

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique Et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Bougara de Boumerdes

Faculté de Technologie

Département génie des procédés



Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du Diplôme de MASTER en génie des procédés

Option : Génie chimique

Thème :

**Préparation d'une argile organophile pour
l'élimination du cuivre des eaux résiduaires de la station
de traitement (ONA)**

Devant les jurys :

Pr. BEN OTHMANE Benamar	Président	UMBB
M^{me} BEN BOUABDELLAH Amina	Examinatrice	UMBB
Mr HACHEMI Messaoud	Promoteur	UMBB
Mme Bendou Samira	Co-Promotrice	UMBB

Présentée par :

- AMROUCHE Hadir
- HAMRARAS Fatiha

Promotion : 2022/2023

Remerciements

Nous tenons à remercier notre encadrant (Monsieur HACHEMI, Mme BENDOU, Mr KHEDRAOUI, Mme YAHY Lina et toutes l'équipe du CRD) pour leurs précieux conseils, leurs écoute active et leurs disponibilité. En effet, commencer et achever tout le traité en si peu de temps n'étaient pas une tâche facile, et nous n'aurions pas eu autant de succès sans leurs conseils, ainsi que leurs force de persuasion.

À nos parents et à nos proches, qui nous ont soutenus dans les moments de doute et d'abandon, et qui ont été ceux qui ont le plus cru en nous, nous leur en sommes extrêmement reconnaissants.

Enfin, nous tenons à exprimer notre gratitude à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail. Votre soutien et vos encouragements ont été d'une valeur inestimable, et nous vous en sommes sincèrement reconnaissants.

Dédicace :

Je dédie ce mémoire à mes parents qui ont toujours cru en moi et m'ont soutenu tout au long de mon parcours académique. Leur amour, leur encouragement et leur sacrifice ont été les fondements de ma réussite.

Je dédie ce mémoire à tous les étudiants et chercheurs qui s'investissent dans la recherche scientifique et qui contribuent à l'avancement des connaissances dans leur domaine respectif.

A mes deux frères Walid et Sofiane

Merci à tous

HAMRARAS Fatiha

Dédicace :

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverai jamais à leurs exprimer mon amour sincère.

A l'homme, ma précieuse offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect,
Mon père.

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a épargnée aucun effort pour me rendre heureuse, Mon adorable, Ma mère.

A mes très chères sœurs « Ibtihaal » ,
« Nidaa », « Lyna » et « Lydia » qui n'ont cessé de me conseiller, encourager tout au long de mes études.

A mon prince "Fahed Said" qui sait toujours comment procurer la joie pour toute la famille.

A mon marié qui m'a soutenu et encourager dans mes études, qui m'a jamais laisser tomber durant mon cursus, à la personne qui a été toujours présente à mes côtés.

A ma grand-mère mes oncles, mes tantes mes cousins mes cousines. Que dieu leurs donne une longue et joyeuse vie.

Sans oublier mon binôme "Fatiha" pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.

Et enfin à toute la promotion Génie chimique
2022/2023

Merci pour votre amour et vos encouragements.

AMROUCHE Hadir

ملخص

في هذه الأطروحة، تمت دراسة التفاعلات بين الطين ومواد التوتر السطحي و النحاس. تم التركيز بشكل خاص على الفحم النشط المشتق من البنتونيت وتفاعله مع المياه الملوثة بالمعادن الثقيلة. وقد أظهرت النتائج تأثيراً إيجابياً في إزالة المعادن الثقيلة من الماء الملوث وتحسين نوعية الماء المعالج.

Résumé :

Dans cette thèse, les interactions entre les argiles, les tensioactifs et les métaux lourds ont été étudiées. L'accent a été mis sur la bentonite pontée avec un tensioactif et son interaction avec le cuivre. Les résultats ont montré une efficacité élevée dans l'adsorption du cuivre et une amélioration de la qualité de l'eau traitée.

Abstract :

