEC (meq/100g)	Réf
B-Al	<b>150</b>	-----
B-CTAB	<b>168</b>	-----
Mont- Al	<b>25,13</b>	[49]
Mont-CTMA	<b>4,60</b>	[49]
B-Brute	<b>78</b>	[50]
Argile activée	<b>65</b>	[50]

D'après ces résultats on remarque que la CEC croit de 150 meq/100 g pour la B-Al à 168 meq/100 g pour la B-CTAB. Cette augmentation de la CEC est due à l'intercalation de la Bentonite par le CTAB qui offre un volume considérable au sein des feuillets à fin d'échanger différents cations.

### III.6. CONCLUSION

Cette présente étude avait pour objectif principal le mode de préparation des argiles pontées dans un but d'élargir l'espace interfoliaire et obtenir un max d'épaisseur de feuillet à fin de retenir certains polluants susceptibles d'être présents dans les eaux. Elle nous a permis de dégager quelques conclusions quant à l'importance du mode de préparation des argiles.

Nous avons montré en particulier qu'il était possible de synthétiser, à partir d'une bentonite naturelle, plusieurs classes de matrices adsorbantes : **B-Al** et **B-CTAB**. Ces derniers très hydrophobes et organophiles peuvent être utilisés au même titre que les charbons actifs commerciaux.

Les résultats de caractérisation de cette étude montrent que les argiles intercalées présentent respectivement des surfaces spécifiques élevées 110 et 194,4 (m<sup>2</sup>/g) pour la B-Al et B-CTAB.

Nous avons réussi à préparer des argiles pontées avec des espacements basaux relativement grands variant entre 14 à 18 Å selon la nature du complexe polycationique et l'intercalant. .

L'échange cationique varie du façon proportionnelle selon les modifications apportées à la bentonite. La valeur enregistrée de B-N était de 112 **meq/100g** a seulement augmente pour B-Purifiée qui atteignent 139 **meq/100g**. Les valeurs de coté des B-pontées étaient respectivement de 150 **meq/100g** et 168 **meq/100g** ; pour B-Al et B-CTAB.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] G.W. Brindley, S. Yamanaka - A study of hydroxy-chromium montmorillonites and the form of the hydroxy-chromium polymers. *Amer. Mineral*, 64, 830-835, 1979.
- [2] S. Lahodny, H. Khalaf - Some considerations of the influence of source clay material and synthesis conditions of the properties of Al-pillared clays. *Appl. Clay Sci*, 8, 405-415, 1994.
- [3] O. Bouras. Thèse de magister, synthèse et caractérisation des montmorillonites pontée à base de bentonite algérienne, 1991.
- [4] R.M. Barrer, D.M. Macleod - *Truns. Faraday Soc.*, 51, 1290, 1955.
- [5] M.M. Mortland, S. Shaobai, S. A. Boyd- Clay's organic complexes as adsorbents for phenols and chlorophenols. *Clays Clay Miner.*, 34, 581-585, 1986.
- [6] E. Samajova, I. Kraus, Lajcakova., *Smectite Clays properties. A. Geol. Carpath. Ser. Clays*, 42, 21, 1992.
- [7] I. Tkac, P. Komadel, D. Mule, *Infrared study of octahedral site in clay minerals. Clay Miner*, 29, 11, 1994.
- [8] D. Nistor, P.I. Dron, G.G. Surpateanu, I. Siminiceanu, N.D. Miron, A. Azzouz, *Optimized procedure for clay pillaring with aluminum species used in depollution. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 84, 527-530, 2006.
- [9] K. Bodo , K. Ahmanache, R. Hausler, A. Azzouz, *Optimized extraction of total proteic mass from water hyacinth dry leaves. J. Environ. Eng. & Sci.*, 3, 529-536, 2004.
- [10] A. Azzouz, A. Zvolinschi, D. Rotar, R. Elisei, *Optimization of whey separation process. Science & Technologie, Constantine*, 19, 88-91, 2003.
- [11] T. Alemdaroğlu, G. Akkuş, M. Önal, Y. Sarikaya, *Investigation of the Surface Acidity of a Bentonite Modified by Acid Activation and Thermal Treatment. Turk. J. Chem.*, 27, 675-681, 2003.
- [12] A. Corma, A. Misfud, E. Sanz, *Influence of the chemical composition and textural characteristics of palygorskite on the acid leaching of octahedral cations. Clay Miner*, 22, 225-232, 1987.
- [13] M. Vikas, V.P. Sharma, *Rheological study of a water based oil well drilling fluid. Journal of Petroleum Science and Engineering*, 45, 123-128, 2004.
- [14] A. Benchabane, K. Bekkour, *Effects of anionic additives on the rheological behavior of aqueous calcium montmorillonite suspensions. Rheol. Acta*, 45, 425-434, 2006.

- [15] B. Feret, Interactions dans les systemes montmorillonite/Carboxymethylcellulose: application aux fluides de forage. These de doctorat, de l'Universite Pierre et Marie Curie, 1992.
- [16] K. Sapag, S. Mendioroz - Physicochemical and Engineering Aspects. *Colloids and Surfaces*, 187-188,141-149, 2001.
- [17] J.T. Klopogge, R. Evans, L. Hickey, R.L. Frost - Characterisation and Al-pillaring of smectites from Miles, Queensland (Australia). *Applied Clay Science*, 20, 157–163, 2002.
- [18] A. Gil, M.A. Vicente, *Microporous and Mesoporous Materials*, 34, 115-125, 2000.
- [19] M. Sychev, T. Shubina, M. Rozwadowski, A.P.B. Sommen, V.H.J. DE Beer, R.A. Van Santen *Microp. Mesop. Mater*, 37, 187-200, 2000.
- [20] S. Balci, E. Gokcay, *Mater. Chem. And Phys*, 76, 46-51, 2002.
- [21] G. Fetter, D. Tichit, L.C. Menorval, F. Figueras, *Applied Catalysis A: General*, 126, 165-176, 1995.
- [22] G. W.Brindley, R. E. Preparation and properties of some hydroxyaluminum beidellite, *Clay. Miner, Semples* 12, 229-237, 1977.
- [23] N. Lahav, U. Shani, J. Shabtai Cross-linked smectites I. Synthesis and properties of hydroxy- aluminum montmorillonite, *Clays Clay Miner.* 26, 107-115, 1978.
- [24] A.J. Shabtai - US Patent, 4, 238-364, 1980.
- [25] B.R.A. Schoonheydt, T. Pinnavaia, G. Lagaly, N. Gangas, Pillared Clays and pillared layered solids. *IUPAC, Pure Appl. Chem.* 71, 2367-2371, 1999.
- [26] T.J. Pinnavaia, *Heterog. Catal*, 142-164,1984a.
- [27] F.J. Perez, D.R. Caballero, G. Poncelet, Microporous 18Å Al-pillared vermiculites: preparation and characterisation. *Microp. Mesop. Mat.* 37, 313-327, 2000.
- [28] J.T. Klopogge, R. Evans, L. Hickey, R.L. Frost Characterisation and Al-pillaring of smectites from Miles, Queensland (Australia). *Applied Clay Science* 20, 157–163, 2002.
- [29] J. Sterte, Synthesis and properties of titanium oxide cross-linked montmorillonite, *Clays Clay Miner.* 34, 658-664, 1986.
- [30] O. Bouras, Synthèse et caractérisation des montmorillonites pontées à base de bentonites algériennes, thèse de magister, Institut de Chimie Industrielle, Université de Blida (Algérie), 1992.
- [32] J. Pires, A. Martins, J. Silva, M. B. Carvalho- *Clays and Clay Miner.* 51, 340, 2003.
- [33] T. sauer G. Gesconeto, HJ.J and Moreira, R. F. P.M., 149, 147-154, 2002.
- [34] R.Zhu, T. Wang, F. Ge, W. Chen, Z. You, Intercalation of both CTMAB and Al<sub>13</sub> into montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Science* 335, 77–83, 2009.



- [35] O.BOURAS, Propriétés adsorbante d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation .Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2003.
- [36] S.MOUAZIZ, Préparation et Caractérisation des bentonites modifiées par des sels de Bis-imidazolium – Application à l'adsorption du bleu Telon.Thèse Magister Université de Tlemcen, 2012.
- [37] D.M. Manohar, B.F. Noeline, T.S. Anirudhan, Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt (II) from aqueous phase, *Applied Clay Science.* , 31, 194–206, 2006.
- [38] G. ,Wenjie Li, S. Huimin, Z. Zaihang, C. Xuejun, W. Hongyan, M. Fanyu, A facile in situ pillaring method—the synthesis of Al-pillared montmorillonite. *Applied Clay Science*, 88–89, 228–232, 2014.
- [39] G.Fatima, « Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Elimination des chlorophénols ». Université de Ferhat Abbas Sétif, 2010.
- [40] S. Sahnoun, « Synthèses, caractérisations et application des argiles organophiles ». Université de Ferhat Abbas Sétif, 2011.
- [41] Y. Liang-guo, S. Xiao-quan, B. Wen , G.Owens. Adsorption of cadmium onto Al<sub>13</sub>-pillared acid-activated montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, 156, 499–508, 2008.
- [42] C. Huan-Ping, C. Shu-Hao., Adsorption characteristics of both cationic and oxyanionic metal ions on hexadecyltrimethylammonium bromide-modified NaY zeolite. *Chemical Engineering Journal* 193–194, 283–289, 2012.
- [43] Y. Liang-guo, X.Yuan-yuan, Y. Hai-qin, X. Xiao-dong, Qin Wei, Bin Du, Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron–aluminum pillared bentonites, *Journal of Hazardous Materials* .179 , 244 250, 2010.
- [44] Z. Lizhong, Z. Runliang. Simultaneous sorption of organic compound and phosphate toinorganic–organic bentonites from water. *Separation and Purification Technology*, 54, 71–76, 2007.
- [45] D.M. Manohar, B.F. Noeline, T.S. Anirudhan , Adsorption performance of Al pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase , *Applied Clay Science.* , 31, 194–206, 2006.
- [46] L. Gu , X. Jinli, L. Lu, L. Bing, Z. Huining, Y. Xin , L.Zhuanxi. Dissolved organic nitrogen (DON) adsorption by using Al-pillared bentonite. *Desalination* 269, 206–213, 2011.

- [47] G. Pédro, Les minéraux argileux, 47-64, dans *pédologie. 2-Constituants et propriétés du sol*. Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris, 1994.
- [48] Y. C. Chiu, L. N. Huang, J. f. Huang, Determination of cation exchange capacity of clay minerals by potentiometric titration using divalent cation electrodes colloids and surfaces. 46, 327-337, 1990.
- [49] N. M. Marie Goletti, Formulation d'insecticides en poudre par adsorption des huiles essentielles de *Xylopiya aethiopica* et de *Ocimum gratissimum* sur des argiles camerounaises modifiées, Thèse Doctorat, Université de Ngaoundéré, 2012.
- [50] Z. Abdelhafid, étude d'adsorption et d'electroadsorption des matériaux toxiques dans les eaux de surface sur différents adsorbant, Thèse Doctorat, Université D. Liabès, Sidi Bel Abbès, 2014.

## **Chapitre IV**

# **Adsorption des métaux lourds par la bentonite**

## **CHAPITRE IV**

### **ADSORPTION DES METAUX LOURDS PAR LA BENTONITE**

<b>IV.1 Introduction</b>	120
<b>IV.2. ADSORPTION DU PLOMB, DU CHROME ET CUIVRE PAR LA B-AI</b>	121
IV.2.1. Préparation d'adsorbant et d'adsorbat	121
IV.2.2. Procédure expérimentale	121
IV.2.3. Effet du temps de contact	122
IV.2.4. Isotherme d'adsorption	123
IV.2.5. Description des isothermes	125
IV.2.6. Etude cinétique	130
IV.2.7. Etude thermodynamique	137
<b>IV.3. ADSORPTION DU PLOMB, DU CHROME ET CUIVRE PAR LA B-CTAB</b>	139
IV.3.1. Effet du temps de contact	139
IV.3.2. Isotherme d'adsorption	140
IV.3.3. Description des isothermes	143
IV.4 Etude cinétique	145
IV.3.8. Etude thermodynamique	151
<b>IV.4. CONCLUSION</b>	154
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	155

## CHAPITRE IV

### ADSORPTION DES METAUX LOURDS PAR LA BENTONITE

#### IV.1 INTRODUCTION

Le problème des sols contaminés est aujourd'hui très préoccupant pour tous les pays émergents. Les métaux lourds tels que le plomb, le cadmium, le cuivre, le zinc, et le mercure ne peuvent pas être biodégradés et donc persistent dans l'environnement pendant de longues périodes. De plus ils sont continuellement rajoutés dans les sols par diverses activités : en agriculture par l'application de boues d'épuration ou dans l'industrie métallurgique. L'accumulation des métaux lourds dans l'environnement peut se répercuter sur la santé des êtres humains et des animaux [1]. Parmi les divers maladies associés à la présence de ces éléments toxiques dans le corps humain, il y a la neurotoxicité, l'irritation gastro-intestinal grave et le cancer de poumon [2,3].

Le problème de la pollution de l'environnement reste toujours d'actualité car de nombreuses activités industrielles continuent à générer des polluants divers, notamment des substances organiques et des métaux lourds, susceptibles de créer des nuisances importantes. Face à des réglementations de plus en plus restrictives, les industries doivent obligatoirement traiter leurs effluents avant de les réintroduire dans le milieu naturel. Dans ce but, diverses techniques de purification sont utilisées : Parmi celles-ci, nous trouvons l'extraction par membrane émulsionnée [4], la coagulation-floculation [5], l'électrolyse [6], l'extraction par solvant [7], l'osmose inverse [8], et l'adsorption sur charbon actif [9].

Il est bien établi que le phénomène d'adsorption peut être considéré localement comme très rapide, voire instantané. Dans un grain d'adsorbant poreux, c'est la migration de l'espèce adsorbée qui induit une certaine cinétique dite d'adsorption due à la diffusion dans les pores (et/ou de surface) [10].

Dans cette objectif, plusieurs chercheurs ont ainsi montré qu'une variété de matériaux d'origine naturelle ou biologique avait la capacité de fixer des quantités importantes en métaux lourds à partir de solutions, tels que la plante de Tamarix [4], Ca-kaolinite et la montmorillonite [11,12], les argiles modifiées [13], et les bentonites [14,15] la poudre de calcaire [16], la zéolite [17], le coton [18] et les polymères synthétiques [19].

Les argiles sont des matériaux peu onéreux et facilement accessibles qui présentent d'excellentes propriétés d'échanges de cations et qui peuvent être utilisées pour adsorber des contaminants. Dans notre travail, nous sommes intéressés à l'élimination des métaux lourds tels que le plomb, le cuivre et le chrome par deux types de bentonite pontée B-Al et B-CTAB. Ce chapitre comprend également une étude détaillée sur le phénomène d'adsorption : la cinétique, l'isotherme d'adsorption, les modèles d'adsorption, et l'étude thermodynamique.

## **IV.2. ADSORPTION DU PLOMB, DU CHROME ET DU CUIVRE PAR LA B-AI ET B-CTAB**

### **IV.2.1. Préparation d'adsorbant et d'adsorbat**

✓ L'adsorbant utilisé est la bentonite de Mostaganem modifiée par  $Al_{13}$  (B-Al).

Les solutions diluées de plomb, de chrome et de cuivre sont préparées à partir d'une solution mère de 1000 ppm en dissolvant 1,59 g de nitrate de plomb ( $Pb(NO_3)_2$ ) à 99,99% de pureté et 5,12 g chlorure de chrome (III) ( $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ ) à 96% de pureté et 2,68 g de cuivre (II) chlorure ( $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ) à 99% de pureté, dans un 1 litre d'eau bi-distillée MILLI-Q.

### **IV.2.2. Procédure expérimentale**

Pour chaque expérience 0,05 g de la bentonite modifiée **B-Al et B-CTAB** est mélangé avec 20 ml de solution du métal. Les concentrations initiales sont 30, 50, 70, 100, 150, 200 mg/l l'ensemble est mis sous agitation pendant 3h à la température ambiante (22 °C). Le pH a été ajusté entre 5 et 6 [20-24] par l'addition des solutions de NaOH 0,1N ou de HCl 0,1N.

Quand le procédé d'adsorption est accompli, les solutions sont filtrées par des microfiches à membrane 0,20  $\mu m$ . la concentration de métal dans le filtrat à l'équilibre a été mesurée avec adsorption atomique type Perkin Elmer. La quantité d'ions métallique adsorbée a été déterminée par la différence entre la concentration initiales  $C_0$  et finale (à l'équilibre) par la relation ((IV.1).

La quantité d'adsorption, exprimée en (mg/g) peut être calculée par la relation suivante :

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

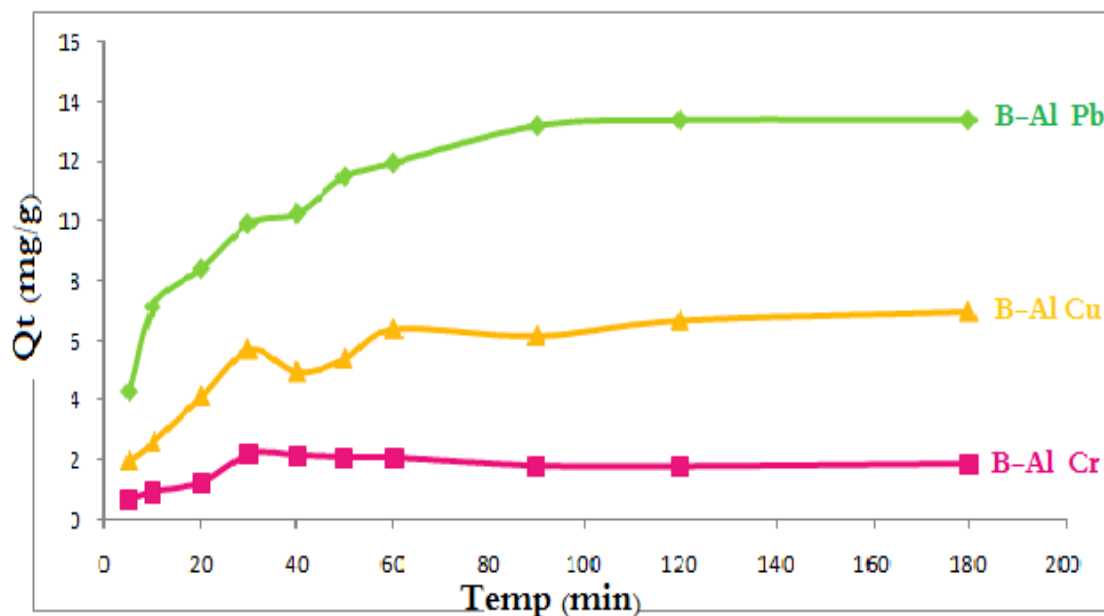
### IV.2.3. Effet du temps de contact

L'influence du temps, sur la quantité adsorbée est considérée comme un facteur important dans ce procédé d'extraction solide-liquide. En effet elle, contribue à déterminer le temp d'équilibre de la réaction et la cinétique d'adsorption [25].

Nous avons fixé :

- La concentration initiale de la solution à 20 mg/l ;
- Le pH entre (5-6) sous température 22°C.

L'effet du temps de contact sur l'adsorption du Pb, Cr et Cu par la B-Al est présenté dans la figure IV.1.



**Figure IV.1 :** Effet du temp de contact sur la quantité adsorbée de Pb (II), Cu (II) et Cr(III) par B-Al (Conditions:  $C_0 = 20$  mg/l, pH = (5-6),  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $m = 0,05$  g)

D'après la figure, on remarque que la quantité adsorbée des trois métaux lourds Pb, Cu et Cr augmente avec le temps. Le processus de la quantité adsorbé du Pb, Cr et Cu en fonction de temps s'effectue en deux étapes. Une première étape qui se caractérise par une adsorption rapide des métaux dans les premières 60 minutes suivie par une phase plus lente jusqu'à l'atteinte de l'équilibre.

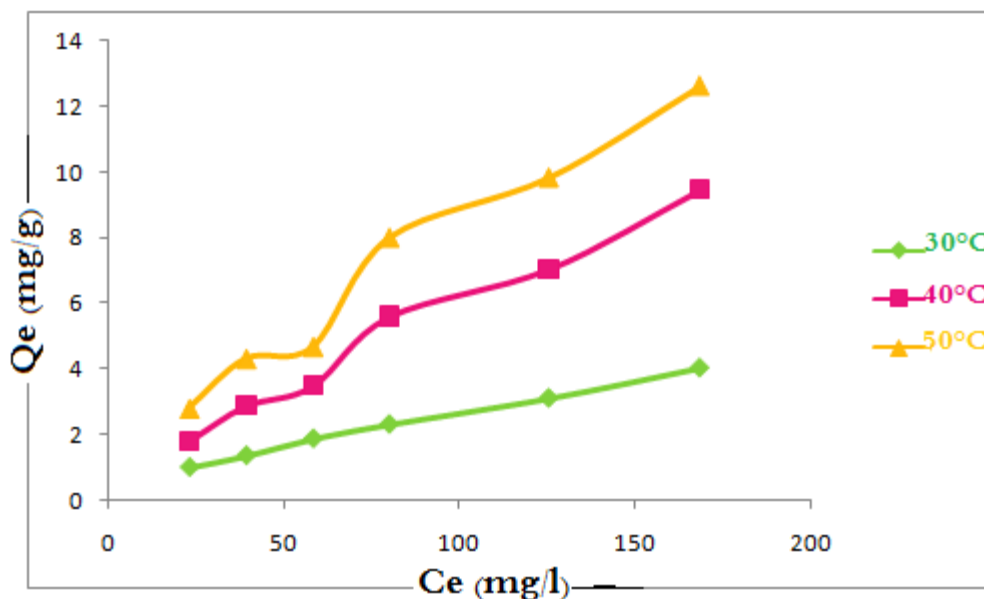
L'étape rapide est probablement due à l'abondance et la disponibilité des sites actifs sur la bentonite pontée avec  $\text{Al}_{13}$  et, avec la progression d'occupation et la saturation de ces sites,

l'adsorption devient moins efficace. Ce profil est observé lors de l'influence du temps de contact sur l'adsorption du plomb, du cuivre et du chrome, par B-Al.

Le même résultats a été obtenu pour l'adsorption du plomb par les déchets traités [26]. Dans une étude d'adsorption de Pb(II) et Cu(II) par la kaolinite [27]. Le temps d'équilibre de l'adsorption du plomb (II), Cadmium (II) et le Cuivre (II) par la Chitosane est de 50 minute [28], et l'équilibre atteint 40 minutes pour l'adsorption des métaux lourds avec B-Al-Fe [29]. Comme il peut être très rapide dans le cas d'adsorption de chrome hexavalent par la montmorillonite modifiée (MMT-Al, MMT-CTAB) de Chine, il est abouti après 5 minutes [30]. Par contre il y a des études qui donne des résultats diverses, à 110 minutes pour l'adsorption du Cr(VI) par des argiles modifiées [31].

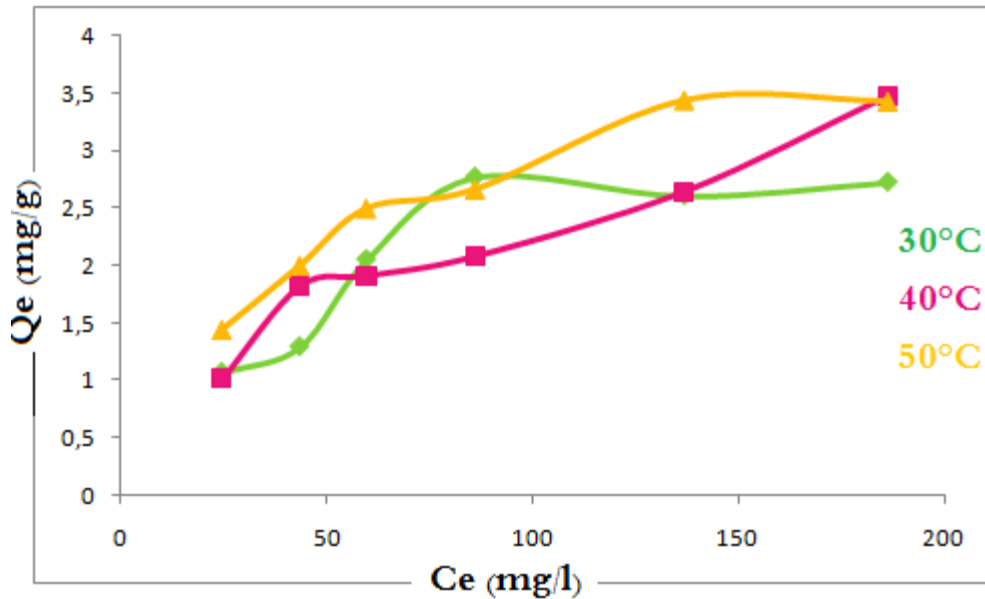
#### IV.2.4. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption des trois métaux, à différents températures 30, 40, 50 par la bentonite modifiée (B-Al) sont présentées respectivement sur les figures IV.2, IV.3 et IV.4. On trace la quantité adsorbée  $Q_e$  (mg/g), en fonction de la concentration du métal restante dans la solution à l'équilibre,  $C_e$  (mg/L).

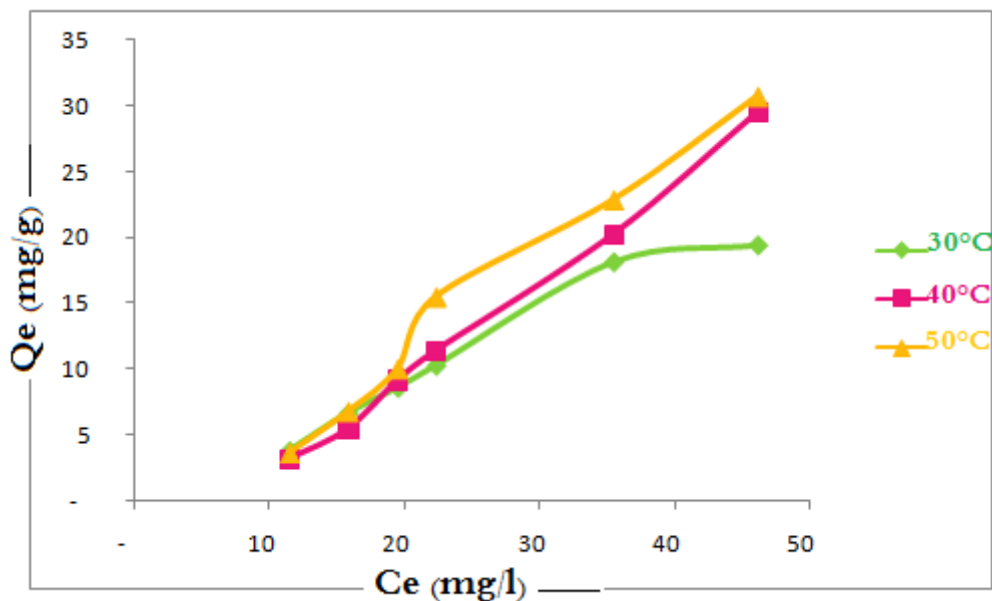


**Figure IV.2 :** Isothermes d'adsorption de Pb (II) par la bentonite B-Al à 30 ,40 et 50 °C





**Figure IV.3 :** Isothermes d'adsorption de Cu (II) par la bentonite B-Al à 30 ,40 et 50 °C



**Figure IV.4:** Isothermes d'adsorption de Cr (III) par la bentonite B-Al à 30 , 40 et 50 °C

Les résultats de l'adsorption des ions  $Pb^{++}$ ,  $Cu^{++}$  et  $Cr^{+++}$ , sur la bentonite B-Al, en fonction de la température, permettent de dégager les observations suivantes :

- La quantité maximale d'ion adsorbé diffère d'un élément à l'autre et croît dans l'ordre :  $Cr^{+++} > Pb^{++} > Cu^{++}$ .

- L'augmentation de température a un effet favorable sur l'adsorption des trois ions métalliques dans le domaine de température considéré, indiquant le caractère endothermique de leur adsorption à la surface du bentonite pontée B-Al. Ce même comportement a été observé dans le cas de l'adsorption du Pb (II) sur la bentonite du Turquie [32].
- Au-delà de 50°C, la quantité d'ion adsorbée diminue lorsque la température augmente. Les quantités maximales adsorbées sont égales à 31, 13 et 3,5 mg/g respectivement pour le chrome, plomb et cuivre. Les isothermes expérimentales obtenues sont de type S. Le même phénomène a été observé lors de la rétention du plomb et cuivre par la dolomie modifiée [33], et 9,9 mg/g quantité adsorbée du Pb(II) par la montmorillonite modifiée (MMT-Al) [34], et même constat pour le coton [35].
- Si l'adsorption d'un métal sur les argiles était entièrement électrostatique, les ions des potentiels ioniques plus élevés s'adsorbent plus fortement. Le chrome possède un potentiel ionique plus élevé donc il est plus adsorbé. par contre le cuivre a une faible capacité d'adsorption parce que leur pénitentiel ionique est faible, dont Cr (0,63 A°) – Cu (0,73 A°) – Pb (0,84 A°) – Cd (0,95 A°).