In this thesis, the interactions between clays, surfactants, and heavy metals have been investigated. The focus was on the bridged bentonite with a surfactant and its interaction with copper. The results demonstrated high efficiency in the adsorption of copper and an improvement in the quality of the treated water.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : LES ARGILES	
I. LES ARGILES	2
A. GENERALITES	2
1. Structure des minéraux argileux.....	2
2. La couche octaédrique.....	2
3. La couche tétraédrique.....	2
B. LES PRINCIPALES FAMILLES STRUCTURELLES	3
1. Famille des minéraux à 7A° :.....	3
2. Famille des minéraux A 10A°.....	4
3. Famille des minéraux A 14A°.....	4
C. LA BENTONITE	5
1. Propriétés de la Bentonite :.....	6
D. DOMAINE D'UTILISATION	7
CHAPITRE II: LES TENSIO ACTIFS	
II. INTRODUCTION.....	8
II. LES TENSIO ACTIFS.....	8
II.1. DEFINITION DES TENSIOACTIFS.....	8
II.2. CLASSIFICATION DES TENSIOACTIFS.....	9
II.2.1. Tensioactifs cationiques.....	9
II.2.2. Tensioactifs anioniques.....	9
II.2.3. Tensioactifs amphotères :	9
II.2.4. Tensioactifs non ioniques :	10
II.5. LES ARGILES ORGANOPHILES.	11
II .5.1. Généralités sur le mécanisme d'adsorption des surfactants	
cationiques.....	11
II .5.2. Echange des cations interfoliaires par des cations organiques.	11
II .5.3. Influence de la nature de l'argile :	12
II.5 .4. Influence de la densité de charge.....	12
II .5.5. Influence du cation compensateur.	12
II .5.6. Influence de la nature de l'ion alkylammonium.....	13
II .5.7. Organisation des ions alkyl ammonium à la surface des feuillets.	13
II .5.8. Capacité d'adsorption des argiles organophiles et applications.	14
CHAPITRE III. ADSORPTION ET LES METAUX LOURDS	
III. INTRODUCTION.....	15
A. PRINCIPES D'ADSORPTION LIQUIDE/ SOLIDE.....	15
1. Phénomène d'adsorption.....	15
2. Propriétés d'adsorption.....	16
3. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	16

4. Nature de l'adsorbant.....	17
5. Influence de l'adsorbat.....	17
6. Influence de la Température.....	17
7. Cinétique d'adsorption.....	17
B. APPLICATION INDUSTRIELLE DE L' ADSORPTION LIQUIDE/SOLIDE	18

CHAPITRE VI. LES METAUX LOURDS

VI.1.LES METAUX LOURDS :	19
IV. .2 QUELQUES BASES SUR LES METAUX LOURD :	19
VI.2.1DEFINITION :	19
VI.2.2.UTILISATION:	20
VI.2.3.EFFET GLOBAL SUR LA SANTE.....	20
V. 3 LE CUIVRE :	20
VI 4. ÉTUDE EXPERIMENTALE.....	23
VI 4. 1. INTRODUCTION.....	23
VI 4.2. LE PONTAGE DE LA BENTONITE AVEC LE TENSIO ACTIF	23
VI 4.3.ETUDE DE L'INTERACTION DE CES DEUX MATRICES (LA BENTONITE SODIQUE ; ET LA BENTONITE PONTE) AVEC LE CUIVRE.	23
VI 4. 4. ENFIN NOUS ETUDIONS L'INTERACTION CHIMIQUE DE CES MATRICES AVEC LE LE CUIVRE. NOTAMMENT LA CINETIQUE DE SORPTION DU CUIVRE $Q = F(T)$	23
VI 4. 5. METHODES DE CARACTERISATIONS ET MATERIELS UTILISES :	23
.....	23
VI 4. 5.1. LA DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX).....	23
VI 4. 5.2. LA SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE PAR TRANSFORMER DE FOURIER (IRTF).....	23
VI 4. 5.3. LA SPECTROPHOTOMETRIE U.V VISIBLE.	23
VI 4.6. PREPARATION DES ADSORBANTS.....	23
VI 4. 6. 1. <i>Traitement préliminaire</i> :.....	24
VI 4. 7. APPLICATION A L' ADSORPTION. [32].....	27
VI 4. 8. APPLICATION A L' ADSORPTION :	27
VI 4. 8.1. <i>Traçage de la courbe d'étalonnage</i> :.....	28
VI 4. 8. 2. <i>Variation de la densité optique en fonction de la concentration.</i> ...	28
VI 4.8.3. <i>Etude de l'adsorption de Sulfate de Cuivre $CuSO_4$ à 10^{-2} g/l sur les deux matrices (Les bentonites purifiées et activés)</i> :.....	29
VI 4. 8.4. <i>calcul de la quantité de cuivre adsorbé par les deux matrices argileuses</i>	29
(<i>La bentonite purifiée et sodique , et la bentonite organophile</i>) :.....	29
VI 4. 9. MATERIELS ET METHODES :	30
VI 4. 9.1. <i>Méthodes de caractérisations</i>	30

VI 4. 9. 2. <i>Méthode de la diffraction X</i> :	30
VI 4. 9.3. <i>Spectroscopie U.V visible</i> :	30