#### **IV.2.5. Description des isothermes**

##### **IV.2.5.1. Généralités**

L'ajustement des données expérimentales par les différentes équations d'isotherme d'adsorption représente un aspect important de l'analyse des données. Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir et de Freundlich qui sont largement utilisés, grâce essentiellement à la simplicité avec laquelle on peut les linéaires à travers la méthode des moindres carrés. Nous avons appliqué par la suite, le modèle Langmuir – Freundlich dans le but vue de décrire les isothermes expérimentales. La représentativité d'un modèle théorique vis à vis des données expérimentales est basée principalement sur le coefficient de détermination,  $R^2$ , si sa valeur s'approche de l'unité, le modèle est applicable.

### IV.2.5.2 Modèle de Langmuir

Langmuir propose le modèle suivant [36]:

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{IV.2})$$

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir des droites  $C_e/Q_e = f(C_e)$ . Le tableau IV.1 présente la capacité d'adsorption maximale  $q_{\max}$ , la constante de Langmuir  $K_L$  et le coefficient de corrélation ( $R^2$ ).

**Tableaux IV.1** : Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.

ION	T°C	qmax	K <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>
Pb <sup>+2</sup>	30	27,77	0,0047	0,934
	40	31,25	0,0023	0,928
	50	8,47	0,0043	0,916
Cu <sup>+2</sup>	30	Ins	Ins	0,541
	40	Ins	Ins	0,274
	50	Ins	Ins	0,435
Cr <sup>+3</sup>	30	3,72	0,016	0,963
	40	4,78	0,011	0,896
	50	4,40	0,021	0,988

**Ins** : résultat insignifiants

- Nous avons appliqué le modèle de Langmuir pour notre matériau à différentes températures.
- Les droites obtenues ont des pentes négatives pour le cuivre (Cu<sup>+2</sup>), ces résultats sont considérés comme insignifiants en termes d'adsorption. Par conséquent ils n'ont pas été présentés dans ce manuscrit.
- Les facteurs de corrélation  $R^2$  (qui exprime l'adéquation entre les points expérimentaux et le modèle après optimisation des paramètres), montre que les isothermes d'adsorption du Pb<sup>2+</sup> et le Cr<sup>+3</sup> par B-Al est mieux décrites par le modèle de Langmuir.

Les très faibles représentativités de ce modèle pourraient s'expliquer par le fait que l'équation de Langmuir ne prend pas en considération les interactions adsorbat-adsorbat. Il a été montré auparavant que, pour les isothermes de type S, l'attraction adsorbat-adsorbat devient prépondérante, au fur à mesure que la quantité adsorbée augmente.

#### IV.2.5.3 Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich exprimé par la relation suivante :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{IV.3})$$

La linéarisation de ce modèle nécessite le tracé de la courbe:  $\ln Q_e = f(\ln C_e)$ . Les principaux résultats figurent dans le tableau (IV.2).

**Tableaux IV.2** : Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.

Ion	T (°C)	K <sub>F</sub> (L/mg)	1/n	R <sup>2</sup>
Pb <sup>+2</sup>	30	0,324	0,743	0,988
	40	0,12	0,843	0,996
	50	0,089	0,772	0,995
Cr <sup>+3</sup>	30	0,111	1,498	0,960
	40	0,292	1,068	0,970
	50	0,147	1,188	0,973
Cu <sup>+2</sup>	30	0,228	0,495	0,900
	40	0,212	0,527	0,917
	50	0,343	0,227	0,988

Selon les résultats obtenus, le modèle de Freundlich est plus adapté à l'adsorption de ces trois métaux que modèle de Langmuir. Ce résultat est justifié par les valeurs entre 0,90 à 0,99 des coefficients de régression R<sup>2</sup>.

Quant aux valeurs du coefficient 1/n, elles sont inférieures à 1, ce qui est caractéristique d'une adsorption favorable, contrairement aux valeurs supérieures à 1 qui montrent une adsorption défavorable dans le cas du Cr<sup>+3</sup>. Lorsque la concentration initiale en plomb augmente, le pourcentage de Pb et de Cu adsorbé sur le solide diminue car le nombre de sites disponibles diminue.

## *Adsorption des métaux lourds par la bentonite*

---

Le taux de sorption est donc relativement plus important pour les faibles concentrations. Le nombre de sites disponibles pour la sorption est un facteur limitant.

Un bon accord, entre les données expérimentales et le modèle de Freundlich, a été aussi trouvé dans le cas de différents systèmes adsorbat-adsorbant, telle que l'adsorption du plomb et cadmium avec la kaolinite [37], illite [38], et montmorillonite modifiée [39].

Le paramètre d'intensité,  $1/n$ , indique la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité. Lorsque  $1/n=1$ , l'adsorption est linéaire, c'est à dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées. Lorsque  $1/n < 1$ , l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent. Lorsque  $1/n > 1$  l'adsorption est faible, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue [40].

D'après les résultats obtenus dans le tableau ci-dessus, nous constatons que le rapport  $1/n$  est inférieur à 1, donc l'isotherme de Freundlich est favorable pour l'adsorption des deux métaux, plomb et cuivre mais elle n'est pas favorable avec le chrome.

### **IV.2.5.4 Isotherme d'adsorption de Harkins-Jura**

L'isotherme d'adsorption du Harkins-Jura (Harkins et Jura, 1944) [41] peut être exprimée par la relation suivante :

$$qe = \left( \frac{A}{B + \log C_e} \right)^{1/2} \quad \text{(IV.4)}$$

Où A et B sont des paramètres d'isotherme de Harkins-Jura. La forme linéaire de cette équation est :

$$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B}{A} - \frac{1}{A} \log C_e \quad \text{(IV.5)}$$

La courbe  $(1/q_e^2)$  en fonction de  $(\log C_e)$  donne les paramètres de Harkins-Jura.

#### IV.2.5.5 Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin [42] est décrit par la relation suivante:

$$\frac{q_s}{q_{max}} = \theta = \left( \frac{RT}{\Delta Q} \right) \ln(K_T C_s) \quad (\text{IV.6})$$

Les résultats de la linéarisation des isothermes expérimentaux par le modèle de Temkin  $q_e = f(\log C_e)$ .

Les paramètres de linéarisation des équations de Harkins-Jura et Temkin sont présentés dans le tableau IV.3.

**Tableau IV.3 :** Paramètres ajustés estimés par les deux modèles Harkins-Jura, Temkin.

	Modèle Harkins-Jura				Modèle Temkin		
	T (°C)	A	B	R <sup>2</sup>	K <sub>0</sub> (L.mg <sup>-1</sup> )	ΔQ (KJ mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
<b>Cr<sup>+3</sup></b>	30	125	3,87	0,904	0,094	0,139	0,973
	40	83,33	4,41	0,922	0,102	0,202	0,942
	50	62,5	4,08	0,965	0,083	0,386	0,820
<b>Pb<sup>+2</sup></b>	30	29,41	5,11	0,951	0,067	2,47	0,965
	40	10,30	5,10	0,922	0,052	0,65	0,949
	50	1,92	5,08	0,918	0,0055	1,63	0,937
<b>Cu<sup>+2</sup></b>	30	2	5,02	0,906	0,118	2,592	0,940
	40	1,273	1,09	0,903	0,102	2,29	0,905
	50	1,102	1,01	0,903	0,171	2,467	0,978

- Les constantes A et B du modèle Harkins-Jura diminuent avec l'augmentation du taux de retentions des métaux **Pb<sup>+2</sup>**, **Cr<sup>+3</sup>** et **Cu<sup>+2</sup>** dans le B-Al.

- Les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) sont bien, elles sont comprises est dépassant entre 90% et 96%. Ce qui indique que le modèle de Harkin-Jura s'applique pour l'adsorption des trois métaux par B-Al.
- La variation de l'énergie d'adsorption  $\Delta Q$  découlant de la linéarisation du modèle de Temkin est toujours positive pour tous les trois métaux utilisés. D'où l'endothermicité de l'adsorption du chrome, du plomb et le cuivre par le B-Al, ce qui confirme le résultat obtenus lors de l'étude de l'effet de la température.

### **IV.2.6. Etude cinétique**

#### **❖ Mode opératoire**

- On prépare une série de solution de métal (plomb, cuivre et chrome) à concentration 50 ppm ;
- On y ajoute une quantité (0,05g) de la bentonite pontée (Al-B) ;
- On varie le temps de contact de 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90,120 et 180 min ;

Les paramètres maintenus constants sont :

- pH = 5-6
- Volume de solution = 20 ml ;
- La température T= 22 °C ;
- Après prélèvement du surnageant et centrifugation, nous procédons à la lecture des absorbances.

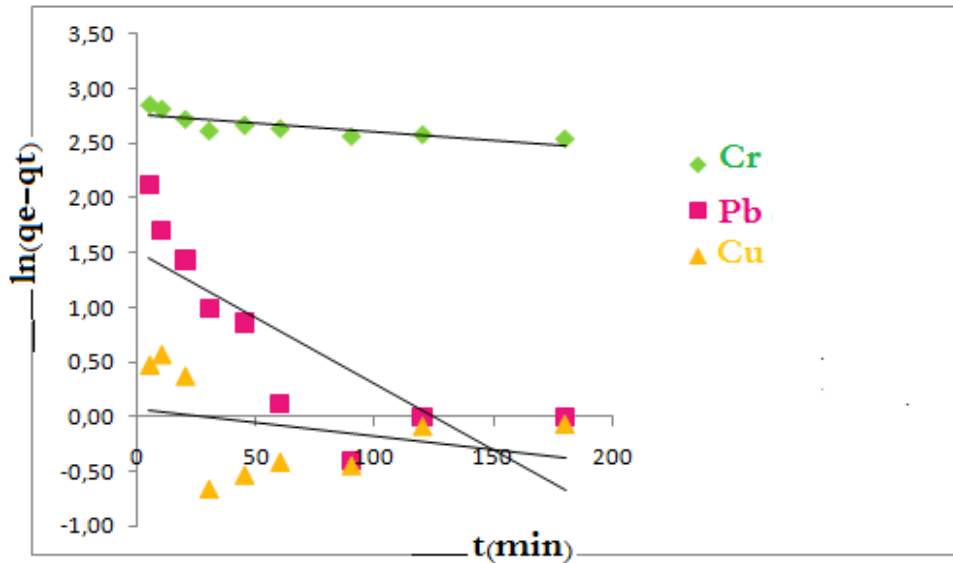
#### **IV.2.6.1. Modèles cinétique**

##### **Modèle pseudo premier ordre (modèle Lagergren)**

L'équation de la vitesse du premier ordre est donnée par l'expression de Lagergren et Svenska [43] :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{IV.8})$$

La courbe représentant la variation de  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de temps t est montrée dans la figure IV.5



**Figure IV.5 :** Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre du Cu (II), Pb(II) et Cr (III) par B-Al

D'après les résultats obtenus, nous constatons que les données expérimentales et les données obtenues par le modèle sont très divergentes. La constante de vitesse a aussi une valeur très faible pour tous les mélanges utilisés. La valeur de la capacité de rétention à l'équilibre obtenue par le modèle augmente avec l'augmentation du temps.

La variation de  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de temps ne s'est pas révélée très linéaire, et les coefficients de régression  $R^2$  ne sont pas satisfaisants, car leurs valeurs ne dépassant pas 0,65. Enfin, nous pouvons conclure que la cinétique ne répond pas au modèle Lagergren (cinétique pseudo premier ordre).

**Tableau IV 4 :** Constante du pseudo premier ordre du Cu (II), Pb(II) et Cr (III) par B-Al

Modèle	Pseudo premier ordre		
	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$Q_e$ (mg/g)	$R^2$
Pb (II)	0,042	9,75	0,973
Cr (III)	0,001	28,24	0,969
Cu (II)	Ins	Ins	Ins

**Ins :** resultat insignifiant



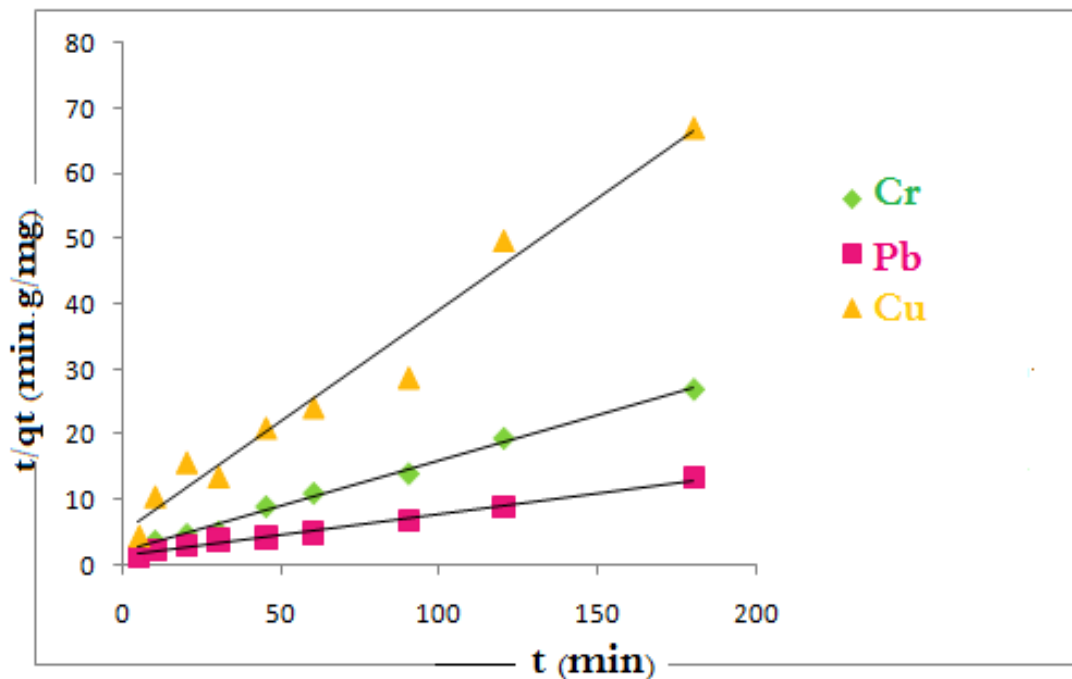
### a. Modèle pseudo seconde ordre

La réaction du deuxième ordre est exprimée par l'équation suivante [44]:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (\text{IV.9})$$

Le tracé de la droite  $\frac{t}{Q_t} = f(t)$  nous permet de calculer la constante de vitesse  $K_2$ . Les

courbes sont représentées dans la figure IV.6.



**Figure IV.6 :** Cinétique d'adsorption du pseudo seconde ordre du Cu (II), Pb(II) et Cr (III) par B-Al

D'après les résultats obtenus, il apparaît clairement que la capacité d'adsorption ( $q_{e, \text{exp}}$ ), pour différents mélanges, coïncide avec celles obtenues par le modèle. Le facteur de corrélation est de l'unité (1) pour tous les mélanges.

**Tableau IV 5** : Constante du pseudo seconde ordre du Cu (II), Pb(II) et Cr (III) par B-Al

Modèle	Pseudo seconde ordre		
	K <sub>2</sub> (g.mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	Q <sub>e</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
Pb (II)	9,30. 10 <sup>-3</sup>	15,63	0,998
Cr (III)	2,78.10 <sup>-3</sup>	7,19	0,987
Cu (II)	2,33.10 <sup>-2</sup>	2,93	0,985

A titre d'exemple, dans le cas de mélange (Plomb, Chrome et Cuivre) avec la bentonite pontée (B-Al) respectivement, les valeurs d'adsorption calculées sont : (15,63 ; 7,19 et 2,93 mg/g) respectivement.

La constante cinétique du mélange (Plomb, Chrome et Cuivre) avec la bentonite B-Al respectivement montre une rétention assez rapide.

Donc, nous concluons, que la d'adsorption du plomb, chrome et chrome sur le B-Al, est un processus rapide et la vitesse d'adsorption s'avère suivre une loi cinétique d'ordre 2 plutôt que de l'ordre 1.

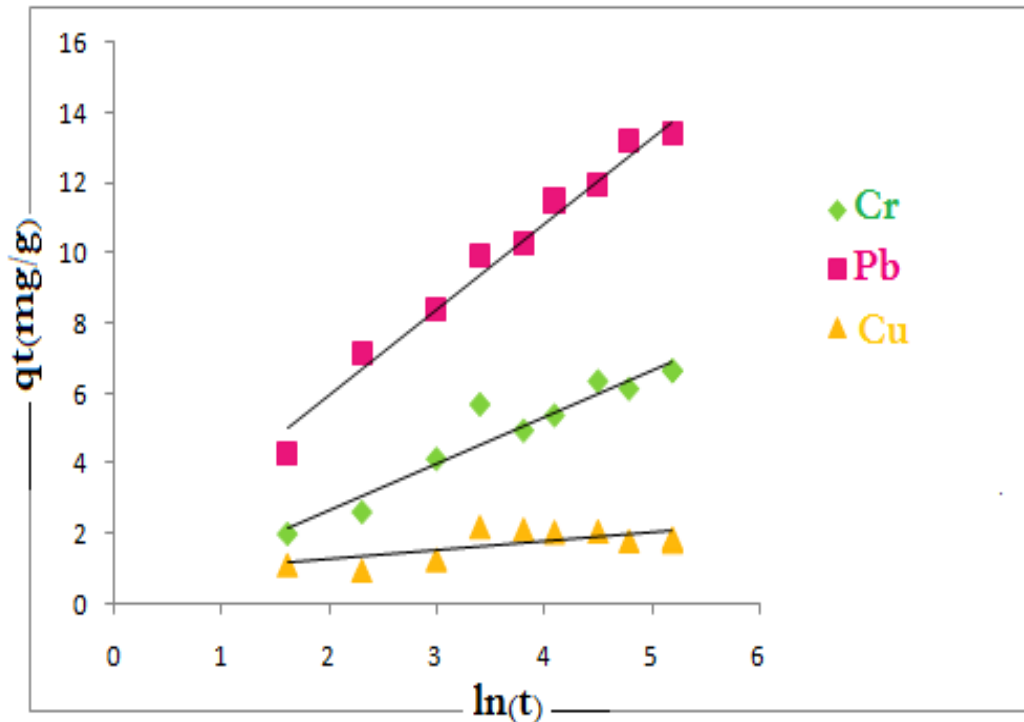
La constante cinétique (K<sub>2</sub>) augmente avec l'augmentation du taux du bentonite pontée (B-Al) dans le mélange. Les valeurs de K<sub>2</sub>, à une température de 298 °K, sont (9,30. 10<sup>-3</sup>, 2,78.10<sup>-3</sup> et 2,33.10<sup>-2</sup>) pour (Plomb, Chrome et Cuivre) respectivement.

#### **b. Modèle d'Elovich**

Ce modèle est représenté par l'équation suivante [45,46].

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{IV.10})$$

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption, modélisés par l'équation d'Elovich sont présentés sur la figure IV.7.



**Figure IV.7 :** Cinétique d'adsorption par le modèle d'Elovich du Cu (II), Pb(II) et Cr (III) par B-Al

Les coefficients de corrélation obtenus, sont proches de l'unité que ceux obtenus à l'aide des relations de Langmuir. Car plus que le cuivre, le coefficient de régression diminue. Ceci signifie que l'hypothèse du recouvrement des sites d'adsorption selon le modèle n'est pas vérifiée. Par contre le plomb et le chrome sont bien d'écrite par le modèle Elovich.

**Tableau IV.6 :** Valeurs des coefficients du Modèle d'Elovich

Echantillon	Modèle d'Elovich		
	$\alpha$ (mg. g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$\beta$ (g. mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
<b>Pb(II)</b>	0,296	0,375	0,969
<b>Cr(III)</b>	0,109	0,728	0,976
<b>Cu(II)</b>	3,21	3,52	0,984

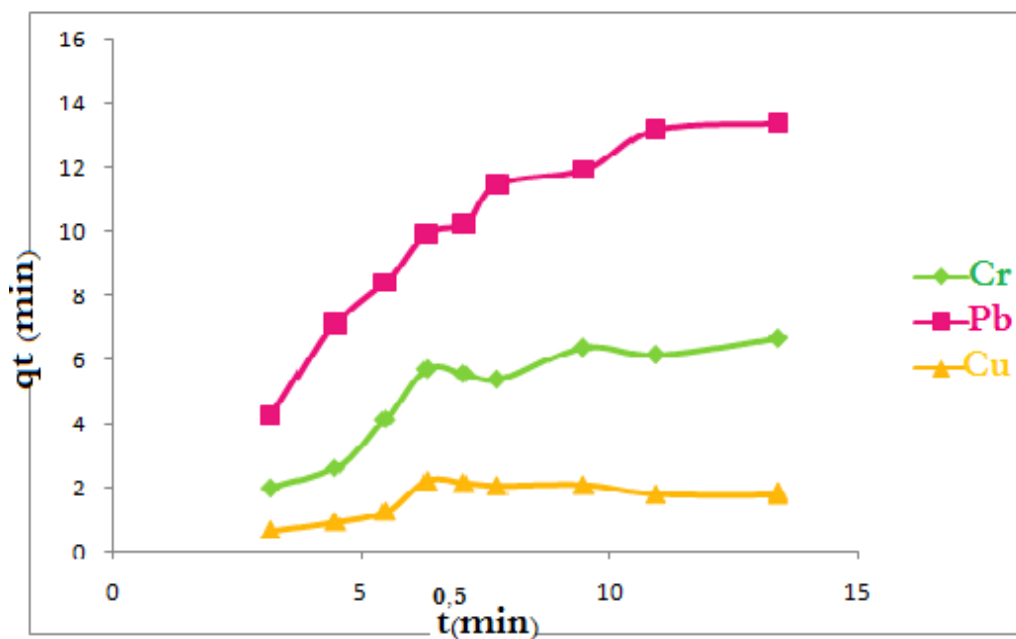
#### IV.2.6.2. Modèle de la diffusion moléculaire

##### a. Modèle de la diffusion intra-particulaire

Afin d'étudier la diffusivité du plomb, chrome et cuivre entre par la B-Al, nous avons appliqué le modèle de Weber et Morris, représenté par l'équation suivante :

$$qt = K_{\text{int}} t^{0,5} + C \quad (\text{IV.11})$$

En traçant  $qt$  en fonction de  $t^{0,5}$ , suggère l'applicabilité du modèle de diffusion intra-particulaire, gouvernant la cinétique d'adsorption.



**Figure IV.8 :** Modèle Cinétique de la diffusion intra-particulaire du Cu (II), Pb(II) et Cr (III) par B-Al.

D'après la figure ci-dessus, on remarque l'apparition de deux phases : La première linéaire et la deuxième sous forme de plateau. On remarque aussi l'absence de la partie concave du modèle appliqué, ceci est peut être due à la rapidité de l'adsorption à la surface externe du solide [47].

Ces deux phases indiquent que le processus d'adsorption se déroule en surface suivi par une diffusion intra particulaire. La partie linéaire est attribuée à une diffusion intra particule, cette étape commence à prendre place à partir de 5,5 min. Finalement le plateau indique un équilibre, qui commence après 7 min.

## Adsorption des métaux lourds par la bentonite

On peut dire que le plomb, le chrome et le cuivre sont lentement transportés par le phénomène de diffusion intra particule dans les pores du solide et enfin, il est retenu à l'intérieur des micropores.

La constante  $K_{int}$  est obtenue de la pente de la droite de la partie linéaire de la courbe, qui est représentative du phénomène de diffusion intra particule. La constante de diffusion intra particule augmente quand  $t < 5,5$  min, et diminue quand  $t > 7$  min.

Tableau IV.7 : Valeurs des coefficients de diffusion

Adsorbants	$k_{diff}$ (mg/g.mn <sup>1/2</sup> )	C	R <sup>2</sup>
Pb(II)	1,166	3,116	0.983
Cr(III)	1,340	2,96	0.990
Cu(II)	0,402	0,303	0,919

### b. Modèle de diffusion dans le film liquide

Le modèle cinétique de diffusion dans le film liquide (couche limite) est donné par l'équation :

$$-\log(1 - (qt/q_e)^2) = K_d t \quad (IV.12)$$

En traçant  $[-\log(1 - (qt/q_e)^2)]$  en fonction de  $t$ , on détermine le coefficient de diffusion  $D$  à partir de la pente. la courbe est représentée par la figure IV.9.

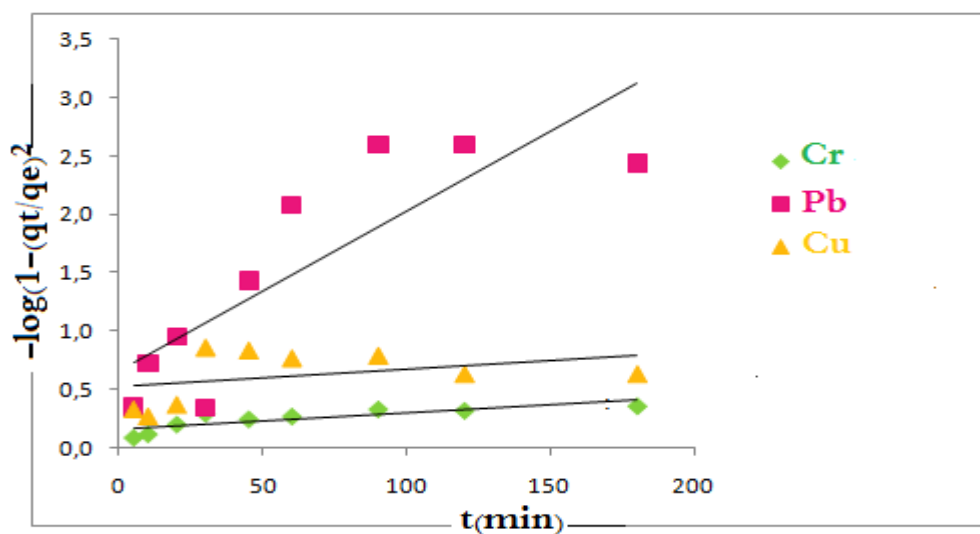


Figure IV.9 : Modèle Cinétique de la diffusion dans le film liquide du Cu (II), Pb(II) et Cr (III) par B-Al.

Il est clair que le modèle de diffusion dans le film est non valide dans le cas de la rétention de plomb, chrome et cuivre par la bentonite pontée (B-Al), car le coefficient de corrélation est faible **0,662** par rapport au modèle intra-particule. Ceci indique que le transfert de masse à travers la couche limite (film liquide) ne constitue pas un facteur limitant. Ce qui insinue la formation très rapide d'une couche à la surface des particules.

#### **IV.2.7. Etude thermodynamique**

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ( $\Delta H < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H > 0$ ). La mesure de la chaleur d'adsorption  $\Delta H$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

##### ***Mode opératoire***

- On prépare une série de solution de plomb, de chrome et de cuivre à concentration de 50 ppm.
- On y ajoute les mêmes quantités (0,05g) de la bentonite pontée (B-Al) ;
- On varie la température du l'échantillon 30, 40 et 50°C.

Les paramètres maintenus constants sont :

- pH = 5-6
- Volume de solution = 20 ml.
- Le temps d'agitation est 3 h.
- Après prélèvement du surnageant et centrifugation, nous avons procédé à la lecture des absorbances.

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sur la quantité adsorbée du cation métallique. Cette équation thermodynamique est associée à la relation de Vant'Hoff [48] :

$$\Delta G = -RTL \ln K_d \quad \text{(IV.13)}$$

## *Adsorption des métaux lourds par la bentonite*

L'équation (III.10) nous permet d'aboutir à l'équation d'Eyring [49] :

$$\ln K_d = (\Delta S/R) - (\Delta H/RT) \quad (\text{IV.14})$$

Sachant que :  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Le coefficient de distribution de sorption  $K_d$  est défini comme étant le rapport de la quantité de colorant fixée  $Q_e$  sur la quantité du colorant restante en solution ( $\text{mg.cm}^{-3}$ ) [48], il est calculé par l'équation suivante :

$$K_d = Q_e / C_e \quad (\text{IV.15})$$

Le tracé des droites  $\ln K_d = f(1/T)$  permet d'obtenir les valeurs de l'enthalpie  $\Delta H$  (pente de la droite) et de l'entropie  $\Delta S$  (ordonnée à l'origine). Les résultats expérimentaux, à partir de l'équation (IV.14). Sont représentées dans le tableau IV.8.