CHAPITRE V.RESULTATS ET DISCUSSIONS

V.1.RESULTATS DE L'ANALYSE MINERALOGIQUE ET DISTANCES RETICULAIRES DES BENTONITES : BRUTE ET SODIQUE (MONT-B ; MONT- NA) :	30
V.1.1.RESULTATS DE L'ANALYSE MINERALOGIQUE ET DISTANCES RETICULAIRES DE LA BENTONITE BRUTE.	30
V .1.2. RESULTATS D'ANALYSE MINERALOGIQUE ET DISTANCES RETICULAIRES DE LA BENTONITE PURIFIE ET SODIQUE :	30
V.1.3. ANALYSE DIFFRACTOMETRIQUE (DRX) DE LA BENTONITE PONTE (ORGANOPHILE) MON-NA-C ₁₉ :	31
V.1.4. RESULTATS DES ANALYSES DES BENTONITES BRUTE , SODIQUE ,SODIQUES GREFFEES PAR (HDCTMABr) PAR LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRTF)	32
V. 2. RESULTATS D'ADSORPTION DE CUIVRE :	33
V.2. 1. CINETIQUE D'ADSORPTION :	33
CONCLUSION GENERALE.	35
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :	36



Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

Le présent mémoire porte sur l'étude des argiles et de leur interaction avec les tensioactifs et les métaux lourds. Les argiles sont des minéraux d'une grande importance dans de nombreux domaines tels que la géologie, la géotechnique, la chimie des sols et les matériaux de construction. Elles sont caractérisées par leur structure spécifique, composée de couches tétraédriques et octaédriques qui leur confèrent des propriétés uniques.

Le chapitre I est consacré à une introduction générale sur les argiles, en mettant l'accent sur la structure des minéraux argileux. Nous examinerons la composition des couches tétraédriques et octaédriques, ainsi que les principales familles structurales des argiles, telles que les minéraux à 7Å , 10Å et 14Å . En outre, nous étudierons plus en détails la bentonite, une argile largement utilisée dans divers domaines en raison de ses propriétés particulières.

Le chapitre II porte sur les tensioactifs, qui sont des composés chimiques capables de réduire la tension superficielle entre deux phases. Nous examinerons la définition des tensioactifs, leur classification en fonction de leur charge électrique (cationiques, anioniques, amphotères et non ioniques) et leur rôle dans l'adsorption sur les argiles. Nous nous intéresserons notamment aux argiles organophiles, qui sont des argiles modifiées par des tensioactifs cationiques.

Le chapitre III est consacré à l'adsorption, un phénomène important dans de nombreux domaines, notamment l'industrie chimique et environnementale. Nous aborderons les principes fondamentaux de l'adsorption liquide/solide, y compris les phénomènes d'adsorption, les propriétés influençant l'adsorption, la cinétique d'adsorption, ainsi que les applications industrielles de l'adsorption.

Enfin, le chapitre IV se concentre sur l'interaction entre les argiles, les tensioactifs et les métaux lourds, en se concentrant spécifiquement sur la bentonite pontée avec le tensioactif cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) et son interaction avec le cuivre. Nous étudierons la cinétique d'adsorption de cuivre sur les matrices argileuses, ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées pour analyser ces interactions.



Chapitre I .Les Argiles.

Chapitre I .Les Argiles.

I. Les Argiles

A. Généralités

L'argile est une matière première utilisée depuis longtemps dans les différentes activités de la vie humaine. Le mot argile provient du mot grec « Argos » ou de latin « argilo » qui veut dire blanc.

Les argiles sont des roches constituées d'une variété de minéraux très fins, plus ou moins bien définis, et dont la forme et généralement aplatie. Ils sont constitués par des minéraux spécifiques dits : argileux, mais on trouve aussi des espèces dont les plus fréquentes sont la silice, des silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des carbonatés [1].

Les minéraux argileux sont surtout des silicates d'alumine, dont la forme cristallographique se traduit par l'existence d'empilements de feuillets ou agrégats fibreux, dont la dimension moyenne est de 2μ environ [2].

Ils possèdent certaines caractéristiques qui les distinguent en tant que groupe. L'analyse chimique montre que l'argile est composée essentiellement de silice, d'alumine, d'eau et souvent de quantités non négligeables de fer (Fe), magnésium (Mg), et de faibles quantités de sodium (Na), et de potassium (K).

D'autres caractéristiques peuvent être citées comme : La grande superficie et la réactivité chimique à la surface [3].

1. Structure des minéraux argileux

Les cristallites d'argile sont formées par un empilement parallèle de feuillets élémentaires dont le squelette est essentiellement constitué par des ions oxygènes et hydroxyles.

Les cations beaucoup plus petits se logent dans les cavités de squelette.