**Tableaux IV.8** : Paramètres Thermodynamiques de l'adsorption du Plomb, Cuivre et Chrome par la B-Al.

Ion	C <sub>0</sub> (ppm)	Equation	R <sup>2</sup>	ΔH (KJ.mol <sup>-1</sup> )	ΔS (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	ΔG (KJ.mol <sup>-1</sup> )		
						303K	313K	323K
Pb <sup>+2</sup>	30	Y= -5904x +21,56	0,999	49,00	0,178	-5,22	-6,66	-8,33
	50	Y= -312,7x +6,745	0,999	2,59	0,0559	-14,36	-14,45	-14,53
	70	Y= -5370 x +20,12	0,975	44,57	0,166	-6,15	-7,20	-8,92
	100	Y= -6825x +24,73	0,944	56,64	0,20	-5,79	-6,87	-9,31
	150	Y= -6199x +22,92	0,943	51,45	0,19	-6,40	-7,37	-9,60
	200	Y= -6113 x +22,66	0,922	50,73	0,188	-6,51	-7,35	-9,67
Cr <sup>+3</sup>	30	Y= -1820x +7,042	0,835	15,10	0,058	-2,718	-2,844	-3,66
	50	Y= -2762x +9,888	0,833	22,92	0,082	-2,11	-2,30	-3,54
	70	Y= -2361x +8,469	0,986	19,59	0,07	-1,66	-2,40	-2,87
	100	Y= -5822x +19,59	0,997	48,32	0,16	-0,918	-2,584	-3,90
	150	Y= -3670x +12,57	0,993	30,46	0,104	-1,107	-2,209	-2,99
	200	Y= -6176x +20,78	0,999	51,26	0,172	-1,028	-2,62	-4,20
Cu <sup>+2</sup>	30	Y= -1740x +2,674	0,981	14,44	0,022	-7,13	-7,69	-8,03
	50	Y= -3516x +8,105	0,991	29,18	0,067	-8,84	-7,77	-7,07
	70	Y= -8969x +0,453	0,608	74,44	0,0037	-8,48	-8,55	-8,01
	100	Y= -1566x +8,567	0,832	12,99	0,071	-9,64	-8,75	-9,45
	150	Y= -1504x +0,956	0,775	12,48	0,0079	-9,96	-9,92	-9,18
	200	Y= -1243x +0,086	0,735	10,31	0,00071	-10,62	-9,97	-9,99

Nous constatons que :

- La valeur positive de  $\Delta H$  pour les différents adsorbants indique la nature endothermique de l'adsorption. Les valeurs faibles de cette chaleur montrent qu'il s'agit d'une adsorption physique [50].
- Les valeurs négatives de ( $\Delta G$ ) de l'adsorption du plomb, du Chrome et de Cuivre sur les différents mélanges d'adsorption, sont dues au fait que le processus d'adsorption était spontané avec une grande préférence des trois métaux pour la bentonite pontée (B-Al). Ainsi que celle spontanée augmente avec la température.
- La variation d'entropie ( $\Delta S$ ) est une mesure de désordre. Les transformations spontanées vont dans le sens d'une augmentation du désordre. Dans notre cas, La valeur positive de  $\Delta S$  pour les différents adsorbants, reflète l'affinité du Pb, Cr, Cu et indique l'augmentation du caractère aléatoire à l'interface solide / liquide durant l'adsorption du Pb, Cr et Cu par (B-Al).
- Le même résultat a été trouvé pour l'adsorption du  $Pb^{+2}$  par la Smectite modifiée [51], et l'adsorption du  $Cu^{+2}$  et  $Zn^{2+}$  par la bentonite modifiée [52].

### **IV.3. ADSORPTION DU PLOMB ET CUIVRE PAR LA B-CTAB**

Ce travail portera sur l'étude de l'élimination de deux métaux lourds à savoir le plomb et le cuivre sur le matériau argileux modifié (B-CTAB). Le but de cette partie est un test sur l'adsorption du  $Pb^{+2}$  et  $Cu^{+2}$  par la B-CTAB pour comparer le rendement des deux matrices vis-à-vis les métaux lourds.

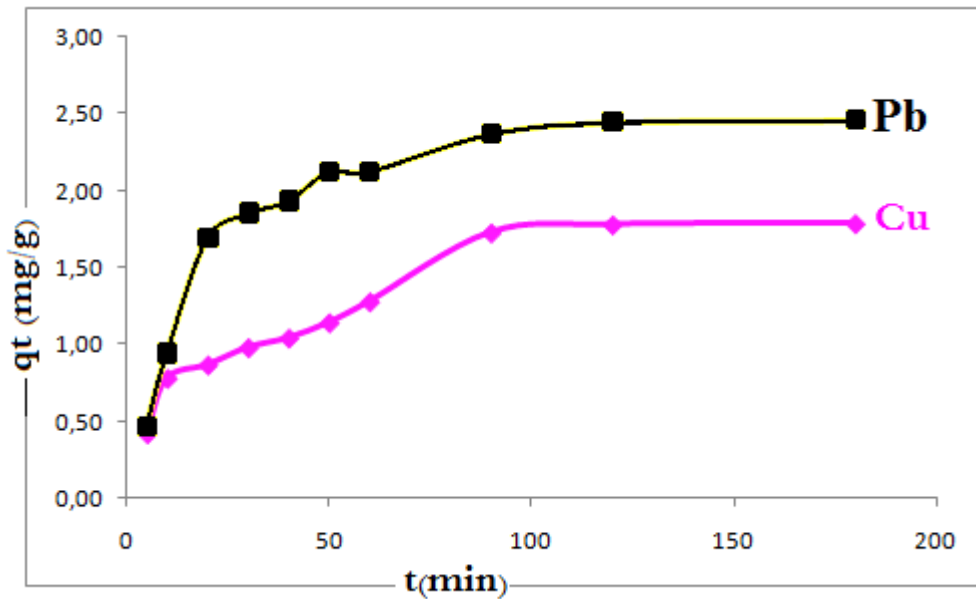
#### **IV.3.1. Effet du temps de contact**

La figure **IV.10** présente l'effet du temps de contact de la bentonite pontée avec cetyltriméthylammonium bromide (B-CTAB), sur la capacité d'adsorption de deux métaux (Plomb et Cuivre).

Les conditions opératoires sont :

- La concentration initiale de la solution à 20 mg/l ;
- Le pH entre (5-6) sous température 22°C.





**Figure IV.10** : Effet de temp sur la quantité adsorbée du Pb (II), Cu (II) par la B-CTAB (Conditions:  $C_0 = 20$  mg/l, pH = 5-6,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $m = 0,05$  g)

- Les allures de la figure ci-dessus, montrent une adsorption maximale à 90 min, puis un palier, en indiquant une saturation d'adsorption du plomb et de cuivre. La première phase d'adsorption a lieu en quelques dizaines de minutes (90 minutes). On observe ainsi une seconde phase plus lente qui peut durer de 90 minutes jusqu'à 180 minutes.
- Après 90 minutes, la capacité d'adsorption des métaux (Pb et Cu) n'évoluent pas, elle se stabilise, donc l'équilibre d'adsorption est atteint à 90 minutes.
- De ces remarques, nous pouvons déduire que l'adsorption du Plomb et Cuivre sur la bentonite pontée B-CTAB se fait en deux étapes :

1- Adsorption relativement lente des ions en solution due à la présence des sites libres à la surface des particules de l'adsorbant qui traduit l'augmentation linéaire de la capacité d'adsorption avec le temps. Cette étape dure presque 90 min pour les deux métaux dans différentes solutions dans les conditions opératoires entreprises.

2- Stabilité de la capacité d'adsorption, et équilibre du système : dans cette étape finale, aucune amélioration en capacité d'adsorption n'est constatée ceci est du probablement à l'occupation quasi totale des sites d'adsorption disponibles [27]: L'établissement du palier traduit donc cette étape.

Divers resultat ont été obtenu telle que l'adsorption de chrome hexavalent par la montmorillonite modifiée avec CTAB [53] qui montre une adsorption maximale à 5 min.

#### IV.3.2. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la relation entre la masse d'adsorbât, fixée à l'équilibre ( $q_e$ ) et la concentration sous laquelle elle a lieu ( $C_e$ ). En général, la concentration des deux métaux retenus par l'adsorbant à différents température, est calculée par la différence entre la concentration initiale  $C_0$  et la concentration finale  $C_e$ . Les resultats sont représentées sur les deux figures IV.11 et IV.12.

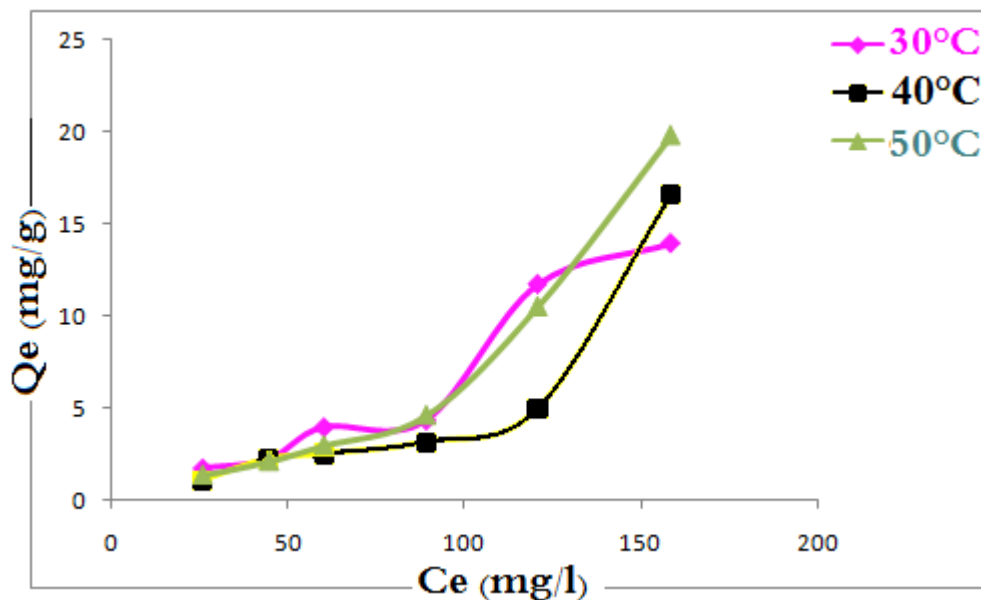


Figure IV.11 : Isotherme d'adsorption de Cu (II) par la B-CTAB à 30, 40 et 50 °C

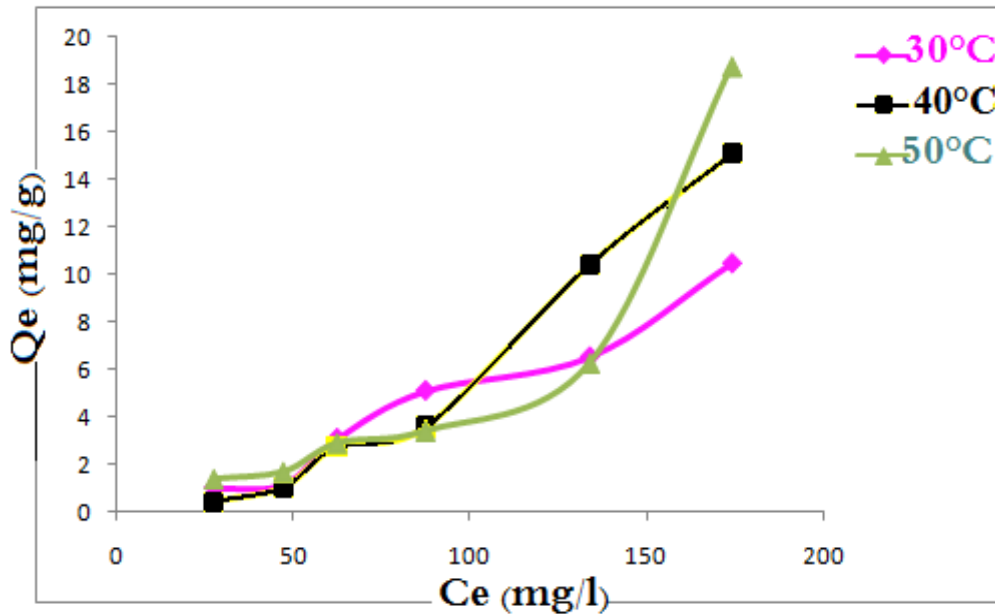


Figure IV.12 : Isotherme d'adsorption de Pb (II) par la B-CTAB à 30 , 40 et 50 °C

Les deux figures IV.11 et IV.12 montrent l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre par la bentonite B-CTAB, de plomb et de cuivre, en fonction de la concentration à l'équilibre à différentes températures 30 , 40 et 50 °C pendant un temps de contact de 180 minutes.

La capacité d'adsorption pour les deux métaux ( $Pb^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ) augmente avec l'augmentation de la concentration initial, et avec la température.

- La capacité d'adsorption du cuivre passe de 14 mg/g à 20 mg/g, quand la température passe de 30°C à 50°C.
- La capacité d'adsorption du Plomb passe de 10 mg/g à 19 mg/g, quand la température passe de 30°C à 50°C.
- L'augmentation de la température favorise la rétention du plomb et de cuivre, sur La bentonite pontée (B-CTAB), ce qui traduit un processus d'adsorption endothermique. Une observation similaire a été rapportée par Gupta [23], lors de l'adsorption du Chrome par l'adsorbant « China Clay ».
- Les isothermes montrent que l'affinité du solide vis-à-vis de ces éléments est pratiquement la même pour le Pb et le Cu .Selon la littérature [54], les forces qui agissent entre le métal et les argiles sont entièrement électrostatiques.
- On constate aussi que les allures des isothermes sont les mêmes que ceux de B-Al, c-à-d qu'ils sont de type S.

### IV.3.3. Description des isothermes

Dans cette étude, nous avons appliqué cinq modèles mono-soluté à deux paramètres Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Harkins-Jura et Temkin.

#### IV.3.3.1 Modèle Freundlich et Modèle Dubinin –Radushkevich

Les équations de tous ces modèles sont citées auparavant. Les paramètres de linéarisation des modèles sont regroupés dans le tableau IV.9.

**Tableaux IV.9 :** Paramètres de linéarisation des modèles du Freundlich et D-R

Ion	Freundlich			D-R			
	1/n	K <sub>F</sub>	R <sup>2</sup>	q <sub>max</sub>	B	E	R <sup>2</sup>
Pb <sup>+2</sup>	0,77	0,015	0,999	7,09	-1690	0,0172	0,824
Cu <sup>+2</sup>	0,80	0,026	0,952	8,98	-1239	0,0195	0,681

- Nous avons appliqué le modèle de Langmuir mais malheureusement, nous avons obtenu des résultats qui ne sont pas, mathématiquement, compatibles avec l'équation de Langmuir. Les droites obtenues ont des pentes négatives, ces résultats sont insignifiants en terme d'adsorption. Par conséquent ils n'ont pas été présentés dans ce manuscrit.
- L'équation de Langmuir basée sur la fixation d'une couche monomoléculaire d'adsorbat est étudiée parallèlement à l'équation de Freundlich qui permet souvent une représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre un micropolluant et la surface d'un support solide.
- Les valeurs du coefficient 1/n sont toutes inférieures à l'unité comme le montre le Tableau IV.9 si nous nous référons à un nomenclature d'une adsorption favorable et suggèrent que les sites d'adsorption ne sont pas homogènes.
- Les meilleures régressions sont toujours obtenues avec la linéarisation de Freundlich, en effet les coefficients de corrélation R<sup>2</sup> trouvés sont tous proches de l'unité 0,994 et 0,952, Dans une étude similaire, Shu et al. (1997) et Bereket et al (1997) [29,55] attribuent ce phénomène à l'existence de plusieurs types d'interaction et pensent que l'adsorption des ions Pb<sup>2+</sup> sur des matériaux aluminosilicates est de type chimique et se fait de manière plus énergétique.

## Adsorption des métaux lourds par la bentonite

Les valeurs de l'énergie  $E$  sont faibles et inférieure à  $8 \text{ kJ/mol}$  pour tous les échantillons, donc on peut déduire que l'adsorption du plomb et du cuivre par la B-CTAB est type physique.

### IV.3.3.2 Isotherme d'adsorption de Harkins-Jura et Temkin

Le tracé des résultats expérimentaux pour l'adsorption du plomb et de cuivre par la B-CTAB avec les deux modèles Harkins-Jura et Temkin sont représentés respectivement sur les figures IV.13, IV.14 :

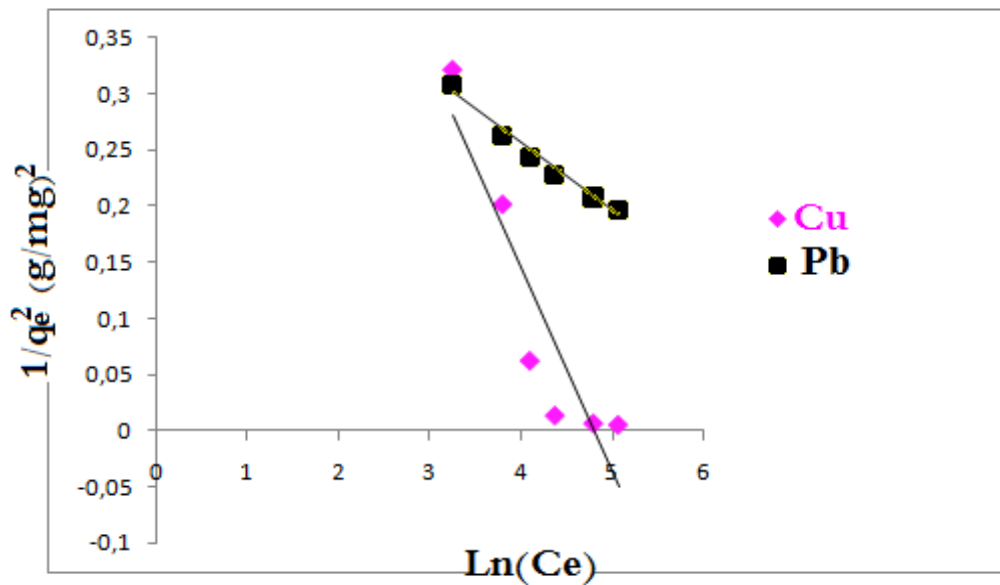


Figure IV.13 : Isotherme d'adsorption de modèle Harkins-Jura pour Pb (II) et Cu(II) par la B-CTAB.

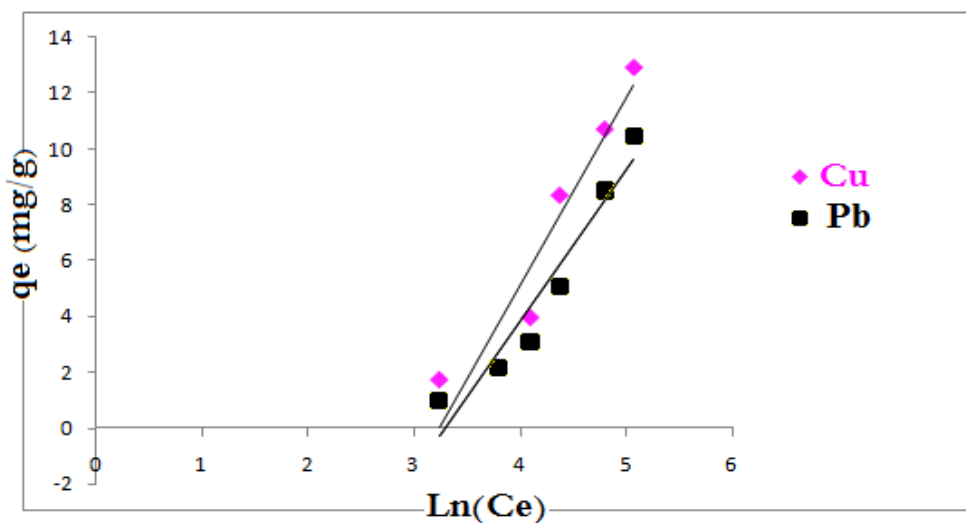


Figure IV.14 : Isotherme d'adsorption de modèle Temkin pour Pb (II) et Cu(II) par la (B-CTAB).

- Les constantes A et B augmente avec l'augmentation du taux du B-CTAB.
- Les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) sont petits, ne dépassant pas 84% pour le  $\text{Cu}^{+2}$ , ce qui indique que le modèle de Harkin-Jura ne peut être appliqué pour l'adsorption du cuivre par la B-CTAB.
- La variation de l'énergie d'adsorption  $\Delta Q$  découlant de la linéarisation du modèle de Temkin est toujours positive, d'où l'endothermicité de l'adsorption du Plomb et du Cuivre par B-CTAB, ce qui confirme le résultat obtenus lors de l'étude de l'effet de la température.

Les paramètres de l'équation de Temkin et Harkins-Jura sont consignés dans le tableau III.10.

**Tableaux IV.10** : Paramètres ajustés estimés par Modèle de Harkins-Jura et modèle du Temkin.

	Modèle de Harkins-Jura			Modèle Temkin		
	A	B	$R^2$	$\Delta Q$ (KJ mol-1)	$K_0$ (L.mg-1)	$R^2$
$\text{Pb}^{+2}$	6,94	5,02	0,907	0,46	0,035	0,937
$\text{Cu}^{+2}$	5,55	4,80	0,846	0,35	0,038	0,913

A partir des valeurs du coefficient de détermination  $R^2$ , nous pouvons affirmer que les équations de Freundlich et Temkin décrivent de façons convenables les isothermes d'adsorption du Plomb et de Cuivre par la B-CTAB. A faible quantité adsorbée pour le modèle de Temkin, l'adsorption se produit principalement sur la surface externe.

#### IV.3.4 Etude cinétique

Le suivi de la cinétique et la détermination du temps d'équilibre sont deux étapes importantes dans le phénomène d'adsorption. Le passage des métaux lourds de la phase aqueuse à la phase solide peut être considéré comme une réaction réversible et qu'un équilibre est établi entre les deux phases [56].

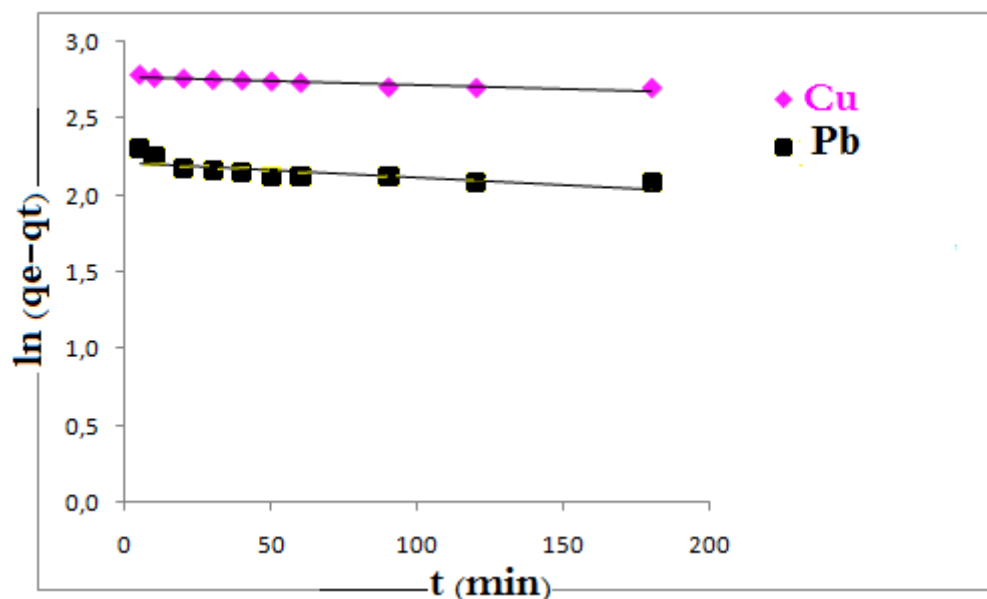
Les résultats ont été analysés en utilisant les modèles du pseudo-premier, pseudo-second ordre, Elovich et modèle du diffusion.

### IV.3.4.1. Modèles cinétique

Nous avons calculé les constantes de vitesse pour les deux modèles à partir des tracés des graphiques, respectivement,  $\log (Q_e - Q_t)$  et  $t/Q_t$  en fonction de  $t$ .

#### a. Modèle pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

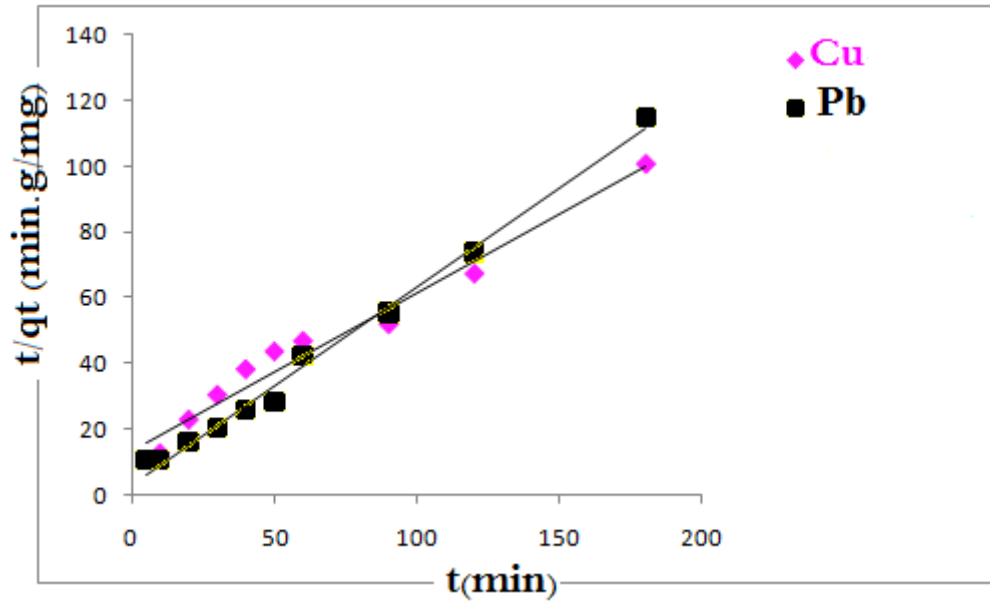
D'après les valeurs regroupées dans la figure IV.15, il est fort intéressant de penser que le système de sorption n'est pas une réaction de pseudo premier ordre, et que, l'équation de Lagergren n'est pas applicable dans le cas de la rétention du plomb et de cuivre compte tenu des valeurs faibles de  $R^2$  0,834 et 0,606 respectivement.



**Figure IV.15 :** Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre du Cu (II) et du Pb(II) par B-CTAB.

#### b. Modèle pseudo seconde ordre

Les données cinétiques obtenues par le processus d'adsorption ont été testées par les deux métaux Pb (II), Cu (II) sont montrées dans la figure IV.16.



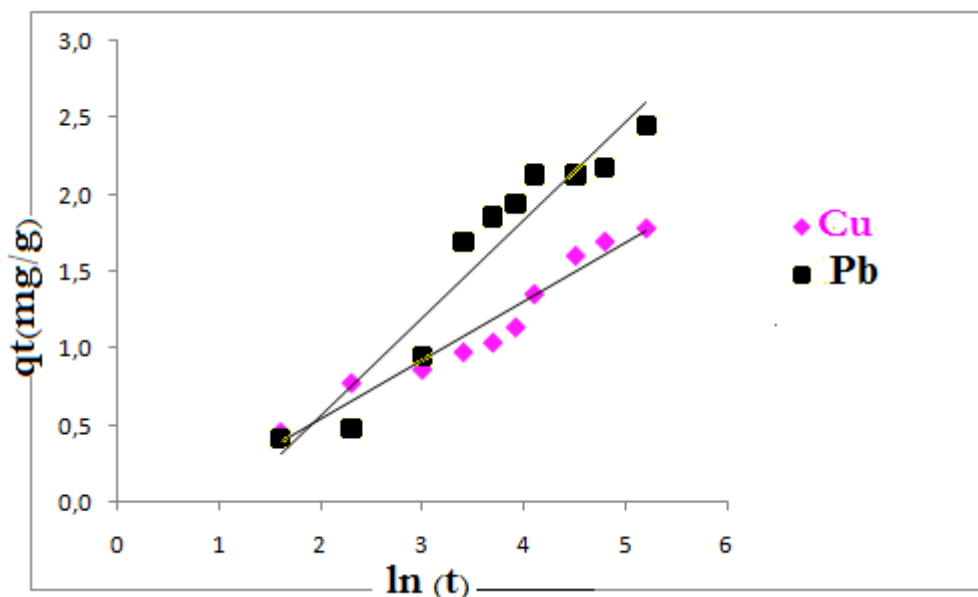
**Figure IV.16 :** Cinétique d'adsorption du pseudo seconde ordre du Cu (II) et Pb(II) par B-CTAB.

Pour ce qui est du modèle de pseudo 2<sup>ème</sup> ordre, les valeurs du  $q_e$  pour le plomb et le cuivre sont respectivement 2,61 mg/g, 2,08 mg/g. Cependant, l'adsorption du Pb (II) et du Cu (II) sur B-CTAB justifie encore que la cinétique obéit au modèle du pseudo second ordre car les valeurs de  $R^2$  0,992 et 0,970. Ces résultats réaffirment ceux de plusieurs études [57 – 59], qui ont précisé dans leurs travaux que les cinétiques d'adsorption des polluants suivent le modèle du pseudo second ordre.

### c. Modèle d'Elovich

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption, modélisés par l'équation d'Elovich sont présentés sur la figure IV.17.





**Figure IV.17 :** Cinétique d'adsorption par le modèle d'Elovich du Cu (II) et Pb(II) par B-CTAB.

D'après la figure ci-dessus, on remarque que les données théoriques du modèle Elovich s'éloignent des données empiriques. Le facteur de corrélation de l'équation linéaire est plus proche du modèle du pseudo second ordre pour les deux métaux plomb et cuivre.

Le tableau IV.11 rassemble les différentes valeurs des paramètres et des coefficients de corrélation obtenus à l'aide de la régression linéaire, étudiées par les deux modèles cités ci-haut.

**Tableau IV.11 :** Constantes des modèles cinétiques d'adsorption du plomb et cuivre.

modèle	Elovich			Pseudo second ordre		
	$\alpha$ (mg/g.min)	$\beta$ (g/mg)	$R^2$	$K_2$ (g/mg.min)	$Q_e$ (mg/g)	$R^2$
Pb <sup>+2</sup>	0,21	1,57	0,921	0,109	1,66	0,992
Cu <sup>+2</sup>	4,45	2,63	0,946	0,017	2,08	0,970

D'après les résultats obtenus dans le tableau IV.11, Nous constatons une bonne conformité des données expérimentales avec le modèle pseudo-second-ordre. La bonne adéquation ( $R^2 = 0,99$ ) des données expérimentales pour les ions Pb<sup>+2</sup> et Cu<sup>+2</sup> indique une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption par rapport au modèle du premier ordre. La quantité d'adsorption calculée est proche à celle expérimental.

#### IV.3.4.2. Modèle de la diffusion moléculaire

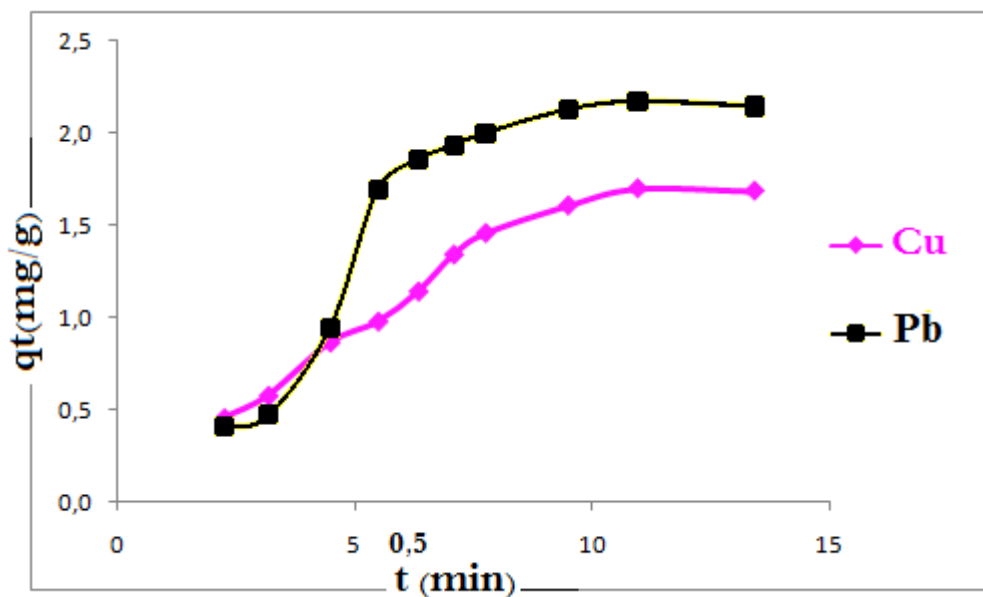
### a. Modèle de la diffusion intra-particulaire

Si la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus de sorption, la variation de la quantité sorbée en fonction de la racine carré du temps est linéaire [62]. De plus, cette étape est limitante si la droite passe par l'origine.

En traçant  $q_t$  en fonction de  $t^{0,5}$ , suggère l'applicabilité du modèle de diffusion intra-particulaire, gouvernant la cinétique d'adsorption.

Les courbes ci-dessous, présentent l'apparition de deux étapes d'adsorption du plomb et le cuivre sur (B-CTAB). Dans le cas, où ces droites ne passent pas par l'origine, ceci indique que la diffusion dans les pores n'est pas le seul mécanisme limitant la cinétique de sorption. Il apparaît que d'autres mécanismes sont impliqués [60,61].

La pente  $k_d$  de la droite  $q_t = f(t^{1/2})$  est définie comme un paramètre de vitesse qui caractérise la cinétique d'adsorption dans la région où la diffusion dans les pores est l'étape limitante.

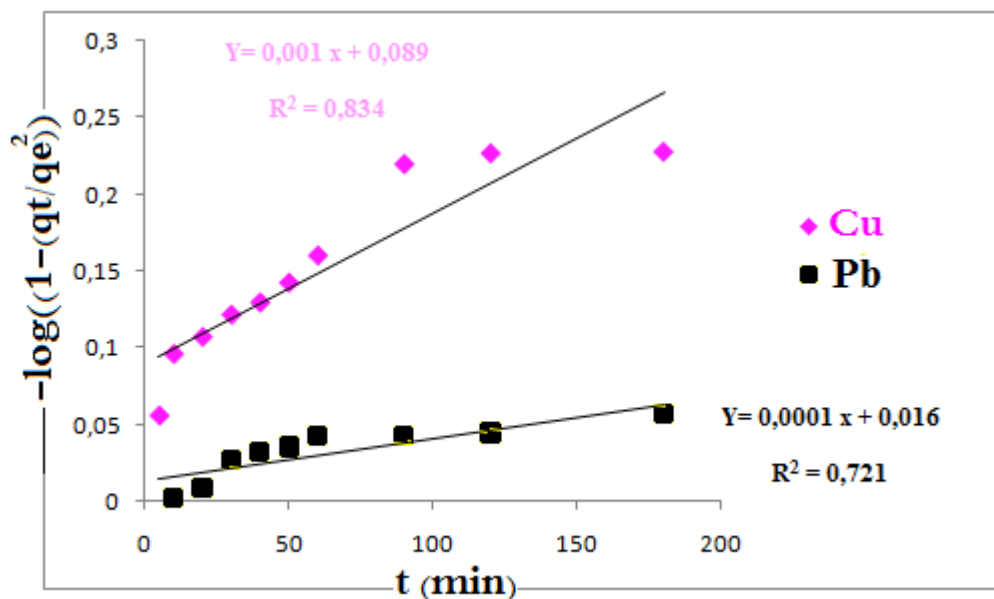


**Figure IV.18 :** Modèle Cinétique de la diffusion intra-particulaire du Cu (II) et Pb(II) et par B-CTAB.

On constate l'apparition de deux phases, la première partie linéaire est due à la diffusion dans la couche limite d'interaction et la deuxième partie est attribuée à une diffusion intraparticule (diffusion de micropore) [62].

### b. Modèle de diffusion dans le film liquide

La variation de  $-\log(1 - (qt/q_e)^2)$  en fonction de  $t$  nous donne la courbe représentée par la figure IV.19.



**Figure IV.19 :** Modèle Cinétique de la diffusion dans le film liquide du Cu (II), Pb(II) par B-CTAB.

Il est clair que le modèle de diffusion dans le film est non valide dans le cas de la rétention de plomb et cuivre par la B-CTAB.

### IV.3.5 Etude thermodynamique

La même démarche scientifique précédente a été suivie et les paramètres thermodynamiques telles que l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) ont été évalués en appliquant l'équation de Van't Hoff. La transformation linéaire exprimée par  $\ln(Kd)$  en fonction de  $1/T$  donne une ligne droite dont la pente est égale à  $\Delta H/R$ .

Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  sont déterminées à partir de la pente et l'intersection du tracé linéaire  $\ln Kd$  en fonction de  $1/T$ . Les résultats des paramètres thermodynamiques du B-CTAB, sont représentés dans les deux tableaux pour les deux métaux suivants :

#### A. Avec le Plomb

**Tableau IV.12 :** Paramètre de linéarisation de l'équilibre de distribution du plomb.

Ion	C <sub>0</sub> (ppm)	Equation	R <sup>2</sup>
<b>Pb<sup>+2</sup></b>	30	Y= -5864x +15,28	0,952
	50	Y= -984,9x +5,42	0,994
	70	Y= -819x +4,620	0,998
	100	Y= -1786x +2,470	0,999
	150	Y= -1659x +2,392	0,957
	200	Y= -2507x +5,354	0,950

**Tableau IV.13 :** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du plomb sur les bentonites pontée (B-CTAB) à différentes températures.

Ion	C <sub>0</sub> (ppm)	$\Delta H$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )		
				303K	313K	323K
<b>Pb<sup>+2</sup></b>	30	48,67	0,126	-10,43	-8,57	-7,91
	50	8,17	0,0445	-9,54	-9,56	-9,63
	70	6,79	0,0383	-7,96	-7,99	-8,04
	100	14,82	0,020	-8,61	-8,39	-8,20
	150	13,76	0,028	-7,70	-7,66	-7,30
	200	20,80	0,044	-7,26	-7,07	-6,36

L'analyse de ces paramètres thermodynamiques indique que le processus d'adsorption du Pb (II) sur la B-CTAB se fait avec spontanéité et faisabilité. Les valeurs positives de  $\Delta H^\circ$

## *Adsorption des métaux lourds par la bentonite*

---

entre 8-48,67 KJ/mol suggèrent que le processus d'adsorption semble être endothermique [40].

La variation d'entropie ( $\Delta S^0$ ) est une mesure du désordre. Les transformations spontanées vont dans le sens d'une augmentation du désordre. Dans notre cas, on remarque que les valeurs de l'entropie d'activation sont faibles, ce qui signifie que les cations du plomb à l'interface solide-liquide sont moins organisés que ceux de la phase liquide. Cela signifie qu'avant que l'adsorption se produise, les ions de métaux lourds près de la surface de l'adsorbant sont dans un état plus ordonné.

Nous avons distingué également que,  $\Delta G^0$  diminue avec l'augmentation de la température. Ceci peut expliquer que la spontanéité existe, à des faibles températures.  $\Delta G^0 < 0$  ceci confirme que la réaction est favorable.

En général, les sorptions de nature physique ou chimiques peuvent être classées suivant l'ampleur de la variation d'enthalpie. Elle est de nature physique car les valeurs trouvées sont inférieures à 40 kJ/mol [63 - 65].

Autre constatation, il s'agit des valeurs de  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$  qui symbolisent un signe positif contrairement aux valeurs de  $\Delta G^0$  qui sont négatives pour l'adsorption du plomb sur les trois supports testés. Les mêmes résultats ont été obtenus par Yu-Long sur une montmorillonite [66] et par Sarı sur une kaolinite [37,67], indiquant que l'adsorption se fait par un processus endothermique et avec une réaction spontanée et favorable.

### **B. Avec le Cuivre**

**Tableau IV.14 :** Paramètre de linéarisation de l'équilibre de distribution de cuivre.

<b>Ion</b>	<b>C<sub>0</sub> (ppm)</b>	<b>Equation</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Cu <sup>+2</sup>	70	Y= 2493x -10,97	0,961
	200	Y= -4138x +10,84	0,943

**Tableau IV.15 :** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du cuivre sur B-CTAB à différentes température.

Ion	C <sub>0</sub> (ppm)	ΔH (KJ.mol <sup>-1</sup> )	ΔS (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	ΔG (KJ.mol <sup>-1</sup> )		
				303K	313K	323K
Cu <sup>+2</sup>	70	-20,69	-0,09	-6,82	-7,95	-8,63
	200	34,34	0,089	7,21	5,85	5,43

- Les résultats obtenus n'étaient valables que par les concentrations initiales de cuivre de 70 et 200 ppm.
- L'analyse de ces paramètres thermodynamiques (**Tableau IV.15**) montre que le processus d'adsorption du cuivre sur B-CTAB, est réalisé d'une façon spontanée et favorable ( $\Delta G < 0$ ). Les valeurs négatives de  $\Delta H^\circ$ , montrent que les réactions sont exothermiques [68-70].
- En se basant sur ce qui précède, il apparaît que l'adsorption du cuivre par la B-CTAB est de nature physique ( $\Delta H^\circ < 40$  kJ/mol). Cette approche coïncide avec l'adsorption du Plomb avec B-CTAB.

#### IV.4. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons testé les deux bentonites pontées B-Al et B-CTAB comme adsorbant des cations métalliques en phase aqueuse : le Plomb, le Cuivre et le Chrome.

## *Adsorption des métaux lourds par la bentonite*

---

L'effet de quelques paramètres expérimentaux a été étudié en utilisant une technique d'adsorption en batch. Les résultats ont montré que la rétention des métaux est très rapide où l'équilibre est atteint au bout de 90 mins.

Les données expérimentales d'adsorption de ces métaux ( $Pb^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Cr^{+2}$ ) sont bien interprétées par différents modèles : Freundlich, Langmuir, D-R, Harkins-Jura et Temkin

Les résultats de l'étude cinétique pour la rétention des trois métaux, montrent que la rétention est rapide, elle est presque instantanée (à la première heure).

Les régressions linéaires ont montré que les cinétiques sont contrôlées par le modèle de pseudo second ordre, qui est contrôlé par Elovich et diffusion intra-particule. Cela est clairement confirmé par les valeurs des facteurs de corrélations. Les isothermes d'adsorption sont de types: S, et ils sont généralement décrits par le modèle de Freundlich.

L'étude des paramètres thermodynamiques d'adsorption des trois métaux montre que le processus de sorption est endothermique ( $\Delta H > 0$ ), donc favorisé par une augmentation de la température. Par ailleurs, le processus est spontané pour le métal adsorbé sur les deux matrices absorbantes B-Al et B-CTAB.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIES

- [1] Q. R. Wang, Y. S. Cui, X. M. Liu, Y. T. Dong, P. Christie, Soil contamination and plant uptake of heavy metals at polluted sites in China. *J. Environ. Sci. Health Part A Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* 38, 823-838, 2003.
- [2] Y. Jiang, H. Pang, B. Liao, *J. Hazard. Utilization of barley straws as biosorbents for Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> ions, Mater.* 164, 1, 2009.
- [3] S. Chakravarty, S. Pimples, H.T. Chatrvedi, S. Singh, *J. Hazard* , Removal of copper from aqueous solution using newspaper pulp as an adsorbent. *Mater.* 159, 396, 2008.
- [4] M.C.P.A. Moura, Utilização de microemulsões como agentes modificadores de superfícies para remoção de íons metálicos, Thèse de Doctorat, PPGEQ, UFRN, Natal (Brasil), 2001.
- [5] J.C. Boeglin, Lutte contre la pollution de l'eau : Inventaire des traitements. Techniques de l'ingénieur, Paris (France), 2001.
- [6] B. Sengupta, S. Mathurkumar, A. Bhakhar AND R. Sengupta, *Hydrometallurgy*, 89, (3-4), 311-318, 2007.
- [7] M. Karthik, N. Dafale, P. Pathe, T. Nandy, Biodegradability enhancement of purified terephthalic acid wastewater by coagulation–flocculation process as pretreatment, *Journal of Hazardous Materials*, 154 ( 1-3), 721-730, 2008.
- [8] O. Lafont, De l'apprentissage au Prix Nobel : le fabuleux destin d'Henri Moissan ; *Annales Pharmaceutiques Françaises*, 66 (1), 28-33, 2008.
- [9] F. Testard, L. Berthon and A. Thomas, *Comptes Rendus Chimie*, 10 (10 11), 1034-1041, 2007.
- [10] A. Thekkedath, W. M.Naceur, K. Kecili, M.D. Sbai, A. Elana, L. Auret, H. suty, C.Machinal, *Comptes Rendus Chimie*, 10 (9), 803-812, 2007.
- [11] M.S. Chiou, H.Y. LI, Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads enhanced abilities of highly swollen chitosan beads for color removal and tyrosinase immobilization, *J. Hazard*, 2002.
- [12] H. Chafai et al, Adsorption du salicylate de sodium et du Cr(VI) par le polypyrrole *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (2) 285-292, 2013.
- [13] Z. R. LIU and S. Zhou.S, "Adsorption of copper and nickel on Na-bentonite." *Process Safety and Environmental Protection* 88(1): 62-66, 2010.



- [14] K .G. Bhattacharyya., Gupta SS. (2006). Kaolinite, montmorillonite, and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu (II) from aqueous solution. *Sep Purif Technol*; 50(3): 388-397, 2006.
- [15] S .Achour , L. Youcef , élimination du cadmium par adsorption sur bentonites sodique et calcique *Larhyss Journal*,ISSN 1112-3680, 68-81, 2006.
- [16] A. Chahir et al, A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite. *Journal of Hazardous Materials*, 95, 29-46, 2002.
- [17] B. Djelloul, A.Tabet Driss, B.Djillali1, Adsorption du cuivre Cu(II) en solution par l'argile brute et activée de la région de Tiout-Naama sud-ouest algérien, *Revue science des matériaux*, 02, 23-34,2014.
- [18] S E. Ghazy, A H .Ragab, Removal of copper from water samples by sorption onto powdered limestone. *Indian J Chem Technol* 14: 507-514, 2007.
- [19] M. Sljivie,I. Smiciklas,S. Pejanovic,I.Plecas , *Applied Clay Science* 43 ,33-40, 2009.
- [20] HD .Ozsoy, H. Kumbur , Adsorption of Cu (II) ions on cotton boll. *J Hazard Mater*; B136: 911-6, 2006.
- [21] Das et al, Removal of copper from aqueous solution using alluvial soil of Indian origin: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic study *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (4) 392-408, 2013.
- [22] G. Maria da Fonseca, M. Michelle d'Oliveira, N.H. Luiza . Arakaki, Removal of cadmium, zinc, manganese and chromium cations from aqueous solution by a clay mineral, *Journal of Hazardous Materials* , 288–292, 2006.
- [23] O. Abollino, M. Aceto, M. Malandrino, C. Sarzanini, E. Mentasti, Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances, *Water Res.* 37 , 1619–1627,2003.
- [24] Y. Liang-guo , S. Xiao-quan , B. Wen , Gary OwensbAdsorption of cadmium onto Al<sub>13</sub>-pillared acid-activated montmorillonite ,*Journal of Hazardous Materials* 156 , 499–508, 2008.
- [25] N.P. Jović-Jovičić , A.D. Milutinović-Nikolić , M.J. Žunić , Z.D. Mojović , P.T. Banković , I.A. Gržetić , D.M. Jovanović , Synergic adsorption of Pb<sup>2+</sup> and reactive dye — RB<sub>5</sub> on two series of organomodified bentonites, *Journal of Contaminant Hydrology* 150 , 1–11, 2013.
- [26] L. Tie, Jianfeng , S. Shutong Huang , L. Na , Y. Mingxin ,Hydrothermal carbonization synthesis of a novel montmorillonite supported carbon nanosphere adsorbent for removal of Cr (VI) from waste water, *Applied Clay Science* ,2014.

- [27] X.S. Wang, J. Huang, H.Q. Hu, J. Wang, Y. Qin, Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni(II) from aqueous solutions by Namordenite; *Journal of Hazardous Materials* 142, 468–476, 2007.
- [28] L. Xiao-ming, W. Zheng, W. Dong-bo, Q. Yang, C. Jian-bing, X. Yue, S. Ting-ting, Guang-ming Zeng, Removal of Pb (II) from aqueous solutions by adsorption onto modified areca waste: Kinetic and thermodynamic studies, *Desalination* 258, 148–153, 2010.
- [29] J. Ming-qin, J. Xiao-ying, L. Xiao-Qiao, C. Zu-liang, Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay, *Desalination* 252, 33–39, 2010.
- [30] A. A. Paulino, A. L. Belfiore, T. L. Kubota, C.E. Muniz, C. V. Almeida, B.E. Tambourgi, Effect of magnetite on the adsorption behavior of Pb(II), Cd(II), and Cu(II) in chitosan-based hydrogels, *Desalination* 275, 187–196, 2011.
- [31] L. Zeng, S. Wang, X. Peng, J. Geng, C. Chen, Mei Li, Al-Fe PILC preparation, characterization and its potential adsorption capacity for aflatoxin B1, *Applied Clay Science* 83–84, 231–237, 2013.
- [32] H.U. Bingjie, L. Hanjin, Adsorption of hexavalent chromium onto montmorillonite modified with hydroxyaluminum and cetyltrimethylammonium bromide, *Applied Surface Science* 257, 769–775, 2010.
- [33] E.M. Kalthoria, K. Yetilmezsoy, N. Uygur, M. Zarrabia, M.A. Reham, Modeling of adsorption of toxic chromium on natural and surface modified lightweight expanded clay aggregate (LECA), *Applied Surface Science* 287, 428–442, 2013.
- [34] F. Ouadjenia-Marouf, R. Marouf, J. Schott, A. Yahiaoui, Removal of Cu(II), Cd(II) and Cr(III) ions from aqueous solution by dam silt, *Arabian Journal of Chemistry*, 6, 401–406, 2013.
- [35] F. Ayari, S. E. M. Trabelsi-Ayadi, Application des modèles de Langmuir et Freundlich aux isothermes d'adsorption des métaux lourds par l'argile purifiée. *J. Phys. IV France* 122, 229–234 EDP Sciences, Les Ulis, 2004.
- [36] G. Bereket, A. Aroguz, Z. et Özel M. Z, Removal of Pb (II), Cd (II), Cu (II), and Zn (II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite. *Colloid and Interface Science* 187, 338–343, 1997.
- [37] A.I. Ivanets, N.V. Kitikova, I.L. Shashkova, O.V. Oleksienko, I. Levchuk, M. Sillanpää, Removal of Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions using modified phosphate dolomite, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2, 981–987, 2014.

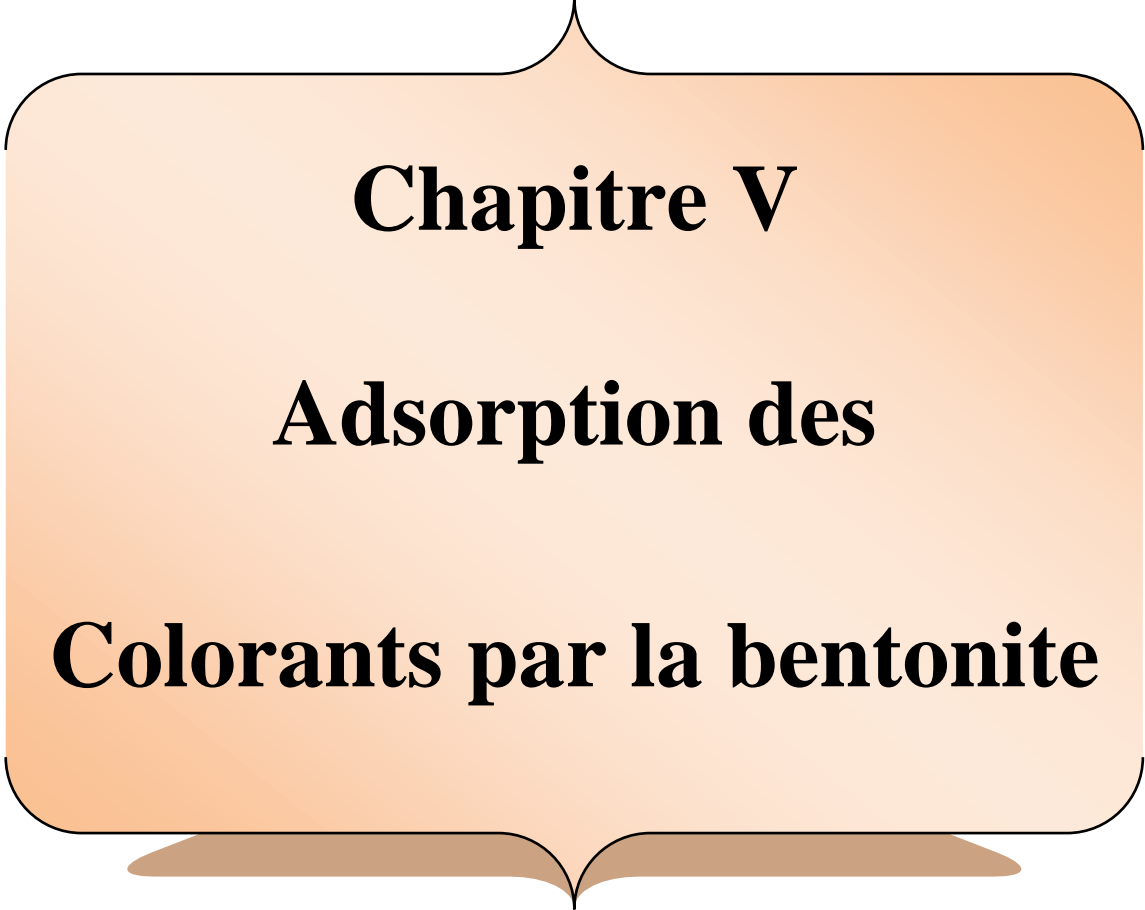
- [38] Z. Shufeng, L. Fujian, Z. Renxian , Q. Chenze , Adsorption/desorption and catalytic oxidation of VOCs on montmorillonite, and pillared clays, *Catalysis Communications* 22 , 1-5, 2012.
- [39] Y.Q. Zheng, S. Dengb, L. Niu, F.J. Xu, M.Y. Chai, Gang Yu, Functionalized cotton via surface-initiated atom transfer radical polymerization for enhanced sorption of Cu(II) and Pb(II), *Journal of Hazardous Materials* 192 , 1401– 1408, 2011.
- [40] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids., *Am.J. Chem.Soc.*, 38: 2221-2295, 1916.
- [41] Ö. Demirbas, M. Alkan, M. Dog˘an , Y. Turhan, H. Namli, P. Turan , Electrokinetic and adsorption properties of sepiolite modified by 3-aminopropyltriethoxysilane ,*Journal of Hazardous Materials* 149 , 650, 2007.
- [42] M. Dođan, Y. Turhan, M. Alkan, H. Namli, P. Turan, Ö. Demirbař , Functionalized sepiolite for heavy metal ions adsorption, *Desalination* 230 , 248–268, 2008.
- [43] J. Ming-qin , J. Xiao-ying , L. Xiao-Qiao , C. Zu-liang , Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay , *Desalination* 252 , 33–39,2010.
- [44] I. Ghorbel-Abid, K. Galai, M. Trabelsi-Ayadi , Retention of chromium (III) and cadmium (II) from aqueous solution by illitic clay as a low-cost adsorbent, *Desalination* 256 , 190–195, 2010.
- [45] W. Pingxiao ,Q. Zhang ,D. Yaping , Z. Nengwu , Z. Dang , L. Ping , W. Jinhua ,W. Xiangde , Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Cr(III) ions from aqueous solutions on humic acid modified Ca-montmorillonite , *Geoderma* 164 , 215–219, 2011.
- [46] Y. Guang-Xi , H. Jiang, Amino modification of biochar for enhanced adsorption of copper ions from synthetic wastewater, *water r e search* 4 8 , 3 9 6 - 4 0 5,2014.
- [47] C. Kim, Y. Lee, S.K. Ong , Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils, *Chemosphere* 51, 845-853, 2003.
- [48] W.D. Harkins, E.J.Jura, The decrease of free surface energy as a basis for the development of equations for adsorption isotherms; and The Existence of Two Condensed Phases in Films on Solids. *J. Chem. Phys*, 12: 112-113, 1944.
- [49] M.J. Temkin, V.Pyzhev, Recent modifications to langmuir isotherms., *Acta physiochim USSR.*, 12: 217-225, 1940.
- [50] M.M. Dubinin, L.V. Radushkevich, The equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Dokl .Akad. Nauk Sssr*, 55: 327-329, 1947.
- [51] S. Lagergren, B.K. Svenska, Zur theorie der sogenannten adsorption geloester stoffe, *Veternskapsakad Handlingar* 24 (4), 1-39, 1998.

- [52] Y.S Ho, G. McKay, Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chem. Eng. J.* 70 , 115-124, 1996.
- [53] K.J. Laidler, J.M. Meiser, *Physical Chemistry*, Houghton Mifflin, New York, 852 1999.
- [54] I. Bamidele, O. Owolabia , Emmanuel I. Unuabonahb , Kinetic and thermodynamics of the removal of  $Zn^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  from aqueous solution by sulphate and phosphate-modified Bentonite clay, *Journal of Hazardous Materials* 184 , 731–738,2010.
- [56] Y. Al-Degs, M.A.M. Khraisheh , S.J.I. Allen, M.N. Ahmad, G.M. Walker« Competitive adsorption of reactive dyes from solution: Equilibrium isotherm studies in single and multisolute systems ». *Chemical Engineering Journal* 128 , 163-167,2007.
- [57] H. Bingjie, L. Hanjin , Adsorption of hexavalent chromium onto montmorillonite modified with hydroxyaluminum and cetyltrimethylammonium bromide, *Applied Surface Science* 257 , 769–775,2010.
- [58] C. TIEN, *Adsorption calculations and modelling*, Butterworth – Heinemann Series in Chemical Engineering, Newton, MA, USA, 1994.
- [59] U.K. Saha, S. Taniguchi, K. Sakurai, *Soil Sci.Soc.AmJ.*65, 694, 2001.
- [60] C. Huan-Ping, C. Shu-Hao , Adsorption characteristics of both cationic and oxyanionic metal ions on hexadecyltrimethylammonium bromide-modified NaY zeolite, *Chemical Engineering Journal* 193–194 , 283–289, 2012.
- [61] Z. Weihua , H. Runping , C. Zongzhang , J. Zhang , J. Shi , Kinetic study of adsorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions using manganese oxide coated zeolite in batch mode, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 279, 238–246, 2006.
- [62] W. Shen, C. Shiyan , S. Shuaike, L. Xin , Z. Xiang , H. Weili , Huaping Wang Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto diethylenetriamine-bacterial cellulose, *Carbohydrate Polymers* 75 , 110–114,2009.
- [63] L. Xiang , L. Duu-Jong , Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewaters , *Bioresource Technology* , 2014.
- [64] K. Rout, A. Dash, M. Mohapatra, S. Anand, Manganese doped goethite: Structural, optical and adsorption properties, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 , 434–443,2014.
- [65] H. Zheng, Y. Wang, Y. Zheng, S. Liang, M. Long, *Chem. Eng.J.*143, 117,2008.
- [66] P.N. Pathak , G.R. Choppin , *J. Radioanal. Nucl. Chem.*270, 299,2006.
- [67] J.C. Echeverría, M.T. Morera, C. Mazkiarán and J.J. Garrido, Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. *Environ. Pollut. Environ Pollut.* 101 (2), 275-84, 1998.

[68] T.F. Lin, J.K. Wu, Adsorption of Arsenite and Arsenate within activated alumina, 2001.

[69] H.T. Shu, D. Li, A.A. Scala and M.Y. Yi, Adsorption of small organic pollutants from aqueous streams by aluminosilicate-based microporous materials, *Separ. Purif. Technol.* 11, 27-36. grains: equilibrium and kinetics. *Wat. Res.* 35, 2049-2057, 1997.

[70] F.M. Sawalha, J. R. Peralta-Videa, J. Romero-Gonzalez, M. DuarteGardea, J. L. Gardea-Torresdey , Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*), *J. Chem. Thermodynamics*, 39, 488–492, 2007.



**Chapitre V**

**Adsorption des**

**Colorants par la bentonite**



## **CHAPITRE V**

### **ADSORPTION DES COLORANTS PAR LA BENTONITE**

#### **V.1 INTRODUCTION**

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toute notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Ces colorants peuvent contenir des groupements fonctionnels, naturels ou bien provenant de réactions chimiques ou de synthèse. Ces derniers présentent de nombreuses applications dans différents domaines comme par exemples la teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres, les colorations des denrées alimentaires, les colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques [1].

Actuellement la préoccupation première, est celle des rejets aqueux de colorants textiles qui sont des sources dramatiques de pollution, de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [2].

La réduction voire l'élimination de ces colorants est donc nécessaire étant donné la toxicité avérée de certains d'entre eux. Des méthodes de traitements opérationnels à l'échelle de laboratoire et industriels existent déjà, elles incluent des procédés physico-chimiques (adsorption, filtration membranaire, méthodes de séparations solide-liquide : précipitation, coagulation, floculation et décantation) chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par : oxygène, ozone,...) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie) [3,4]

Beaucoup de matériaux ont été essayés pour l'élimination de colorants; ils comprennent les algues [5], déchets industriels : boue rouge [6], les sous-produits agricoles [7], des déchets de fruits de mer : la chitine [8] etc. L'objectif de la présente étude est de valoriser des bentonites pontées (B-AI et B-BTAB) dans l'élimination de deux colorants : l'un anionique (jaune bemacid E-4G) et l'autre réactif (jaune procion MX-4R).



## ADSORPTION DES COLORANTS PAR LA BENTONITE

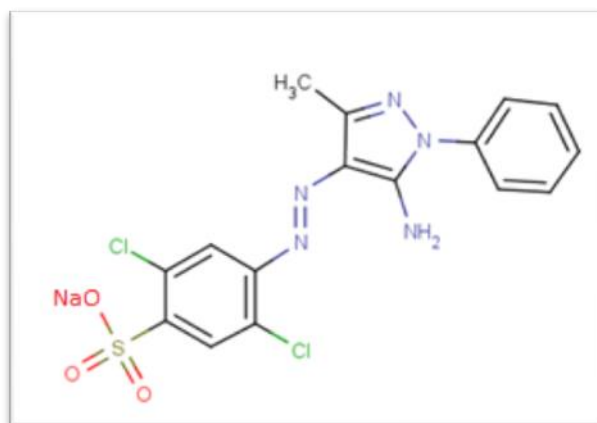
Ces colorants utilisés sous forme de sel (poudre très fine) appartenant à la catégorie des colorants solubles dans l'eau, ils nous ont été fournis par la société de production de soie artificielle (SOITEX) de Tlemcen. Ces colorants sont destinés à la teinture des textiles et surtout pour les fibres polyamides. Ces colorants sont produits et commercialisés par des firmes étrangères et portent des dénominations commerciales codées.

Cependant, le but de ce chapitre est d'examiner la possibilité d'utiliser les bentonites modifiées (B-AI et B-CTAB) pour récupérer ces deux colorants en solution aqueuse.

### V.2 PROPRIETES DES COLORANTS

#### V.2.1 Jaune bemacid E-4G

Le premier colorant industriel testé est le jaune bemacid E-4G, dont ses propriétés sont résumées dans le tableau suivant:



**Figure V.1** : structure chimique du jaune bemacid E-4G

**Tableau V.1** : Caractéristiques du jaune bemacid E-4G

Propriété	
Famille	Acide
Formule brute	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S
Formule chimique	2,5-dichloro-4-[(2Z)-2-(5-imino-3-méthyl-1-phenylpyrazol-4-ylidène) hydrazinyl]benzenesulfonic acid
Appellation chimique	C.I. Acid Yellow 49
Masse molaire	426,2771g/mol
$\lambda_{\max}$	400 nm
Densité	1,62 g/cm <sup>3</sup>
Tension Superficial	65,8 dyne/cm
Molar Refractivity	103,29 cm <sup>3</sup>
Molar Volume	261,5 cm <sup>3</sup>
Product Categories	Organics
Synonymes	Yellow NFG;AcidYellow49; C.I.AcidYellow49;KayanolYellow NFG; SupracenYellow GR;AminylYellow E-3GL; NylosanYellow E-4G;AcidFastYellow NFG; EveracidYellow 4NGL;KenamideYellow KFGL

### V.2.2 Jaune procion MX-4R

Le second colorant testé dans cette thèse est le Réactif Jaune procion MX-4R, ces principales caractéristiques sont les suivantes :

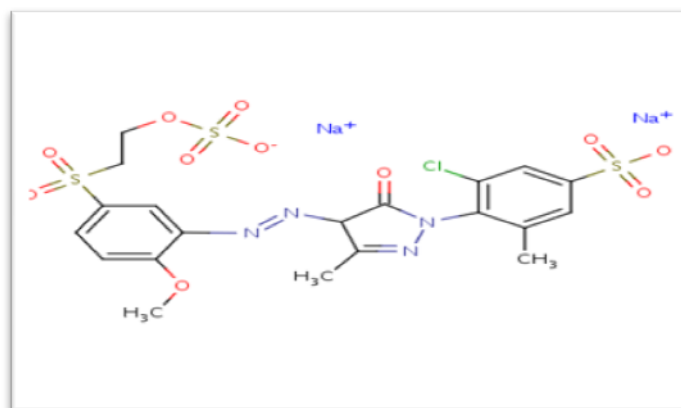


Figure V.2 : structure chimique du JPMX-4R.

Tableau V.2 : caractéristique du jaune procion MX-4R

Propriété	
<b>Famille</b>	Réactif
<b>Formule bute</b>	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>11</sub> S <sub>3</sub>
<b>Formule chimique</b>	disodium 3-chloro-4- {4-[(2-methoxy-5- {[2- (sulfonatooxy) ethyl] sulfonyl} phenyl diazenyl]-3-méthyle-5-oxo-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-yl} -5-methylbenzenesulfonate
<b>Appellation chimique</b>	C.I. Reactive Yellow 14ouprocion yellow MX-4R
<b>Masse molaire</b>	669,013g/mol
$\lambda_{\max}$	425 nm

#### IV.2.3 Préparation des solutions

Pour réaliser les différents expériences d'adsorption, on a préparé des solutions mères en colorants d'un volume de 1 L à une concentration  $C_0 = 1000$  mg/L. Pour cela, on a fait dissoudre 1g de colorant dans 1 L d'eau distillée. Les concentrations dérivés sont obtenues par dilutions de la solution mère.

### V.3 ADSORPTION DU JAUNE BEMACID E-4G ET JAUNE PROCION MX-4R PAR LA BENTONITE PONTEE B-CTAB

#### V.3.1 Procédure expérimentale

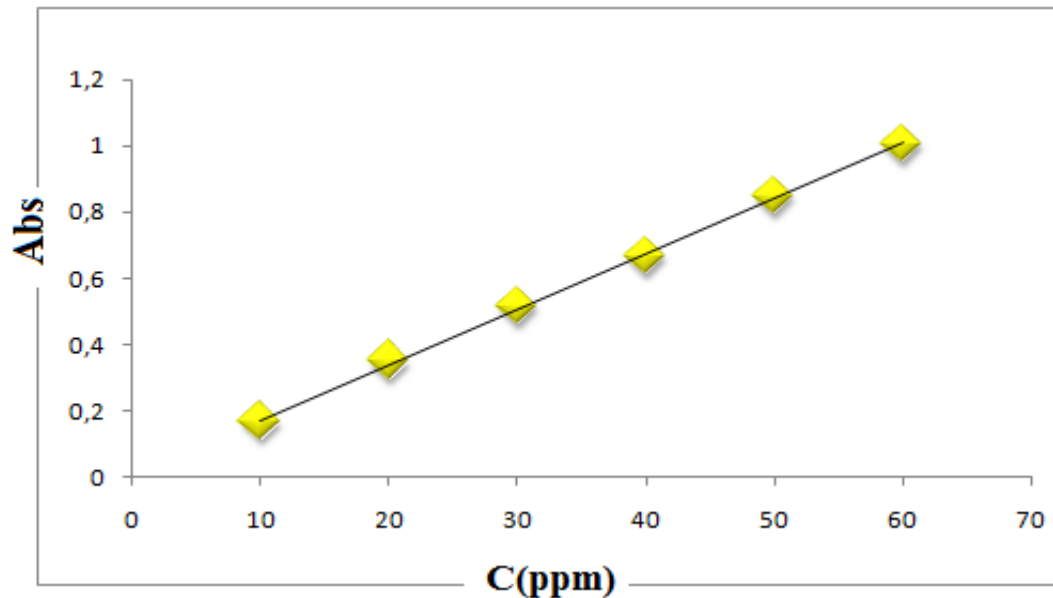
Pour chaque expérience d'adsorption, 0,1 g du solide est mélangé avec 20 ml de solution de jaune bemacid E-4G ou jaune procion MX-4R, à la concentration désirée. Par la suite, le mélange est filtré, en premier lieu, et centrifugé dans une seconde étape. Quelques millilitres de la solution surnageant sont prélevés pour analyse par spectrophotométrie UV-Visible de type **VIS-7220G**. La quantité adsorbée est déterminée par différence entre les concentrations initiale et finale, elle est donnée par la relation suivante :

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

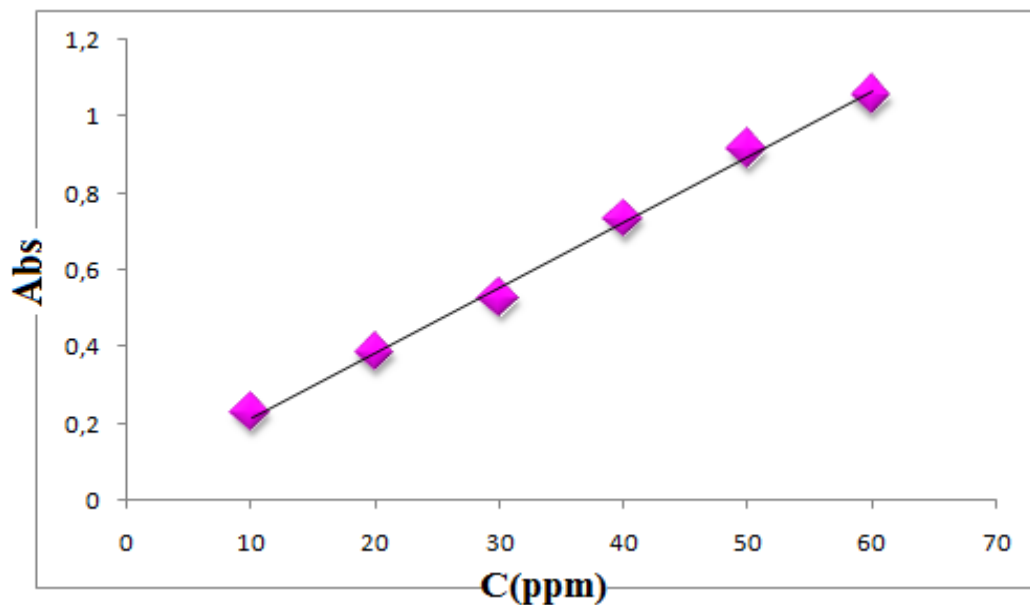
D'où  $Q_e$  est la quantité adsorbée (mg/g) ;  $C_0$  est la concentration initiale (mg/L) ;  $C_e$  est la concentration à l'équilibre (mg/L),  $V$  est le volume de la solution (L) ;  $m$  est masse du solide (g).

#### V.3.2 Courbe d'étalonnage

Pour évaluer la concentration restante de colorant ; on doit établir la courbe d'étalonnage de domaine des concentrations étudiés en colorant varie entre 10 et 60 mg/L. La fonction absorbance = f (Concentration) est présentée sur la figure V.3 et V. 4. L'évolution de la densité optique est linéaire jusqu'à 60 ppm, l'allure de la courbe d'étalonnage est une droite croissante.



**Figure V.3 :** Courbe d'étalonnage du spectrophotomètre avec le JBE-4G.



**Figure V.4 :** Courbe d'étalonnage du spectrophotomètre avec le JPMX-4R.

Nous exprimons donc la fonction,  $Abs = f(C)$  par l'équation :

■ Abs = 0,007C+0,193 — R<sup>2</sup> (0,998) → E-4G

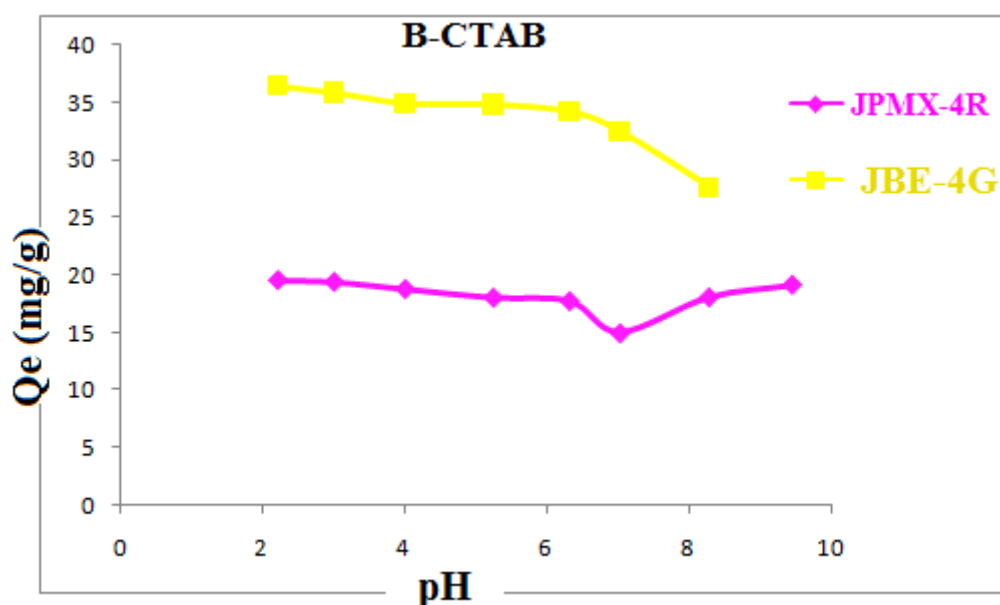
■ Abs = 0,017C+0,048 — R<sup>2</sup> (0,997) → Mx-4R

### V.3.3 Influence du pH

Le pH joue un rôle important sur l'adsorption des colorants. Nous effectuons la même procédure citée auparavant, en ajustant le pH initial des solutions des colorants en utilisant les solutions de NaOH (1 N) et HCl (1 N), pour les différentes valeurs de pH étudiées [2- 10].

L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption des deux colorants E-4G et MX-4R sur la B-CTAB a été menée en utilisant des solutions des colorants (50 ppm) mise en contact avec l'adsorbant.

Les résultats obtenus sont montrés sur la figure V.5.



**Figure V.5.** Influence de pH sur l'adsorption du JBE-4G et JPMX-4R par la

B-CTAB ( $C_0 = 50 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$ ,  $m = 0,1\text{g}$ ,  $V = 20 \text{ ml}$ ,  $t = 3\text{h}$ )

Le pH joue un rôle important sur l'adsorption des deux colorants anionique et réactif étudiés comme le montre la figure V.5. Nous constatons d'après cette courbe que la capacité d'adsorption pour les deux colorants est au maximum à pH = 2-3.

Ceci s'expliquerait par le fait qu'à l'état acide, la charge positive domine la surface de l'adsorbant. Ainsi, une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et les charges négatives du colorant [9,10].

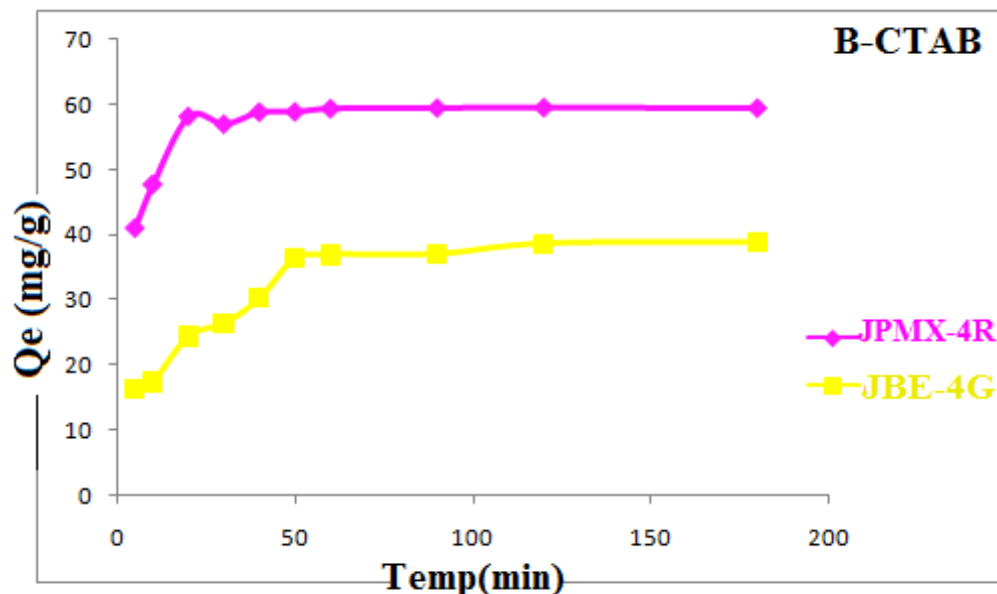
Dans le cas Mx-4R à pH basique malgré la présence des ions OH<sup>-</sup>, nous constatons que la capacité est supérieure par rapport au pH neutre (6, 7), donc nous pouvons dire qu'il existe toujours une attraction entre les colorants et l'adsorbant ; il n'y aurait qu'une faible compétition entre les ions OH<sup>-</sup> et les anions des colorants à pH basique.

### V.3.4 Influence du temps de contact

L'adsorption de E-4G et MX-4R sur la B-CTAB est conduite à différents temps de contact (0 à 180 min) et concentrations initiale en colorants égale à 50 ppm. La dose en matériau étant de 5 g/l, a pH fixé 2-3.

Les résultats sont présentés en figure V.6. Ils illustrent que la rétention des deux colorants par adsorption sur B-CTAB, augmente avec l'augmentation du temps de contact. Cette adsorption est rapide et se réalise dans les 20 à 40 premières minutes, au-delà de ce temps, l'adsorption des colorants est constante à sa valeur maximale.

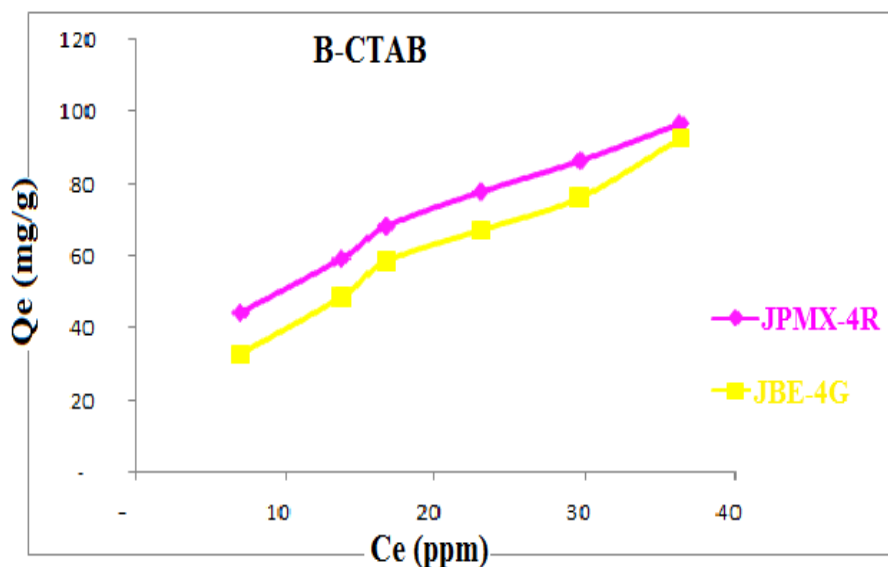
On peut en déduire que le temps de contact ou temps d'équilibre est atteint au bout de 40 min. Pour tous les autres expériences d'adsorption à fin d'assurer du bon choix du temps de contact on a opté alors pour 3h min d'agitation.



**Figure V.6.** Influence du temps d'agitation d'adsorption du JBE-4G et JPMX-4R sur la B-CTAB ( $C_{0E-4G} = 50$  mg/L,  $C_{0MX-4R} = 100$  mg/L  $T=23^{\circ}C$ ,  $m= 0,1g$ ,  $pH= 2-3$ ,  $V=20$  ml)

### V.3.5 Les isothermes d'adsorption

Nous avons établi l'isotherme d'adsorption pour le JBE-4G et JPMX-4R sur la B-CTAB illustrée sur la Figure V.7. Les résultats montrent pour les colorants que l'isotherme est de type S. En coordonnées quantité adsorption par gramme d'adsorbat (mg/g) en fonction de la quantité du jaune bemacid JBE-4G et jaune procion MX-4R dans la solution à l'équilibre (mg/l).



**Figure. V.7.** Isotherme d'adsorption du JBE-4G et JPMX-4R sur la B-CTAB

( $C_0 = 200-500 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$ ,  $m = 0,1\text{g}$ ,  $\text{pH} = 2-3$ ,  $V = 20 \text{ ml}$ ,  $t = 3\text{h}$ )

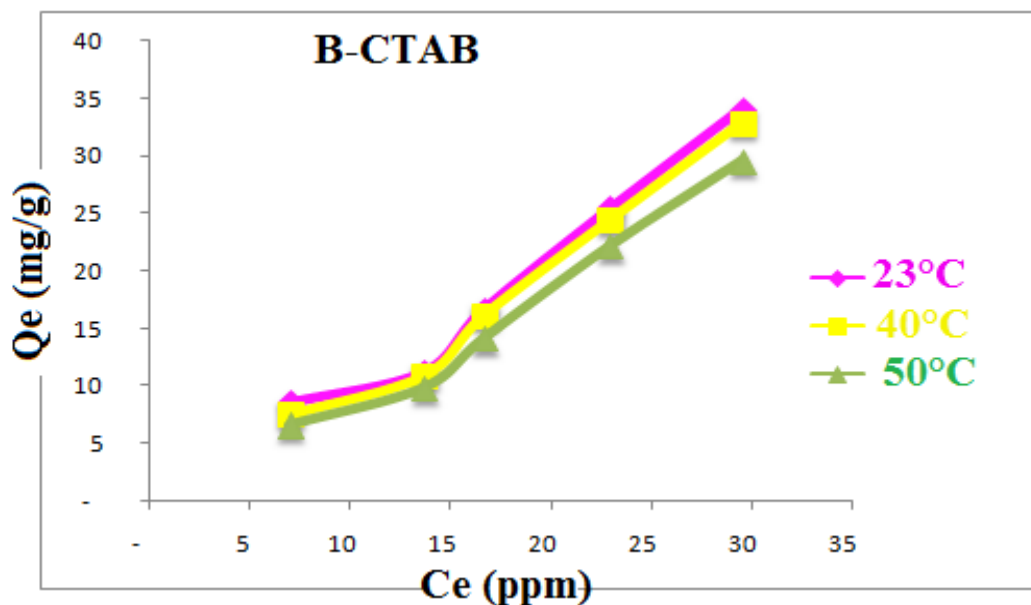
On remarque, d'après cette figure, que la quantité adsorbée des deux colorants augmente au fur et à mesure que la concentration à l'équilibre augmente. La quantité adsorbée maximale est enregistrée pour les deux colorants avec B-CTAB, est de l'ordre de 92,75 et 93,91 mg/g, respectivement. On constate également que l'allure des courbes est de type S selon la classification de Giles et al [11], ce type d'isothermes résulte de l'adsorption coopérative, les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules. Elles ont donc tendance à être adsorbées en rangées ou en groupes [12].

### V.3.6 Influence de la température sur la capacité d'adsorption

Pour étudier l'effet de la température sur la fixation des colorants sur la B-CTAB, les expériences ont eu lieu dans des enceintes thermostatées à 23, 40 et 50°C, sous les conditions opératoires suivantes :

- Concentration initiale du E-4G et MX-4R 200-500 mg/l.
- pH = 2-3
- Volume de solution = 20 ml.
- Le temps d'agitation 3h.

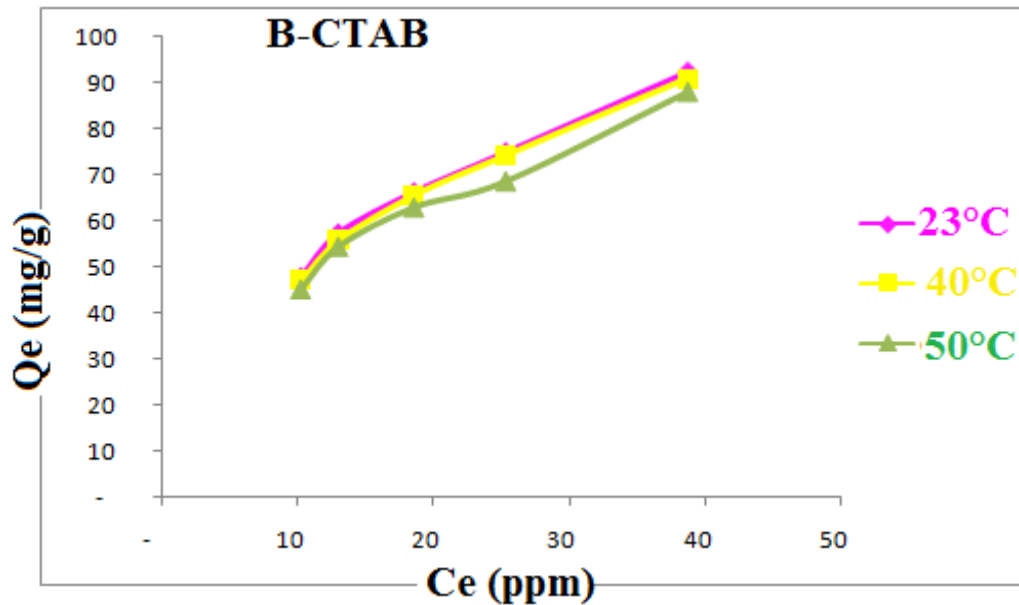
Les figures V.7 et V.8 suivantes, représentent l'effet de la température sur la capacité d'adsorption du E-4G et MX-4R par la B-CTAB.



**Figure V.8:** Isothermes d'adsorption du E-4G sur la B-CTAB

( $C_0 = 200-500 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $m = 0,1 \text{ g}$ ,  $\text{pH} = 2-3$ ,  $V = 20 \text{ ml}$ ,  $t = 3\text{h}$ )





**Figure V.9:** Isotherme d'adsorption du MX-4R sur la B-CTAB

( $C_0 = 200-500 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $m = 0,1\text{g}$ ,  $\text{pH} = 2-3$ ,  $V = 20 \text{ ml}$ ,  $t = 3\text{h}$ )

- En effet, ces études réalisées ont montré qu'une augmentation de la température peut entraîner soit une augmentation soit une diminution de la quantité adsorbée.
- Lorsque l'adsorption est exothermique, la quantité adsorbée diminue quand la température augmente. Au contraire, quand la quantité adsorbée augmente avec la température, l'adsorption est endothermique.
- L'influence de la température sur l'évolution des capacités de fixation du JBE-4G et JPMX-4R à l'équilibre, dans les conditions expérimentales utilisées apparaît clairement sur la figure V.8, V.9. Ainsi, pour une concentration initiale des deux colorants JBE-4G et JPMX-4R de  $200 \text{ mg/l}$ , les capacités d'adsorption obtenues à des températures de  $23$ ,  $40$ , et  $50^\circ\text{C}$  sont respectivement  $92,26 \text{ mg/g}$ ,  $90,89 \text{ mg/g}$  et  $87,89 \text{ mg/g}$  par B-CTAB.
- L'augmentation de la température semble ne pas influencer sur la quantité adsorbée des colorants.

- Le travail réalisé par Hamsas [13] concernant l'adsorption des deux colorants bleu Palanil et jaune Terazil sur grignons d'olives, a observé que l'augmentation de température entre 15 à 20°C induit une augmentation de la capacité d'adsorption, puis une diminution de la capacité d'adsorption au delà de 20°C.
- Une autre étude [14] montre que l'adsorption de mercaptobenzothiazole (MBT) sur grignons d'olives est proportionnelle à l'élévation de la température comprise entre 5 et 35°C.
- Par ailleurs, avec des adsorbants argileux, la capacité de rétention passe par un maximum correspondant à 20 °C pour le kaolin et à 35°C pour la bentonite, avant de régresser légèrement à des températures supérieures à 20 et 35 °C respectivement [15].
- Une étude réalisée par Baghriche et collaborateurs [16] montre l'influence de la température sur l'adsorption d'un colorant vert de méthyle sur le charbon actif à 30 minutes d'agitation, ils ont remarqué que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température puisque elle passe de 13 mg/g à T=20 °C à 23 mg/g à 65°C.

### V.3.7 Description des isothermes

Pour décrire l'adsorption des colorants étudiés : E-4G et MX-4R, différents modèles sont étudiés à savoir les modèles de Langmuir, de Freundlich et le modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R). L'ensemble des leurs équations ainsi que leurs linéarisations sont dictées dans le chapitre I.

La validité d'un modèle théorique vis-à-vis des résultats expérimentaux est basée principalement sur le coefficient de corrélation  $R^2$ .

#### V.3.7.1 Modèles de Langmuir et Freundlich

L'équation de Langmuir s'écrit :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{V.2})$$

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{V.3})$$

## **ADSORPTION DES COLORANTS PAR LA BENTONITE**

- Si l'équation de Langmuir est vérifiée, on doit obtenir, en coordonnées  $C_e/Q_e = f(C_e)$ , des droites.
- La linéarisation du modèle de Freundlich nécessite le tracé de la courbe :  $\ln Q_e = f(\ln C_e)$ . Les paramètres sont représentés dans le tableau V.3.

**Tableau V.3 :** Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir et de Freundlich.

Echantillon	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	$Q_{max}$	$K_L$	$R^2$	$K_F$	$1/n$	$R^2$
<b>JBE-4G</b>	Ins	Ins	<b>Ins</b>	3,177	0,920	<b>0,955</b>
<b>JPMX-4R</b>	113,63	0,137	<b>0,994</b>	28,73	0,346	<b>0,984</b>

- La meilleure corrélation est obtenue avec le modèle de Langmuir avec un coefficient de corrélation de 0,997 avec MX-4R par la B-CTAB, la capacité maximale d'adsorption est de 113,63 mg/g. Mais malheureusement, nous avons obtenu des résultats qui ne sont pas en accord, avec le modèle du Langmuir par le E-4G. Les colorants E-4G, obtenus ont des pentes négatives, ces résultats sont insignifiants en termes d'adsorption.
- L'équation de Freundlich permet d'avoir une représentation satisfaisante des isothermes d'adsorption pour les deux colorants E-4G et MX-4R avec la B-CTAB. Le coefficient de corrélation maximal est égal à 0,955 et 0,984. On constate que le modèle de Freundlich décrit mieux nos résultats.
- La représentativité de ce modèle pour ces deux colorants pourrait s'expliquer par le fait que la surface de solide soit hétérogène, donc il y a une adsorption multicouche avec interactions entre les molécules adsorbées.
- Des résultats similaires ont été reportés dans l'étude d'adsorption de orange G (colorant anionique par les cendres de bagasse [17], acide bleu foncé 2G par bentonite –polymère [18], acide noir 1 et acide bleu 193 pour [19], Bleu Remazol brillant par la montmorillonite modifiée [20].

### V.3.7.2 Modèle de Dubinin–Radushkevich D–R, Modèle Harkins-Jura et Modèle Temkin

On a calculé les paramètres de linéarisation des trois modèles en appliquant leurs équations dans le chapitre I, Les paramètres de ces modèles sont présentés dans le tableau V .4.

**Tableau V.4 :** Paramètres ajustés estimés par les trois modèles Harkins-Jura, Temkin et D-R

Modèle Harkins-Jura				Modèle Temkin			Modèle Dubinin-Radushkevich D-R			
Adsorbant	A	B	R <sup>2</sup>	K <sub>0</sub> (L.mg <sup>-1</sup> )	ΔQ (KJ mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Q <sub>max</sub> (mg/g)	B	E (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
JBE-4G	62,5	3,06	<b>0,798</b>	0,125	0,072	<b>0,988</b>	98,4	191,9	1,219	<b>0,985</b>
JPMX-4R	Ins	Ins	<b>Ins</b>	1,616	1,32	<b>0,987</b>	48,86	185,2	0,052	<b>0,942</b>

- Les résultats représentés dans le tableau ci-dessous révèlent que le coefficient de corrélation est 0,985 et 0,942 pour E-4G et MX-4R avec la B-CTAB respectivement. Ce qui signifie que le modèle de D-R décrit bien nos données expérimentales.
- L'équation de Temkin permet d'avoir une représentation satisfaisante pour les deux colorants , le coefficient de corrélation est égale à 0,988 et 0,987 respectivement .On constate que le modèle de Temkin qui décrivait mieux nos résultats pour le colorant JBE-4G et MX-4R.
- La variation de l'énergie d'adsorption ΔQ découlant de la linéarisation du modèle de Temkin est toujours positive et avec tous l'adsorbant utilisés. D'où l'endothermicité de l'adsorption du JBE-4G et MX-4R par la B-CTAB, ce qui confirme le résultat obtenus lors de l'étude de l'effet de la température.
- L'énergie moyenne d'adsorption est inférieure à 8 KJ.mol<sup>-1</sup>, ce qui indique que la physisorption est majoritaire et la plus dominante pour l'adsorption du JBE-4G et MX-4R par la B-CTAB

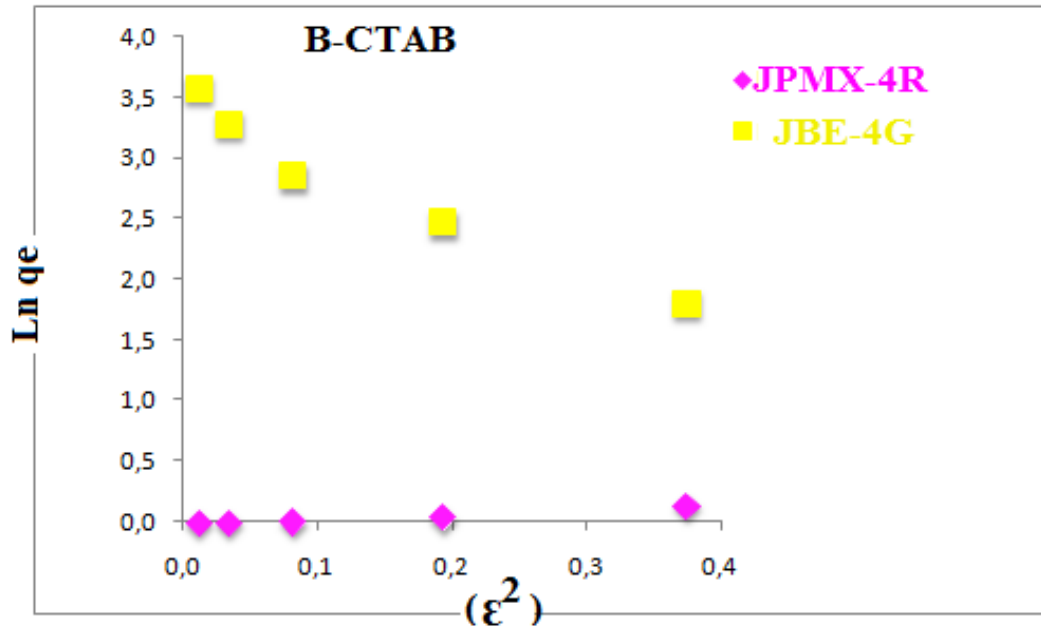


Figure V.10 : Isotherme d'adsorption de modèle Dubinin-Radushkevich (D-R) pour JBE-4G et JPMX-4R par la B-CTAB.

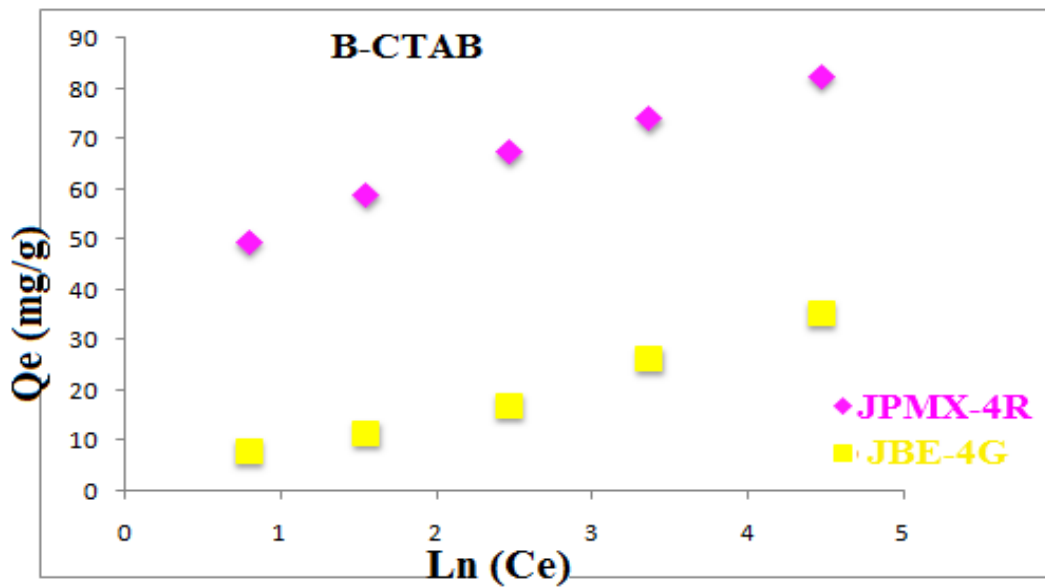


Figure V.11 : Isotherme d'adsorption de modèle Temkin pour JBE-4G et JPMX-4R par la B-CTAB

### V.3.8 Etude cinétique

Plusieurs modèles cinétiques peuvent être utilisés afin d'exprimer les constantes de vitesse de l'adsorption des solutés sur les solides. Les résultats ont été analysés en utilisant les modèles du pseudo-premier, pseudo- second ordre, Elovich et modèle de diffusion.

#### ➤ *Mode opératoire*

- On prépare une série de solution des deux colorants E-4G et MX-4R à concentration 200 ppm ;
- On y ajoute les mêmes quantités (0,1g) de B-CTAB.
- On varie le temps de contact de 5, 10, 20, 30, 40,50, 60, 90,120 et 180 min.
- Les paramètres maintenus constants sont :
  - pH = 2-3
  - Volume de solution = 20 ml.
  - La température T = 22 ±2 °C.
- Après prélèvement du surnageant et centrifugation, nous avons procédé à la lecture des absorbances par le colorimètre à la longueur d'onde  $\lambda_{\max} = 400$  nm et  $\lambda_{\max} = 425$  nm respectivement des deux colorants E-4G et MX-4R.

#### a. **Modèle du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)**

L'équation de la vitesse du pseudo-premier ordre s'écrit :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{V.4})$$

Le tracé de la droite  $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ , nous permet de calculer la constante de vitesse, qui est tout simplement la pente de la droite.

L'examen de la fiabilité du modèle proposé se fait par le calcul de facteur de corrélation de l'équation (V.4). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (V.5).

**Tableau V.5 :** Constantes de linéarisation de la cinétique d'adsorption du E-4G et MX-4R par B-CTAB au 1<sup>er</sup> ordre.

B-CTAB	Equation	Qe (mg/g)	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
E-4G	Y= -0,034 x + 3,575	37,70	0,043	0,970
MX-4R	Y= -0,019 x + 1,101	3,010	0,019	0,350

## **ADSORPTION DES COLORANTS PAR LA BENTONITE**

Les résultats présentés dans le tableau (V.5) nous permettent de dire que le coefficient de corrélation de la cinétique du pseudo premier ordre est supérieur à 0,970 pour le colorant JBE-4G, avec une bonne quantité adsorbée à 37,70 mg/g, par contre avec MX-4R le coefficient de corrélation est très faible (0,350).

### **b. Modèle du pseudo seconde ordre**

La réaction du pseudo deuxième ordre est exprimée par l'équation suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (\text{V.5})$$

Le tracé de la droite  $\frac{t}{Q_t} = f(t)$  nous permet de calculer la constante de vitesse  $K_2$ .

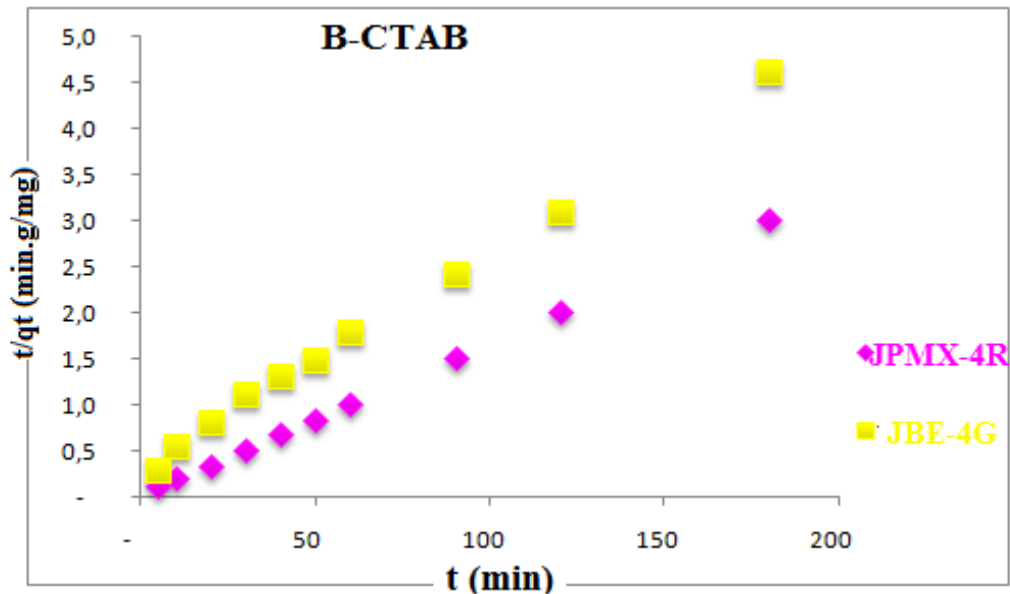
Les résultats de calcul des constantes cinétique pour tous les adsorbants en utilisant l'équation (V.5) donné par la figure V.12, sont rassemblés dans le tableau (V.6)

**Tableau V.6 :** Constantes des modèles cinétiques d'adsorption du colorant 2<sup>ème</sup> ordre

<b>B-CTAB</b>	<b>Equation</b>	<b>Qe (mg/g)</b>	<b>K<sub>1</sub> (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>E-4G</b>	Y= -0,023 x + 0,286	42,016	0,002	0,996
<b>MX-4R</b>	Y= -0,016 x + 0,024	60,24	0,011	0,999

- Les résultats présentés dans le tableau V.6 nous permettent de dire que le coefficient de corrélation de la cinétique du pseudo seconde ordre est très élevé (0,996 – 0,999), ils s'approchent de l'unité. Cependant la cinétique d'adsorption du E-4G et MX-4R par la bentonite pontée B-CTAB, obéit à la loi de vitesse de réaction du pseudo second ordre.
- De même, et d'après les valeurs de  $q_e$  citées dans le Tableau V.6, nous remarquons que les valeurs calculées par le modèle ( $q_e = 42,016 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $q_e = 60,24 \text{ mg g}^{-1}$ ) est très proche de celles déterminées expérimentalement ( $q_e = 39,93 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $q_e = 59,59 \text{ mg.g}^{-1}$ ) pour les deux colorants JBE-4G et JPMX-4R respectivement.
- Plusieurs études [21,22], qui ont trouvé que les cinétiques d'adsorption des colorants sur les supports argileux obéissent au pseudo-seconde ordre.

- Des mêmes résultats ont été obtenus pour l'adsorption du vert de malachite sur les grains de café [23], bleu 25 sur un charbon modifiée [24], rouge méthyle sur la vase [25].



**Figure V.12 :** Cinétique du pseudo second ordre d'adsorption du JBE-4G et JPMX-4R par la bentonite modifiée (B-CTAB)

### c. Modèle d'Elovich

Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{V.6})$$

Où :

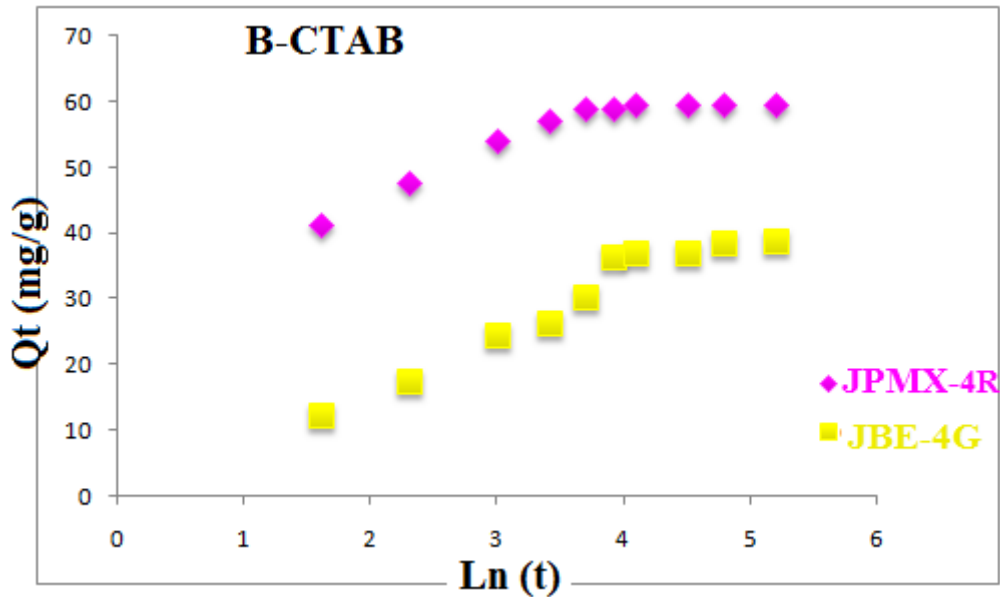
$\alpha$  : Le taux d'adsorption initiale en (mg/g min)

$\beta$  : Constante relié à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg).

Si la relation d'Elovich est vérifiée, nous devons obtenir une droite de pente ( $1/\beta$ ) et d'ordonnée à l'origine égale à ( $1/\beta \ln(\alpha\beta)$ ).

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption, modélisés par l'équation d'Elovich sont présentés sur la figure V.13





**Figure V.13 :** Cinétique d’adsorption par le modèle d’Elovich du JBE-4G et JPMX-4R par B-CTAB.

Les constantes d’Elovich sont présentées dans le tableau V.7 ci-dessous :

**Tableau V.7 :** Valeurs des coefficients du Modèle d’Elovich

Echantillon	Modèle d’Elovich		
	$\alpha$ (mg. g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$\beta$ (g. mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
<b>B-CTAB (JBE-4G)</b>	0,75	0,12	0,937
<b>B-CTAB (JPMX-4R)</b>	2,22	0,20	0,740

- Les coefficients de corrélation obtenus, sont un peu petits que ceux obtenus à l'aide des relations de Freundlich et de Langmuir à 93% pour l’adsorption du JBE-4G, et 74% pour la l’adsorption JPMX-4R. Ceci signifie que l'hypothèse du recouvrement des sites d’adsorption selon le modèle n’est pas vérifiée.

#### d. Modèle de la diffusion moléculaire

##### ❖ Modèle de la diffusion intra-particulaire

Afin d'étudier la diffusivité du E-4G et MX-4R entre les particules de B-CTAB, nous avons appliqué le modèle de Weber et Morris, représenté par l'équation suivante [26] :

$$q_t = K_{int} t^{0,5} + X_i \quad (V.7)$$

Où :

$K_{int}$  : La constante de la diffusion intra particule de Weber en ( $\text{mg/g min}^{1/2}$ )

$q_t$  : Quantité adsorbée au temps  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$X_i$  : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite

$t$  : temps (min)

- En traçant  $q_t$  en fonction de  $t^{0,5}$ , suggère l'applicabilité du modèle de diffusion intra particulaire, gouvernant la cinétique d'adsorption.
- Les courbes ci-dessous, présentent l'apparition de deux étapes d'adsorption du JBE-4G et JPMX-4R sur le B-CTAB.

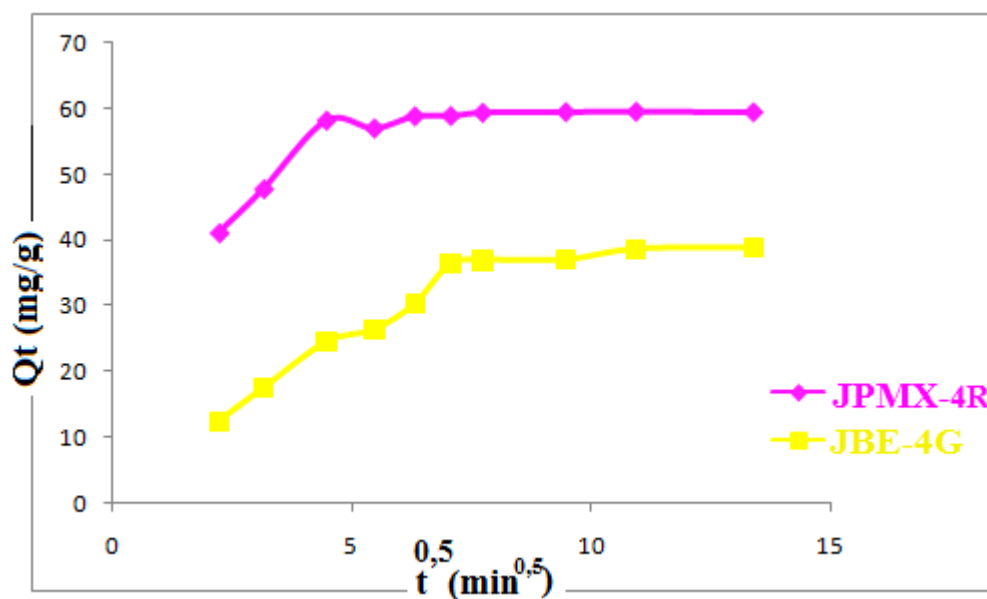
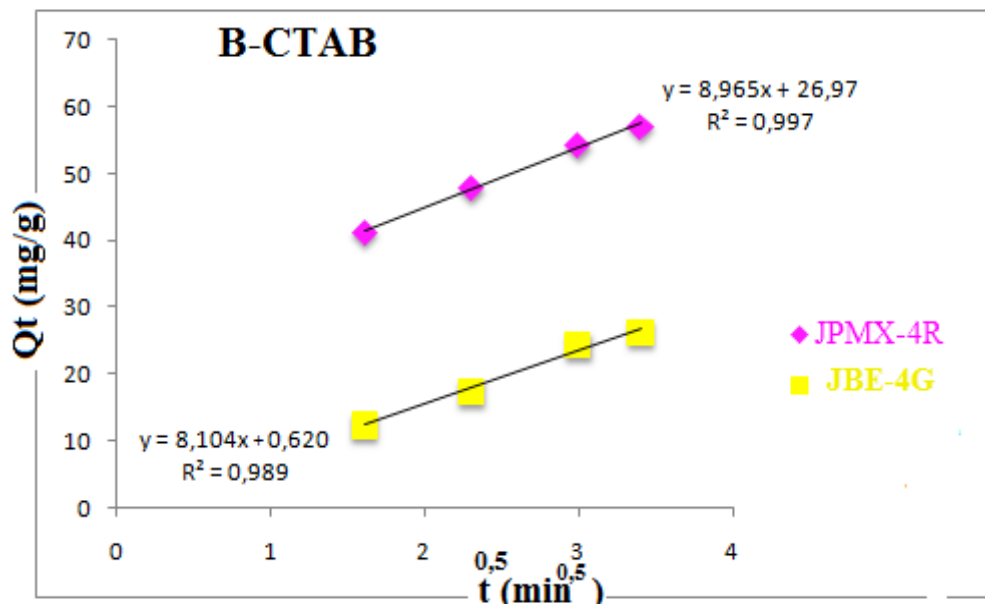


Figure V.14 : Modèle Cinétique de la diffusion intra-particulaire du E-4G et MX-4R par

B-CTAB.

- L'allure de la courbe présentée sur la **figure V.14** montre que pour un temps de contact inférieur à 1h, les courbes sont linéaires et ne passent pas par l'origine, ce qui implique que la diffusion intraparticulaire participe au processus d'adsorption du E-4G et MX-4R, mais qu'elle n'est pas l'étape limitante dans ce cas. D'autres phénomènes tel que : l'encombrement stérique, polarité, possibilité d'établissement de liaison hydrogène etc.... peuvent intervenir simultanément, et déstabilisant le phénomène d'adsorption.
- La partie linéaire de l'allure qui représente la cinétique de la diffusion intra-particule de E-4G et MX-4R par la B-CTAB est montrée dans la figure V.15.



**Figure V.15 :** Modèle Cinétique de la diffusion intra-particulaire (deuxième partie linéaire) du E-4G et MX-4R par B-CTAB.

**Tableau V.8 :** Valeurs des coefficients de diffusion

Adsorbants	$k_{diff}$ (mg/g.mn <sup>1/2</sup> )	$X_i$	$R^2$
B-CTAB (E-4G)	8,965	0,620	0,997
B-CTAB (MX-4R)	8,104	26,97	0,989

- Les valeurs des coefficients de diffusion présentés dans le **tableau V.8** montrent que la vitesse de diffusion est plus rapide dans le cas de l'adsorption sur la B-CTAB.

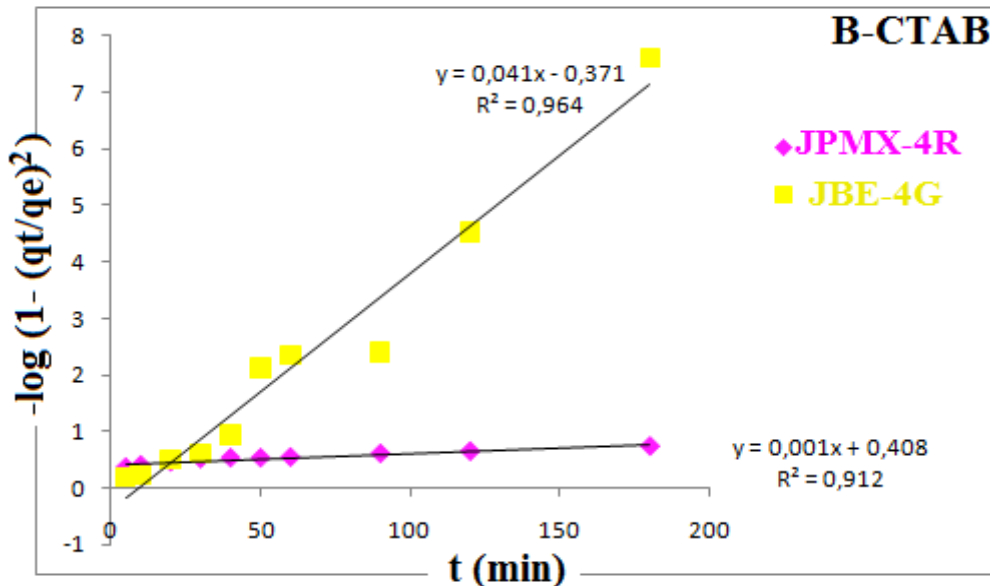
❖ **Modèle de diffusion dans le film liquide**

Le modèle cinétique de diffusion dans le film liquide (couche limite) est donné par l'équation suivante [27] :

$$-\log (1- (qt/q_e)^2) = K_a t \tag{V.8}$$

**K<sub>a</sub>** : constante de vitesse (s<sup>-1</sup>)

La variation de **-log (1- (qt/q<sub>e</sub>)<sup>2</sup>)** en fonction de **t** nous donne la courbe représentée par la figure V.16.



**Figure V.16** : Modèle Cinétique de la diffusion dans le film liquide du JBE-4G et JPMX-4R par B-CTAB.

Il est clair que le modèle de diffusion dans le film liquide peut décrire nos résultats expérimentaux. Le coefficient de corrélation est supérieur à 0,96 et 0,91 mais il reste inférieur à celui trouvé dans le cas de modèles intra-particule. Ce ci indique que la cinétique d'adsorption peut être gouvernée également par la diffusion dans le film. Nous avons calculé les constantes cinétiques de ces modèles de diffusion, ces dernières sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau V.9** : Constantes des modèles cinétiques de diffusion d'adsorption du E-4G

et MX-4R par B-CTAB.

Modèle	Diffusion intra-particulaire		Diffusion de film liquide	
	Etape 1			
Constantes	$k_{diff}$	$R^2$	$K_d$	$R^2$
<b>E-4G</b>	8,965	0,997	0,001	0,912
<b>MX-4R</b>	8,104	0,989	0,041	0,964

- D'après les coefficients de corrélations des deux modèles étudiés, on peut dire que l'étape de la diffusion intraparticulaire est l'étape limitante. Ce résultat suggère le transfert des adsorbats à travers la couche limite en solution vers l'espace interfoliaires constituant la structure des argiles utilisées est considéré comme une étape déterminante du phénomène d'adsorption.
- On peut conclure que la rétention du par E-4G et MX-4R par B-CTAB est beaucoup mieux représentée par une cinétique du deuxième ordre. mais elle peut être aussi décrite par une diffusion intra-particule et diffusion dans le film liquide.
- Même cinétique d'adsorption a été trouvée pour l'adsorption de phénol et catéchol par montmorillonite modifiée [28], et chlorobenzène par CTAB-Bentonite [29], 2,4-dichlorophenol sur des microsphères [30], et acide noir sur le charbon [31].

### V.3.9 Etude thermodynamique

#### V.3.9.1 Introduction :

Le concept de thermodynamique suppose que dans un système isolé où l'énergie ne peut pas être gagnée ou perdue. Les paramètres thermodynamiques qui doivent être considérés pour déterminer le processus sont des changements de l'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ), l'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ) et l'énergie standard libre ( $\Delta G^\circ$ ) due au transfert de l'unité du corps dissous à partir de la solution sur l'interface de solide-liquide.

La variation d'énergie libre de Gibbs d'adsorption ( $\Delta G$ ) est donnée par la relation suivante :

$$\Delta G = -RT \ln k_d \tag{V.9}$$

La variation d'enthalpie ( $\Delta H$ ) et d'entropie ( $\Delta S$ ), peut être obtenue à partir de la pente et l'interception de l'équation de Van't Hoff de ( $\Delta G$ ) en fonction de T :

$$\ln K_d = (\Delta S/R) - (\Delta H/RT) \quad (\text{V.10})$$

L'équation d'Eyring est donnée par [32] :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{V.11})$$

**K** : constante de distribution de sorption

**R** : constante des gaz parfaits 8,31447 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>

**T** : température °K.

➤ **Mode opératoire**

- ✓ On prépare une série de solution de colorant vert de malachite à concentration de 200 ppm.
- ✓ On y ajoute les mêmes quantités (0,1 g) du B-CTAB.
- ✓ On varie les températures du l'échantillon à 23, 40 et 50°C.

Les paramètres maintenus constants sont :

- pH = 2-3.
- Volume de solution = 20 ml.
- Le temps d'agitation est 3 heures.
- Après prélèvement du surnageant et centrifugation, nous avons procédé à la lecture des absorbances par le colorimètre à la longueur d'onde  $\lambda_{\max} = 400 \text{ nm}$  et  $\lambda_{\max} = 425 \text{ nm}$  du deux colorants E-4G et MX-4R respectivement.

➤ Le tracé des droites  $\ln k_d = f(1/T)$  permet d'obtenir les valeurs de  $\Delta H$  (pente de la droite) et de  $\Delta S$  (ordonnée à l'origine). Les tableaux V.10, V.11 présentent Les valeurs des paramètres thermodynamiques de différents mélanges utilisés.

**Tableau V.10** : Paramètre de linéarisation de l'équilibre de distribution.

B	E	Ion	C <sub>0</sub> (ppm)	Equation	R <sup>2</sup>
---	---	-----	----------------------	----------	----------------

## ADSORPTION DES COLORANTS PAR LA BENTONITE

	<b>E-4G</b>	200	$Y = 947,0x - 2,189$	<b>0,963</b>
		250	$Y = 1759x - 4,771$	<b>0,992</b>
		350	$Y = 1974x - 5,468$	<b>0,999</b>
		400	$Y = 1570x - 4,278$	<b>0,984</b>
		500	$Y = 2443x - 7,352$	<b>0,928</b>
	<b>MX-4R</b>	200	$Y = 1737x - 4,876$	<b>0,998</b>
		250	$Y = 2861x - 8,758$	<b>0,992</b>
		350	$Y = 808,1x - 1,750$	<b>0,986</b>
		400	$Y = 697,3x - 1,386$	<b>0,991</b>
		500	$Y = 936,2x - 2,295$	<b>0,999</b>

**Tableau V.11 :** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du E-4G et MX-4R

Par B-CTAB à différentes températures

	Colorant	C <sub>0</sub> (ppm)	- ΔH (KJ.mol <sup>-1</sup> )	- ΔS (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	- ΔG (KJ.mol <sup>-1</sup> )		
					296K	313K	323K
<b>BENETONITE-CTAB</b>	<b>E-4G</b>	200	7,86	0,018	2,532	2,222	2,046
		250	14,59	0,039	3,046	2,38	1,99
		350	16,38	0,0450	3,06	2,295	1,841
		400	13,03	0,035	2,67	2,075	1,725
		500	20,27	0,061	2,214	1,177	0,567
	<b>MX-4R</b>	200	14,41	0,04	2,57	1,89	1,49
		250	23,74	0,07	3,02	1,83	1,13
		350	6,70	0,014	2,556	2,318	2,178
		400	5,78	0,012	2,228	2,024	1,904
		500	7,78	0,02	1,86	1,52	1,32

**Interprétation**

Dans ci des cas L'élévation de la température défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption.

- D'après le tableau V.10, V.11 les valeurs négatives de  $\Delta H$  confirment que l'adsorption des adsorbats sur les argiles est un processus exothermique. Les valeurs faibles de cette chaleur (< de 40 KJoule/mole) montrent qu'il s'agit d'une adsorption physique [33].
- La valeur négative de l'entropie montre que l'adsorption des adsorbats sur les argiles est accompagnée par un désordre du milieu [34], et montre que l'adsorption se fait avec augmentation de l'ordre à l'interface solide-solution, des résultats similaires ont été trouvés pour l'adsorption des colorants dispersés avec polymère-bentonite [35].
- Les valeurs négatives de l'enthalpie libre  $\Delta G$  données sur le tableau V.11, montrent que le processus d'adsorption des adsorbats sur les argiles est un processus spontané. On remarque aussi, que  $\Delta G^\circ$  diminue avec l'augmentation de la température de la solution pour les deux supports étudiés, ce qui peut être expliqué par le fait que l'adsorption devient très difficile et défavorisée lorsque la température devient très grande [36, 37]. Les mêmes résultats ont obtenus pour l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène sur les cendres volantes et les mâchefers [38].

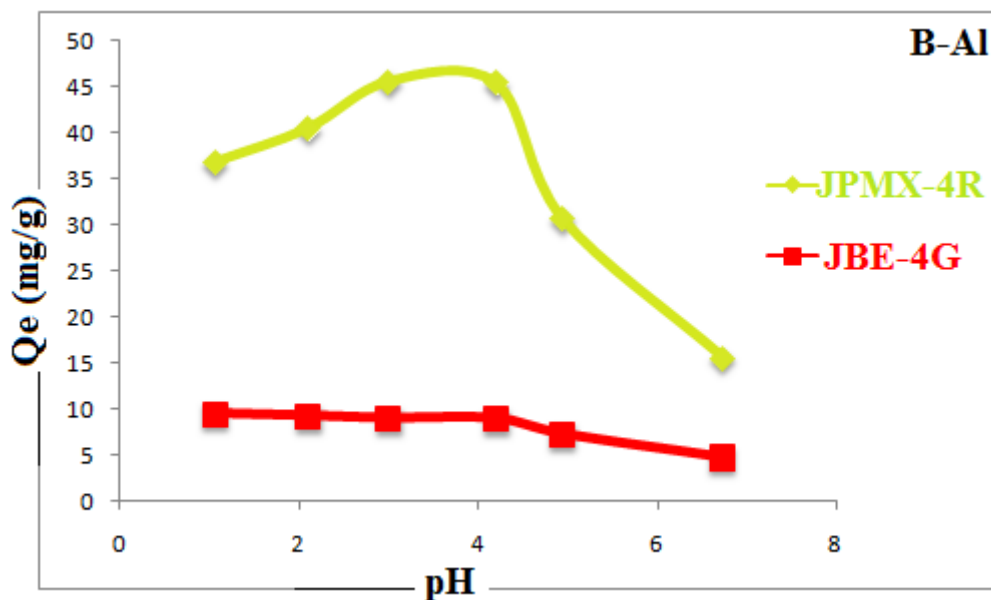
#### **V.4 ADSORPTION DU JAUNE BEMACID E-4G ET JAUNE PROCION MX-4R PAR LA BENTONITE PONTEE B-AL**



**V.4.1 Influence du pH**

Le pH joue un rôle primordial dans l'étude des phénomènes d'adsorption des colorants sur des substrats minéraux. Le potentiel de charges de surface des adsorbants, le comportement, de l'adsorbat et le mécanisme d'interaction entre ces deux colorants et les différents adsorbants utilisés changent selon le pH de la solution [39,40].

D'après la figure ci-dessous V.17 on constate que le pH joue un rôle très important sur l'adsorption des colorants. En ajustant le pH initial des solutions des colorants par les solutions de NaOH (1 N) et HCl (1 N).



**Figure V.17.** Influence de pH sur d'adsorption du E-4G et MX-4R sur la B-AI

( $C_{0E-4G} = 50$  mg/L,  $C_{0MX-4R} = 100$  mg/L,  $m = 0,1$  g, temps 3h,  $V = 20$ ml,  $T = 22^{\circ}C$ ).

Nous constatons d'après la figure IV.17, que la capacité d'adsorption augmente avec le pH compris entre 1 et 4. Au-delà de cette valeur, la capacité d'adsorption diminue progressivement jusqu'au milieu neutre.

L'effet de pH sur l'adsorption des colorants observée dans cette étude peut être expliqué par la protonation des surfaces des adsorbants et des interactions électrostatiques entre ces adsorbants et les molécules des deux colorants [41].

**Interprétation des résultats :**

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre. Il existe deux

types de charges :

- Une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques ( $\text{Al}^{3+}$  pour  $\text{Si}^{4+}$  dans T,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  pour  $\text{Al}^{3+}$  dans O) de signe négatif.
- Une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux, ou suite à l'adsorption de surfactant, de signes positifs ou négatifs.
- **En milieu acide (pH < PZC)**, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique :  $\text{H}^+$  labile se lie davantage par rapport à  $\text{OH}^-$ , l'espèce de type  $[\text{S}(\text{OH})_2]^+$  positivement chargé est prédominante, les anions en solution qui seront plus attirés vers cette surface.
- **En milieu basique (pH > PZC)**, une capacité d'échange cationique (CEC) se développe : les  $\text{OH}^-$  se lient davantage et une charge négative se développe, ce seront donc plutôt les espèces de type  $\text{SO}^-$  qui domineront la surface et les cations en solutions seront à leur tour attirés par la surface.
- En fonction du pH, la surface du minéral acquiert donc une charge positive nulle ou négative. Il existe une valeur particulière du pH pour laquelle les proportions de  $[\text{S}(\text{OH})_2^+]$  et  $\text{SO}^-$  sont équivalentes : c'est le point de charge nulle (noté PCN).



S : la surface argileuse.

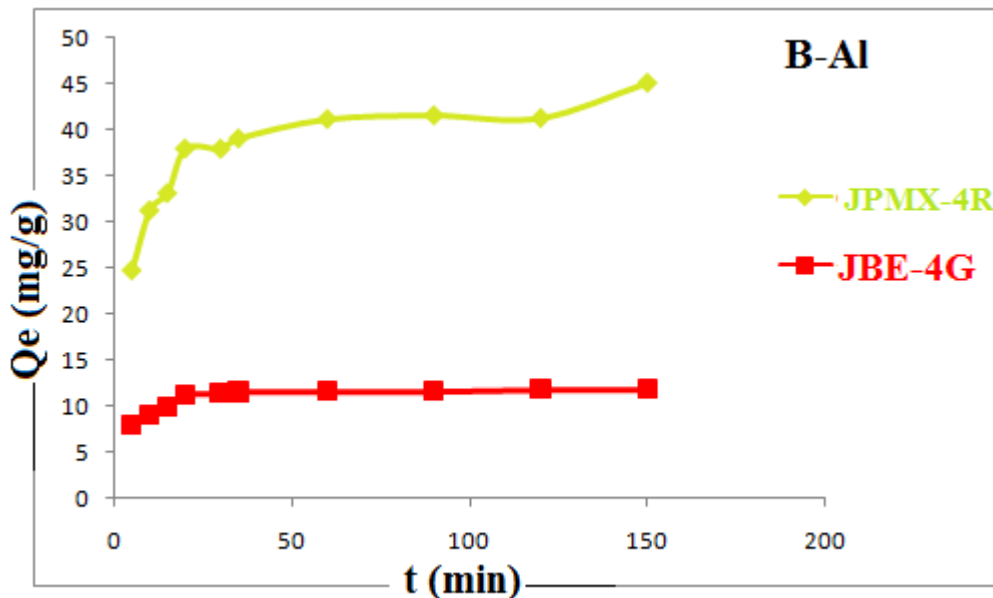
#### V.4.2 Influence du temps de contact

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat.

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Cette étude a été menée de manière à déterminer la durée nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption à différentes

concentrations et de déterminer la relation entre la concentration initiale de la solution mère et la quantité adsorbée du jaune bemacid E-4G et jaune procion MX-4R.

Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure IV.18, qui représente l'évolution de la quantité du jaune bemacid E-4G adsorbée par la bentonite  $Q_e$  exprimée en mg/g en fonction du temps de contact (min).



**Figure V.18.** Influence du temps d'agitation d'adsorption du E-4G et MX-4R sur la B-AI ( $C_{0MX-4R} = 200$  mg/L,  $C_{0E-4G} = 200$  mg/L, pH = 2-3, m= 0,1 g, t= 3h, V= 20 ml, T=22°C).

**Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences montrent que:**

- L'évolution de la capacité de rétention du jaune bemacid E-4G et jaune procion MX-4R sur nos adsorbants utilisés en fonction du temps de contact possède la forme des courbes de saturation, mais l'adsorption sur ces adsorbants se manifeste différemment.
- En fait, on peut constater que les courbes de fixation du E-4G et jaune procion MX-4R peuvent se diviser en deux parties : la première partie de la cinétique correspondant à une phase très courte, où la fixation E-4G et MX-4R est très rapide, elle est réalisée dans les premières minutes de l'adsorption et d'une phase deuxième de rapidité moyenne où la quantité adsorbée évolue plus lentement et le taux d'adsorption est relativement faible. Cette dernière est bien représentée par un palier de saturation.
- Ce phénomène peut être expliqué par l'existence d'une première étape d'adsorption du jaune bemacid E-4G et jaune procion MX-4R sur des sites facilement accessibles probablement localisés sur les surfaces externes des supports solides, suivie d'une diffusion moléculaire des colorants vers les sites d'adsorption moins accessibles tels

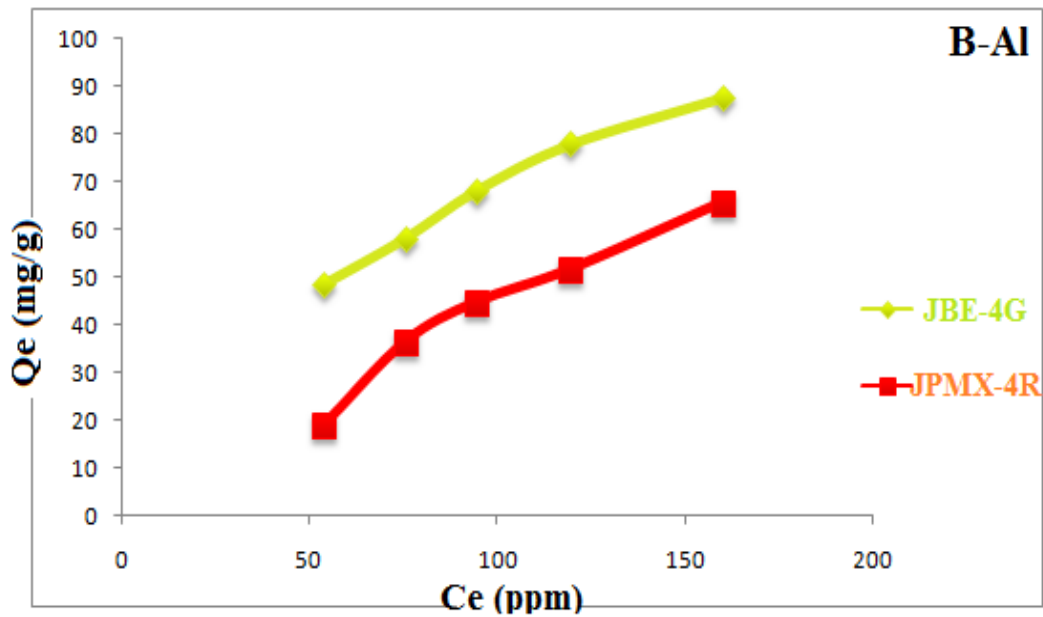
que, les espaces interfoliaires des argiles avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés.

- La fixation rapide s'explique par la grande affinité des supports à la rétention du jaune bemacid E-4G et jaune procion MX-4R et par une meilleure diffusion du substrat à travers les pores de ces adsorbants. Ces résultats obtenus sont similaires aux résultats de l'adsorption des colorants sur différents adsorbants tels que : la kaolinite, [42] les aérobies granules [43] et d'autres adsorbants [44,45].
- Le temps d'équilibre est presque identique pour les deux cinétiques réalisées, il est atteint au bout de 40 min pour le E-4G et de 60 min pour le MX-4R.

#### **V.4.3 Les isothermes d'adsorption à température ambiante**

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Il est très utile pour la compréhension du mécanisme d'adsorption.

Les résultats de l'étude de l'adsorption de jaune bemacid E-4G et jaune procion MX-4R à l'équilibre sur la B-Al sont représentés sur les Figures V.19.



**Figure V.19:** Isothermes d'adsorption du E-4G et MX-4R sur la B-AI  
( $C_0 = 200-500 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $m = 0,1\text{g}$ ,  $\text{pH} = 2-3$ ,  $V = 20 \text{ ml}$ ,  $\text{temps} = 3\text{h}$ )

- Nous remarquons que les isothermes d'adsorption obtenues ont une allure généralement similaire, elles indiquent que lorsque la concentration initiale du E-4G et MX-4R augmentent, la quantité adsorbée augmente. Ce qui montre que, les deux colorants sont adsorbés de manière homogène à l'aide d'interactions ioniques assurées par la surface des adsorbants, négativement chargée [46].
- Ces isothermes d'adsorption sont de type L suivant la classification l'U.I.C.P.A [47], caractéristiques d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé et par une affinité adsorbant-adsorbant importante et ils sont associés habituellement à une adsorption monomoléculaire avec une faible compétition des molécules d'eau.

#### V.4.4 Description des isothermes

Un grand nombre de modèles présentant la relation à l'équilibre entre la quantité adsorbée à la surface du solide  $q_e$  et la concentration du soluté en solution  $C_e$  a été développé par différents chercheurs, la plupart de ces isothermes ont été d'abord proposées en phase gazeuse puis adaptées aux phénomènes en phase liquide. Nous avons présenté les principaux modèles couramment utilisés dans la littérature.

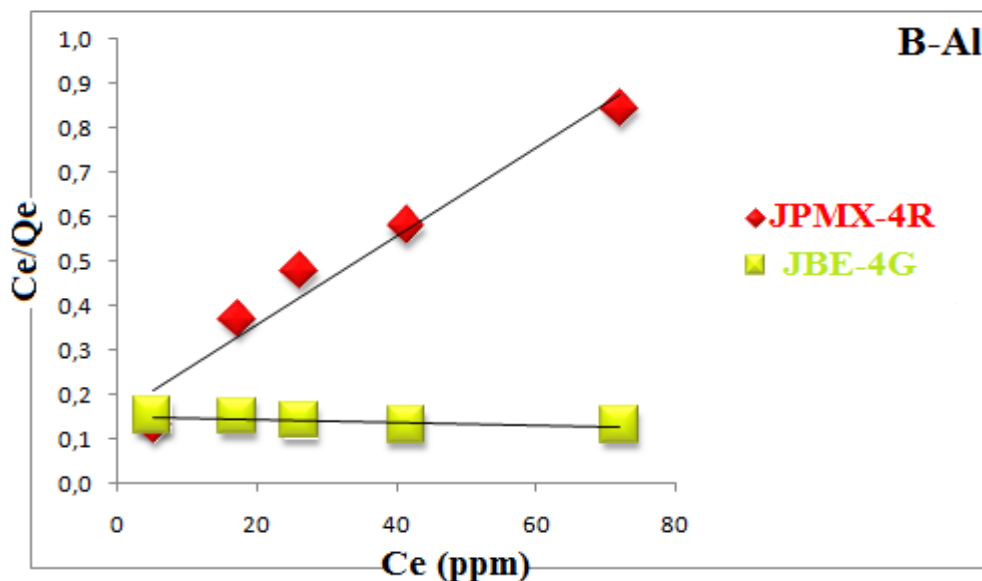
**a. Modèle de Langmuir :**

Le modèle de Langmuir suppose une surface d'adsorbant uniforme avec un des sites d'adsorption équivalents. La capacité d'adsorption maximale à partir de l'ordonnée à l'origine représente le taux maximum de recouvrement de la surface. La pente permet de calculer la constante  $K_L$  (le coefficient d'affinité de Langmuir).

**b. Modèle de Freundlich :**

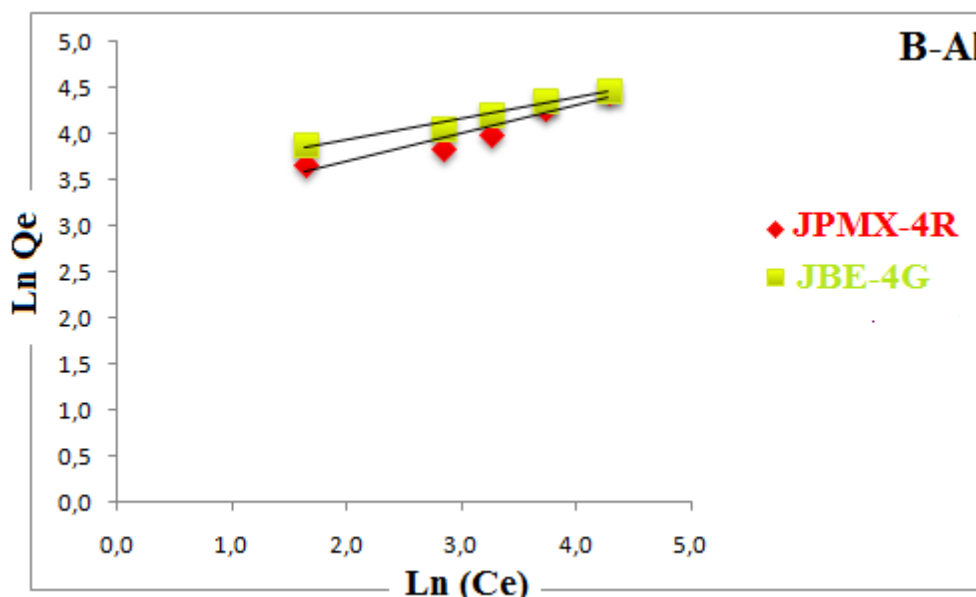
Le modèle de Freundlich est fondé sur l'hypothèse d'adsorption sur une surface hétérogène comprenant plusieurs sites d'adsorption. La linéarisation des équations de Freundlich donne des droites qui permettent de calculer la constante de Freundlich  $K$  et  $1/n$ , indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption respectivement.

Les isothermes de Langmuir et Freundlich sont représentés sur les **figures V.20, V.21**. Les paramètres de Langmuir et Freundlich ( $K_L$ ,  $q_m$ ,  $K_F$  et  $1/n$ ) sont regroupés dans le tableau **V.12**.



**Figure V.20:** linéarisation Langmuir d'adsorption du E-4G et MX-4R sur la B-Al

( $C_0 = 200-500 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $m = 0,1\text{g}$ ,  $\text{pH} = 2-3$ ,  $V = 20 \text{ ml}$ ,  $t = 3\text{h}$ )



**Figure V.21:** linéarisation Freundlich d'adsorption du E-4G et MX-4R sur la B-AI

( $C_0 = 200-500 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $m = 0,1\text{g}$ ,  $\text{pH} = 2-3$ ,  $V = 20 \text{ ml}$ ,  $t = 3\text{h}$ )

**Tableau V.12 :** Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir et de Freundlich.

Echantillon	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	$Q_{\max}$	$K_L$	$R^2$	$K_F$	$1/n$	$R^2$
B-AI						
E-4G	Ins	Ins	Ins	2,96	1,396	0,984
MX-4R	76,92	0,044	0,989	8,60	0,455	0,988

**Ins:** insignifiant résultats.

### Interprétation

- L'isotherme de Langmuir **Figures V.20**, donne de bon coefficient de régression uniquement pour MX-4G, ou la quantité adsorbée calculée est de celle expérimentale.
- On remarque que le modèle de Freundlich applicable pour les deux adsorbants avec des  $R^2$  Dépassant 0,98. Sauf que dans le cas de E-AG on note une adsorption défavorable. D'après ces deux modèles le colorant MX-4R est mieux fixé par B-AI que le E-4G.

### c. Modèle de Dubinin–Radushkevich D–R, Modèle Harkins-Jura et Modèle Temkin

Dans cette étude, nous avons appliqué trois modèles Dubinin–Radushkevich D–R, Modèle Harkins-Jura et Modèle Temkin.

Les équations de tous ces modèles sont citées auparavant. Les paramètres de linéarisations des modèles sont regroupés dans le tableau V.13.

**Tableau V.13 :** Paramètres ajustés estimés par les trois modèles Harkins-Jura, Temkin et D-R

Adsorbant	Modèle Harkins-Jura			Modèle Temkin			Modèle Dubinin-Radushkevich D-R				
	T(C°)	A	B	R <sup>2</sup>	K0 (L.mg <sup>-1</sup> )	ΔQ (KJ mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Qmax (mg/g)	B	E (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
<b>E-4G</b>	23	-	-	<b>0,997</b>	0,184	20,75	<b>0,918</b>	133,58	64,22	0,088	<b>0,956</b>
	40	-	-	<b>0,939</b>	0,214	41,42	<b>0,978</b>	104,27	89,29	0,075	<b>0,972</b>
	50	-	-	<b>0,992</b>	0,216	56,74	<b>0,978</b>	89,29	100,3	0,070	<b>0,993</b>
<b>MX-4R</b>	23	-	-	<b>0,999</b>	0,264	64,47	<b>0,984</b>	87,53	104	0,0693	<b>0,931</b>
	40	-	-	<b>0,978</b>	0,218	74,20	<b>0,951</b>	74,73	122,4	0,0639	<b>0,759</b>
	50	-	-	<b>0,856</b>	0,168	82,51	<b>0,865</b>	70,17	184,4	0,0520	<b>0,682</b>

- Les résultats représentés dans le tableau ci-dessus révèlent que le coefficient de corrélation sont supérieurs à 0,93 pour les deux colorants avec les trois modèles, ceci signifie que ces modèles décrivent moyennement bien l'adsorption de Mx-4R et E-4G.
- Les valeurs de l'énergie E sont faibles et inférieure à 8 kJ/mol pour tous les échantillons, donc on peut déduire que l'adsorption du E-4G et MX-4R par B-Al est de type physique.



## V.4.5 Etude cinétique

Afin de compléter l'étude de l'adsorption du E-4G et MX-4R par la B-Al, il est recommandé de réaliser une étude cinétique d'adsorption.

### ➤ *Mode opératoire*

- On prépare une série de solution de colorant vert de malachite à concentration 200 ppm ;
- On y ajoute les mêmes quantités 0,1 g du B-Al.
- On varie le temps de contact de 5, 10, 20, 30, 40,50, 60, 90,120 et 180 min.
- Les paramètres maintenus constants sont :
  - pH = 2-3
  - Volume de solution = 20 ml.
  - La température T = 23 °C.

### a. **Modèle du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)**

L'équation de la vitesse du pseudo premier ordre est donnée par m'équation (V.4) le tracé de la droite  $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$  représenté dans la Tableau V.14, nous permet de calculer la constante de vitesse qui est tout simplement la pente de la droite.

**Tableau V.14** : Constantes de linéarisation de la cinétique d'adsorption du E-4G et MX-4R sur B-Al au 1<sup>er</sup> ordre.

B-CTAB	Equation	Q <sub>e</sub> (mg/g)	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
E-4G	Y= -0,065 x + 5,265	0,835	0,019	0,809
Mx-4R	Y= -0,019 x - 0,180	19,36	0,065	0,902

- Le coefficient de corrélation dans ce cas est 0,809 et 0,902 pour la B-Al respectivement pour E-4G et MX-4R. La quantité adsorbée à l'équilibre diffère de celle théorique. Ceci indique qu'on ne peut pas trancher sur l'ordre de la cinétique de l'adsorption du E-4G et MX-4R sans tester le second ordre.

### b. Modèle du pseudo seconde ordre

Ce modèle est exprimé par l'équation (V.5), Le tracé de la droite  $t/Q_t = f(t)$ . Nous permet de calculer la constante de vitesse  $K_2$  a partir de la pente et  $Q_e$  à partir de l'ordonnée a l'origine.

L'allure  $t/Q_t = f(t)$  obtenue est une droite passe par l'origine. On constate que les données expérimentales se concordent parfaitement avec les données théoriques.les constantes de ce modèle sont regroupées dans le tableau (V.15). La constante de vitesse initiale  $h$  est calculée par l'équation (I.18).

**Tableau V.15** : Constantes de modèle cinétique 2<sup>ème</sup> ordre d'adsorption du colorant

B-CTAB	Equation	Q <sub>e</sub> (mg/g)	K <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	h (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
E-4G	Y= 0,083 x + 0,090	11,685	0,922	125,88	0,999
MX-4R	Y= 0,002 x + 0,008	44,207	0,912	1782,2	0,997

- D'après le tableau suivante ci-dessus, on remarque que le coefficient de corrélation de la cinétique du 2<sup>ème</sup> ordre est presque égal à l'unité. La quantité adsorbée à l'équilibre expérimentale est proche à la valeur théorique : 11,685 mg/g et 44,207 mg/g pour E - 4G et MX-4R respectivement.
- Cependant, l'adsorption du deux colorants JBE-4G et JPMX-4R par la B-AI, obéit à la loi de vitesse de réaction du pseudo ordre. On peut conclure que cette adsorption est intense et rapide surtout dans les premiers temps de la reaction de fixation des molécules de colorants sur la surface du matériau, ceci montre qu'on a une bonne affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat.

### c. Modèle d'Elovich

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption, modélisés par l'équation d'Elovich sont présentés sur le tableau suivant :

## ADSORPTION DES COLORANTS PAR LA BENTONITE

Tableau V.16 : Valeurs des coefficients du Modèle d'Elovich.

Echantillon	Modèle d'Elovich		
	$\alpha$ (mg. g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$\beta$ (g. mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
B-CTAB (E-4G)	3,20	3,33	0,963
B-CTAB (MX-4R)	0,022	2,20	0,949

- Les coefficients de corrélation obtenus, sont bien élevés. Ceci signifie que l'hypothèse du recouvrement des sites d'adsorption selon le modèle est vérifiée.

### d. Modèle de la diffusion moléculaire

#### ❖ Modèle de la diffusion intra-particulaire

L'expression de la vitesse de la intra-particulaire est exprimée par la relation (V.7). la courbe  $Q_t$  en fonction de  $t^{0,5}$  est schématisé par la figure V.22.

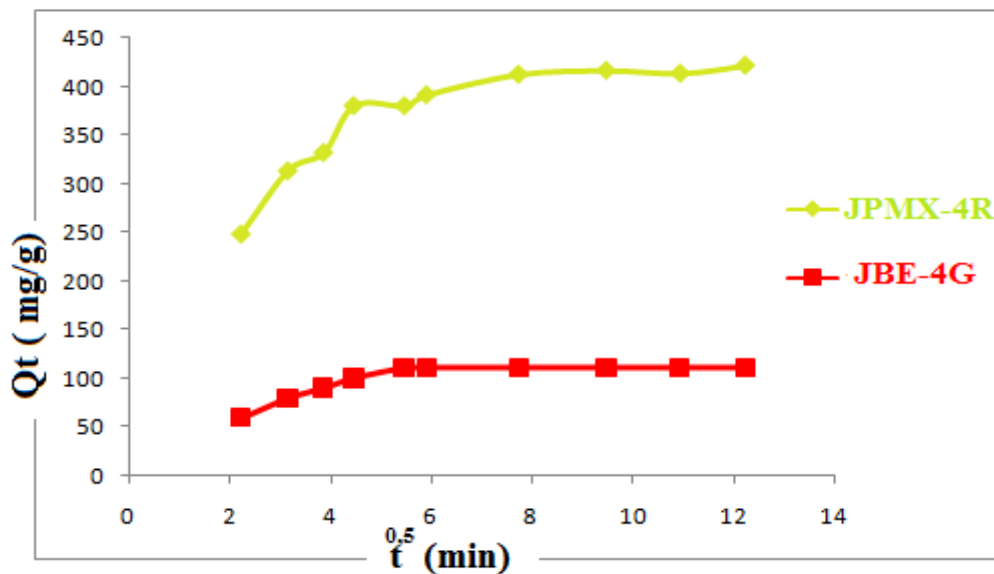
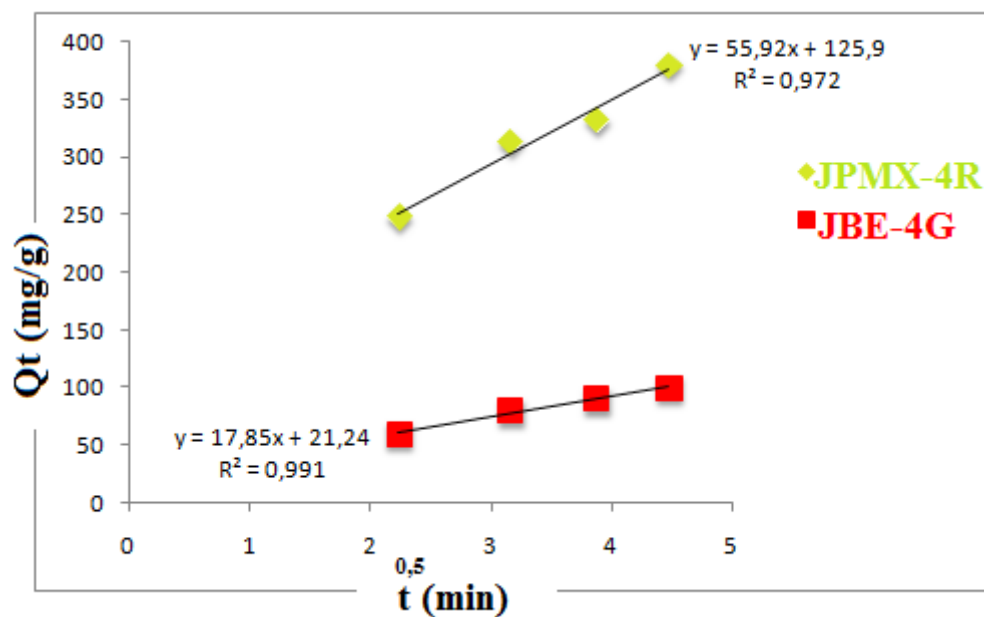


Figure V.22 : Modèle Cinétique de la diffusion intra-particulaire du E-4G et MX-4R par B-Al.

- D'après la figure précédente, on remarque l'apparition de deux phases : La première linéaire et la deuxième sous forme du plateau. On remarque aussi l'absence de la partie concave du modèle appliqué, ceci est peut être due à la rapidité de l'adsorption à la surface externe du solide [48]. Ces deux phases indiquent que le processus d'adsorption se déroule en surface et à la diffusion intra particulaire.
- La partie linéaire est attribuée à une diffusion intra particule. Cette étape commence à prendre place jusqu'à 30 min. Et finalement le plateau indique un équilibre, qui commence après 35 min.
- On peut dire que les deux JBE-4G et JPMX-4R sont lentement transportés par le phénomène de diffusion intra particule dans les pores du solide et enfin, il est retenu à l'intérieur des micropores.

L'allure qui représente la cinétique de la diffusion intra-particule de JBE-4G et JPMX-4R par la B-Al est montrée dans la figure V.23.



**Figure V.23** : Modèle Cinétique de la diffusion intra-particulaire (deuxième partie linéaire) du E-4G et MX-4R par B-Al.

- La constante  $K_{int}$  est obtenue de la pente de la droite de la partie linéaire de la courbe, qui est représentative du phénomène de diffusion intra particule.
- La valeur du coefficient de diffusion est proportionnellement inverse avec l'épaisseur des couches limites  $X_i$ .

## **ADSORPTION DES COLORANTS PAR LA BENTONITE**

---

- Le facteur de corrélation d'équation sur la phase linéaire est supérieur à 97% pour tous les mélanges.

**Tableau V.17 : Valeurs des coefficients de diffusion.**

Adsorbants	$k_{diff}$ (mg/g.mn <sup>1/2</sup> )	$X_i$	$R^2$
B-CTAB (E-4G)	17,85	21,24	0,991
B-CTAB (MX-4R)	55,92	125,9	0,972

### V.4.6 Etude thermodynamique

Dans le but de calculer les chaleurs d'adsorption du par la B-Al, nous avons fait appel a des équations thermodynamique.

➤ **Mode opératoire**

- ✓ On prépare une série de solution des deux colorants E-4G et MX-4R à concentration de 200 ppm.
- ✓ On y ajoute les mêmes quantités 0,1 g du B-Al.
- ✓ On varie les températures du l'échantillon à 23, 40 et 50°C.

Les paramètres maintenus constants sont :

- pH = 2-3.
- Volume de solution = 20 ml.
- Le temps d'agitation est 3 heures.

Les paramètres thermodynamiques sont calculés par les équations (V.10) et (V.11).

- Le tracé de la droite  $\ln K_d = f(1/T)$  représenté des resultats dans les tableaux (V.18) et (V.19), nous permet de calculer l'enthalpie qui est tout simplement la pente de la droite et  $\Delta S$  a partir de l'ordonnée a l'origine.

**Tableau V.18** : Paramètres de linéarisation de l'équilibre de distribution.

BENETONITE-AI	Ion	C <sub>0</sub> (ppm)	Equation	R <sup>2</sup>	
	E-4G	200	200	Y= 1631x - 3,726	<b>0,998</b>
		250	250	Y= 1824x - 4,313	<b>0,999</b>
		350	350	Y= 2861x - 7,620	<b>0,995</b>
		400	400	Y= 4308x - 12,17	<b>0,999</b>
		450	450	Y= 4203x - 11,87	<b>0,963</b>
	MX-4R	200	200	Y= 1737x - 4,876	<b>0,998</b>
		250	250	Y= 2861x - 8,758	<b>0,992</b>
		350	350	Y= 808,1x - 1,750	<b>0,986</b>
400		400	Y= 697,3x - 1,386	<b>0,991</b>	
450		450	Y= 936,2x - 2,295	<b>0,999</b>	

- Les résultats présentés dans ce tableau concernant l'adsorption du E-4G et MX-4R par B-AI permettent de dire que, les coefficients de corrélation sont très élevés, s'approchent de l'unité. Cependant, l'adsorption du E-4G et MX-4R par B-AI, obéit à la loi de la constante de distribution à condition de travailler avec des concentrations initiales élevées.
- Les grandeurs thermodynamiques  $\Delta H$  et  $\Delta S$  sont regroupées dans le tableau suivant :

## **ADSORPTION DES COLORANTS PAR LA BENTONITE**

**Tableau V.19** : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du JBE-4G et JPMX-4R par B-Al à différentes températures

BENETONITE-AI	Colorant	C <sub>0</sub> (ppm)	- ΔH (KJ.mol <sup>-1</sup> )	- ΔS (KJ.mol <sup>-1</sup> )	- ΔG (KJ.mol <sup>-1</sup> )		
					296K	313K	323K
E-4G	200	13,37	0,030	4,49	3,98	3,68	
	250	14,95	0,035	4,59	3,99	3,64	
	350	23,46	0,062	5,10	4,05	3,43	
	400	35,32	0,099	6,01	4,33	3,34	
	450	34,46	0,097	5,74	4,09	3,13	
MX-4R	200	17,38	0,046	3,76	2,98	2,52	
	250	32,20	0,095	4,08	2,46	1,51	
	350	32,46	0,098	3,45	1,78	0,806	
	400	35,54	0,108	3,57	1,73	0,656	
	450	18,81	0,056	2,23	1,28	0,722	

- ❖ D'après le tableau V.19, les valeurs négatives de ΔH confirment que l'adsorption du JBE-4G et JPMX-4R par B-Al est un processus exothermique. Les valeurs faibles de cette chaleur (< de 40 KJ/mole) montrent qu'il s'agit d'une adsorption physique. Des résultats similaires ont été trouvés lors d'adsorption des colorants acides tels que jaune Bezanyle, rouge Bezanyle et vert Nylomine sur la bentonite et le kaolin [49].
- ❖ Les grandeurs de l'énergie libre de Gibbs sont négatives, ceci montre que le processus d'adsorption du E-4G et MX-4R par B-Al est spontané et le degré de spontanéité diminue avec l'accroissement de la températures [50].

## V.5. CONCLUSION

Cette partie de ce travail a montré la possibilité d'élimination du JBE-4G et JPMX-4R par B-Al et B-CTAB.

- IL s'avère d'après les résultats obtenus, que Le pH et la concentration initiale de la solution sont des facteurs déterminants pour le degré d'adsorption du chrome. Car quand la concentration initiale du JBE-4G et JPMX-4R dans la solution passe de 200mg/l à 500 mg/l, la capacité d'adsorption du JBE-4G et JPMX-4R passe de 66,08 mg/g et 87,72 mg/g respectivement par la B-Al et **92,75, 93.91** mg/g B-CTAB à un pH=2-3 considéré optimum.
- Ces deux colorants sont bien adsorbée avec B-AL et encore mieux avec le B-CTAB. L'affinité de MX-4R est meilleure que E-4G vis-à-vis les deux adsorbants.
- L'adsorption du JBE-4G et JPMX-4R par B-Al est un processus rapide (temps d'équilibre est de 50 min, pratiquement pour les deux colorants), et la vitesse d'adsorption s'avère suivre une loi cinétique de d'ordre 2 par une diffusion intra-particule.
- Les modèles de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (DR), Temkin, Harkins-Jura ont été utilisés pour décrire l'adsorption du JBE-4G et JPMX-4R par B-Al et B-CTAB.
- L'étude thermodynamique nous a permis de constater que le processus d'adsorption est spontané, exothermique avec B-CTAB et endothermique avec le B-Al.



### **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] A. Benaïssa, Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Thèse Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen, Algérie, 2012.
- [2] A K. Chowdhury, A.D.Sarkar, A. Bandyopadhyay , Rice husk ash as a low cost adsorbent for the removal of methylene blue and congo red in aqueous phases, *Clean*, 37, 581–591,2009.
- [3] D. Pokhel, T Viraraghavan, Treatment of pulp and paper mill wastewater: a review, *Science of the Total Environment*, 333, 37-58,2004.
- [4] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.* 77, 247–255,2001.
- [5] A. Rathinam, J.R. Rao , B.U. NAIR, Adsorption of phenol onto activated carbon from seaweed, determination of the optimal experimental parameters using factorial design. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 42, 952-956,2011.
- [6] A. Bhatnagar, V. J Vilar, P. Botelho, C M S, R. Boaventura , A review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater. *Environ. Technol.* 32, 231-249,2011.
- [7] C. Djilani , R. Zaghdoudi , A. Modarressi , M. Rogalski , F. Djazi, A. Lallam, Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chem. Eng. J.* 189-190, 203-212,2012.
- [8] Y. Liu, Y. Zheng, A. Wang, Enhanced adsorption of methylene blue from aqueous solution by chitosan-g-poly, acrylic acid./vermiculite hydrogel composites. *J. Environ. Sci.* 22, 486-493,2010.
- [9] M. Hasnainisa, L. Siewlang, Faridha. A.H. Asaari, Hamidi. A. Aziz, N. Azam Ramli, Jaya Paul A. Dhas. Low cost removal of disperse dyes from aqueous solutions using palm ash, *Dyes and pigments*, Paris, 74, 446-453,2007.
- [10] Q.Y.Yue, Q. Li, Y. Su, B.Y.Gao, J. Li, Two-step kinetic study on the adsorption and desorption of reactive dyes at cationic polymer/bentonite *Journal of Hazardous Materials* 165, ,1170–1178,2009.

- [11] J. Tang, Z.F. Yang, Y.J. Yi, Enhanced Adsorption of Methyl Orange by Vermiculite Modified by Cetyltrimethylammonium Bromide (CTMAB), *Procedia Environmental Sciences*, 13, 2179 – 2187, 2012.
- [12] A. Gürses Dogar , C. Yalcin , M. Acikyildiz, M.R. Bayrak and S. Karaca, The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *Journal of Hazardous Materials B13*, 217–228,2006.
- [13] M. Bagane et S. Guiza, Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 25, 615-626,2000.
- [14] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, Studies in adsorption. Part XI: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements of specific surface areas of solids, *J. Chem. Soc.* 10, 3963–3973,1960.
- [15] C.H. Giles, A.P. D'Silva, I.A. Easton, *J. Colloid. Interf. Sci.* 47(3), 766-778,1974.
- [16] S. Hemsas, contribution a l'étude de la decoloration des eaux sur grignons d'olives valorisés. Etude dynamique. These de magister d'état, université M'hamed Bougara Boumerdès. Algérie, 2008.
- [17] N. Bouziane, Élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Thèse de magister d'état, université mentouride constantine, Algérie, 2012.
- [18] O. Baghriche K. Djebbar T. Sehili , Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (vert de méthyle) sur du charbon actif en milieu aqueux. Thèse de Doctorat Université Mentouri Constantine, Algérie, 2008.
- [19] I.D. Mall, V.C. Srivastava, N.K. Agarwal, Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash—kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Dyes and Pigments* , 69 ,210,2006.
- [20] Q. Li, Q.Y. Yue, Y. Su, B.Y. Gao, H.J. Sun, *Chem. Eng. J.* 15(85), 489,2010.
- [21] D. Sun, X. Zhang, Y. Wub, X. Liua, *J. Hazard. Mater.*, 181, 335,2010.
- [22] M.F. Márcia Silva , M. Michelle Oliveira , Mirella , Avelino , G. Maria Fonseca, K.S. Ramon Almeida , Edson , Silva Filho , Adsorption of an industrial anionic dye by modified KSF-montmorillonite: Evaluation of the kinetic, thermodynamic and equilibrium data, *Chemical Engineering Journal* 203 , 259–268, 2012.

- [23] Y. LI, B. Gao, T. Wut, B. Wang, X. Li, Adsorption properties of aluminum magnesium mixed hydroxide for the model anionic dye Reactive Brilliant Red K-2BP. *Journal of Hazardous Materials* 164, 1098–1104, 2009.
- [24] X.K. Wang, W.M. Dong, X.X. Dai , A.X. Wang , J.Z. Du et Z.Y. Tao, Sorption and desorption of Eu and Yb on alumina: mechanisms and effect of fulvic acid. *Applied Radiation and Isotopes*, 52,165-173,2000.
- [25] M.-H. Baek, C.O. Ijagbemi, O. SE-JIN, D.-S. KIM, Removal of Malachite Green from aqueous solution using degreased coffee bean, *J. Hazard. Mater.* 176, 820–828, 2010.
- [26] R. Tovar-Gómez, D.A. Rivera-Ramírez, V. Hernández-Montoya, A. Bonilla-Petriciolet, C.J. Durán-Valle, M.A. Montes-Morán , Synergic adsorption in the simultaneous removal of acid blue 25 and heavy metals from water using a Ca(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-modified carbon, *Journal of Hazardous Materials* 199– 200 , 290– 300,2012.
- [27] F. Ouadjnia, R. Marouf, J. Schott, A. Yahiaoui, removal of cu II, cd II, and crII ions from aqueous solution by dqm silt , *arabian journal of chemistry* 6, 401-406,2013.
- [28] E. Errias, Réactivité de surface d'argiles naturelle. Etude de l'adsorption de colorants anioniques, thèse Doctorat, Université de Strasbourg, 2011.
- [29] K.Urano, H.Tachikawa, Process development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by a new adsorbent. 1. Preparation method and adsorption capability of a new adsorbent, *Ind.Eng.Chem.Res.*30, 762,1991.
- [30] L. Yuening, G. Manglai, G. Zheng, L. Zhongxin, Y. Yage, L. Laifu ,Comparison between the removal of phenol and catechol by modifiedmontmorillonite with two novel hydroxyl-containingGemini surfactants, *Journal of Hazardous Materials* 267 ,71– 80,2014.
- [31] S. Yuehong, L. Laisheng, Q. Zhang, Honghai Wu Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for sorption of chlorobenzenes on CTMAB modified bentonite and kaolinite, *Journal of Hazardous Materials* 173 , 47–53,2010.
- [32] P. Jianming, Z. Xiaohua, X. Wang, W. Guan, Y. Yongsheng, J. Han, Selective recognition of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution by uniformly sized molecularly imprinted microspheres with  $\beta$ -cyclodextrin/attapulgitite composites as support, *Chemical Engineering Journal* 162, 910–918,2010.
- [33] S. Wang, H. Li, J. Haward, Dye adsorption on unburned carbon: kinetics and equilibrium, *Mater*, 126(1-3),71-7, 2005.

- [34] A. Chakir, J. Bessiere, K. El Kacemi, B. Marouf, A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite. *Journal of Hazardous Materials*, 95, 29-46,2002.
- [35] B. McBride, *Environmental Chemistry of Soils*, Oxford University Press, New York, 1994.
- [36] K. Shakira, H.F. Ghoneimya, A.F. Elkafrawyb, Sh.G. Beheira, M. Refaata, Removal of catechol from aqueous solutions by adsorption onto organophilic-bentonite, *J. Hazard. Mater.* 150, 765–773,2008.
- [37] Y. Qin-Yan, L. Qian, G. Bao-Yu Ga, Y. Wang, Kinetics of adsorption of disperse dyes by polyepichlorohydrin-dimethylamine cationic polymer/bentonite, *Separation and Purification Technology* 54, 279–290,2007.
- [38] A. Talidi, Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée, Thèse de Doctorat, Université Mohammed V- Agdal, Rabat, Maroc ,2006.
- [39] C. Namasiavayam, S. Senthilkumar, Recovery of hydrogen and removal of nitrate from water by electrocoagulation process, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 2315,1998.
- [40] A. Aarfane, A. Salhi, M. El Krati, S. Tahiri, M. Monkade, E.K. Lhadi, M. Bensitel , Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium, *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (6), 1927-1939,2014.
- [41] A. Goudarzi, G. Motedayen Aval, R. Sahraei, H. hmadpoor, «Ammonia-free chemical bath deposition of nanocrystalline ZnS thin film buffer layer for solar cells », *Thin Solid Films* 516, 4953–4957 ,2008.
- [42] V.S. Mane, I.D. Mall, V.C. Shrivastava,« Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash », *J. Environ. Manage.* 84, 390–400,2007.
- [43] E. Errais et al, « Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters, *Desalination*» 275, 74–81, 2011.
- [44] M. Dogan, M. Hamdi Karaoglu, M. Alkan, « Adsorption kinetics of maxilon yellow 4 GL and maxilon red GRL dyes on kaolinite, *J. Hazard. Mater* » 165, 1142–1151,2009.
- [45] X.F. Sun, S.G. Wang, X.W. Liu, W.X. Gong, N. Bao, B.Y. Gao, H.Y. Zhang, « Biosorption of malachite green from aqueous solutions onto aerobic granules: kinetic and equilibrium studies, *Bioresour. Technol* » 99, 3475–3483,2008.

- [46] F. Kargi, S. Ozmihci, « Biosorption performance of powdered activated sludge for removal of different dyestuffs, *Enzyme Microb. Technol* » 35, 267–271,2004.
- [47] H. Zaghouane-Boudiaf, « Préparation et caractérisation de matériaux à base d'argile algérienne. Application à l'adsorption de polluants organiques », Thèse de doctorat en Génie Chimique. Université de Ferhat Abbas Sétif, 2011.
- [48] S.L.M. Meunier, « Adsorption, Aspect théoriques, les Technique de l'Ingénieur, Opération Unitaires Génie de la réaction chimique, traité Génie des Procèdes, J 2730 »,2003.
- [49] R. Axtell.N, S.P.K. Sternberg , K. Claussen , 'Lead and nickel removal using *Microspora* and *Lemna minor*', *Bioresour. Technol.* 89 , 41–48,2003.
- [50] H. B. Senturk, D. Ozdes, A. Gundogdu, C. Duran, M. Soylam, «Removal of phenol from aqueous solution by onto organ modified Tirebolu bentonite: Equilibrium, Kinetic and thermodynamic3 study », *Hazardous Materials*, 172,353-362,2009.

# **Conclusion Générale**

### CONCLUSION GENERALE

Cette étude avait pour objectif principal de préparer et appliquer des argiles pontées de type bentonite dans l'adsorption de certains micropolluants organiques tels que les colorants industriels et minérale comme le plomb (II), le chrome (III) et le cuivre (II), qui sont susceptibles d'être présents dans les eaux naturelles. En effet cette recherche nous a permis de dégager quelques conclusions quant à l'importance du mode de préparation des argiles à piliers stables thermiquement et de montrer les domaines où ces dernières peuvent s'appliquer et d'indiquer leurs développements possibles.

Nous avons montré en premier lieu qu'il était possible de synthétiser, à partir d'une bentonite naturelle de Mostaganem, plusieurs adsorbants hybrides: complexe inorgano-montmorillonite et complexe organo-montmorillonite. Ce dernier très hydrophobe et organophile peut être utilisé à la récupération d'une large variété de polluants en milieu aqueux.

L'analyse de la composition chimique a montré que la bentonite naturelle contient essentiellement de la silice, de l'alumine et de la chaux qui sont les principaux oxydes dans l'échantillon. Les principaux minéraux existants sont ceux de la montmorillonite, de l'illite, de quartz et de calcite, suite à l'analyse par DRX.

Nous avons réussi par la suite à préparer des bentonites pontées avec de grands espacements basaux variant de 12,7 ; 14,3 à 18 Å respectivement pour B-N, B-Al et B-CTAB. L'analyse texturale par la méthode BET nous a confirmé la création d'un réseau microporeux très dense et des surfaces spécifiques très élevées par rapport à la bentonite naturelle (59,02 m<sup>2</sup>/g), provoquée grâce à l'intercalation de piliers métalliques (110 m<sup>2</sup>/g) et CTAB (194,4 m<sup>2</sup>/g).

L'échange cationique a montré à travers les résultats que la CEC augmente considérablement de la bentonite brute à celle de B-CTAB, selon les valeurs suivantes : 112, 150 et 168 meq/100g. Le point de zéro de charge (PZC) de B-N est égal à 8,05 tandis que cette valeur va diminuer jusqu'à 5 à 5,03 pour la B-Al et la B-CTAB. Au-dessous de cette valeur, la bentonite développe en solution, une charge positive à la surface, et elle devient négative à des valeurs de pH supérieurs au PZC.

Les isothermes d'adsorption de l'élimination du Plomb, du Chrome et du Cuivre par les adsorbants B-Al et B-CTAB, sont de type S, d'après la classification de Giles et al. Cependant, l'adsorption de ces éléments est une adsorption coopérative. En effet, l'élimination des ions métalliques par B-Al et B-CTAB est fructueuse. En comparant la capacité d'adsorption de ces trois éléments, nous avons pu conclure que la séquence d'adsorption va dans l'ordre suivant :  $\text{Cr}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ .

La modélisation du phénomène d'adsorption selon les deux modèles de Langmuir et Freundlich a été aussi étudiée. En se basant sur les coefficients de corrélation  $R^2$  relatifs à la linéarité des droites des isothermes d'adsorption, nous avons remarqué que le processus d'adsorption des ions sur les adsorbants étudiés suit le modèle de Freundlich. La faible représentativité de modèle de Langmuir, nous ramené a recourir aux équations de Dubinin–Radushkevich D–R, de Harkins-Jura et de Temkin. Ces modèles mathématiques qui prennent en considération les propriétés de surface de matériau, décrivent de façon convenable les isothermes d'adsorption de ces trois éléments métalliques par B-Al et B-CTAB. Le processus d'adsorption de ces métaux lourds est de nature physique, selon la valeur d'énergie d'adsorption calculée par l'équation de D-R, cette valeur a été trouvé inférieure à 8 kJ/mol.

A partir des régressions linéaires des testes de la cinétique de rétention (pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, Elovich et diffusion), on peut conclure que l'adsorption du plomb, chrome et cuivre par nos supports est beaucoup mieux représentée par une cinétique de pseudo-deuxième ordre et cela apparait clairement sur les valeurs de corrélation  $R^2$  ainsi cette cinétique est contrôlée par un phénomène de diffusion.

L'étude thermodynamique a confirmé que le processus de rétention est spontané et endothermique (l'énergie libre négative et l'enthalpie positive).

Pour tester encore la performance de ces matériaux, nous avons essayés l'adsorption de deux colorants : le Jaune bemacid E-4G et le Jaune procion MX-4R par la B-Al et B-CTAB. Les expériences ont été réalisées en prenant en compte l'influence de quelques paramètres opératoires. Les conditions opératoires appropriées aux essais d'adsorption sont : les concentrations initiales varient entre 200 et 500 ppm, la dose du solide étant de 5 g/L, la température était de 20°C, et le temps de contact est de 3h.



L'étude de l'influence de la température a montré que l'adsorption des colorants est endothermique. La seule divergence de comportement entre le Jaune bemaacid E-4G et le Jaune procion MX-4R est observée pour l'effet pH où avec le B-CTAB le maximum d'adsorption était à  $\text{pH} \leq 3$  alors qu'avec le B-Al la capacité d'adsorption maximale enregistrée était à pH 4.

L'étude de la cinétique d'adsorption a montré que le processus d'adsorption est très rapide, la quantité adsorbée augmente avec le temps. L'équilibre est atteint au bout de 40 min pour JBE-4G et à environ 60 min pour JPMX-4R. La B-CTAB présente la meilleure capacité de rétention pour les deux colorants, elle est de l'ordre de 92,75 et 93,91 mg/g, respectivement, par rapport à l'autre adsorbant B-Al, elles sont égales à 66,08 et 87,72 mg/g.

La tentative d'ajuster les données expérimentales par l'équation de Langmuir s'est avérée infructueuse. Nous avons obtenue des résultats qui ne sont pas mathématiques, compatibles avec l'équation de Langmuir. Par conséquent, ce modèle ne décrit pas de tous nos résultats. Par contre, l'application du modèle de Freundlich a donné des résultats satisfaisants pour B-Al et B-CTAB avec les deux colorants. La représentativité de ce modèle pour ces deux matériaux pourrait s'expliquer par le fait que la surface de solide soit hétérogène, donc il y a une adsorption multicouche avec interaction entre les molécules adsorbées.

Les valeurs d'énergie trouvées par le modèle D-R, nous permettent de conclure que l'adsorption de l'E-4G et MX-4R par la B-Al et B-CTAB est de type physique parce que l'énergie d'adsorption est de l'ordre de 0,052 à 1,219 kJ/mol.

Les données expérimentales de la cinétique ont été testées en utilisant le modèle de pseudo premier ordre, le modèle de pseudo second ordre, le modèle d'Elovich et le modèle de la diffusion intraparticulaire. L'étude a révélé que le processus d'adsorption des deux colorants est un processus de pseudo-second ordre avec des coefficients de corrélation  $R^2$  proches de 1'unité. L'adsorption des deux colorants suit également la diffusion d'intra-particule, mais cette dernière n'est pas la seule étape limitante car le contrôle par film liquide peut être impliqué dans le processus.

Les chaleurs d'adsorption calculées ont révélé que les grandeurs de l'enthalpie sont de signes négatifs, ce qui confirme que l'adsorption des deux colorants est une adsorption physique et exothermique. L'enthalpie libre (énergie de Gibbs) étant négative ce qui affirme la spontanéité du processus d'adsorption.