2. La couche octaédrique

Cette structure est composée de deux feuillets d'oxygènes ou hydroxyles compacts dans lesquelles des ions d'aluminium, de fer et de magnésium sont incrustés.

3. La couche tétraédrique

Dans chaque couche tétraédrique, un atome de silice se trouve au centre d'un tétraèdre à équidistance des quatre atomes d'oxygènes ou d'hydroxyles.

Les groupes tétraèdres de silice sont disposés en réseau hexagonal qui se répète à l'infini pour former une feuille de composition $Si(OH)_4$.

C'est les différentes combinaisons entre les deux unités (la feuille octaédrique d'alumine et feuille tétraédrique de silice) ainsi que la modification de la structure de base qui forment la gamme des minéraux argileux possédant des caractéristiques différentes.

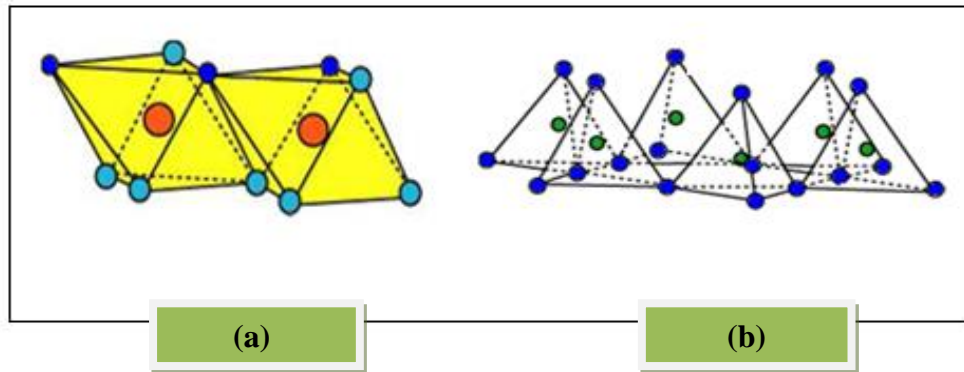


Figure I-1: Unités Structurelles (a, b).Tétraédriques et Octaédriques [3].

B. Les principales familles structurelles

Il existe plusieurs familles de minéraux (Phyllosilicates)[4].

- La famille des minéraux à 7 Å°
- La famille des minéraux à 10Å°.
- La famille des minéraux à 14 Å°.

1. .Famille des minéraux à 7Å° :

Chaque feuillet est constitué par l'association d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, le représentant de cette famille et le plus commun est la kaolinite, c'est un minéral di octaédrique où il se produit très peu de substitutions iso morphiques. En adoptant une écriture verticale, correspondant à l'axe Z du feuillet, on représente les schémas des motifs unitaires [4].

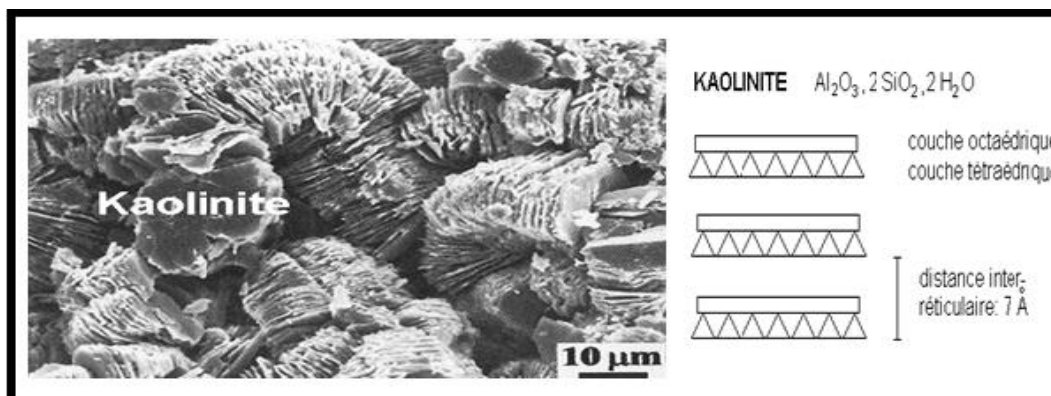


Figure I-2: Micrographe De La Kaolinite [4].

2. Famille des minéraux A 10A°

C'est une famille où chaque feuillet est constitué par une couche octaédrique prise en sandwich par deux couches tétraédriques. C'est l'une des plus importantes par le nombre de variétés et par la fréquence de sa présence dans les sols. Les éléments les plus communs de cette famille, sont en trop, les micas plus ou moins altérés (illites) et la glauconite. L'illite se présente sous forme des feuillets de 10A° à trois couches.

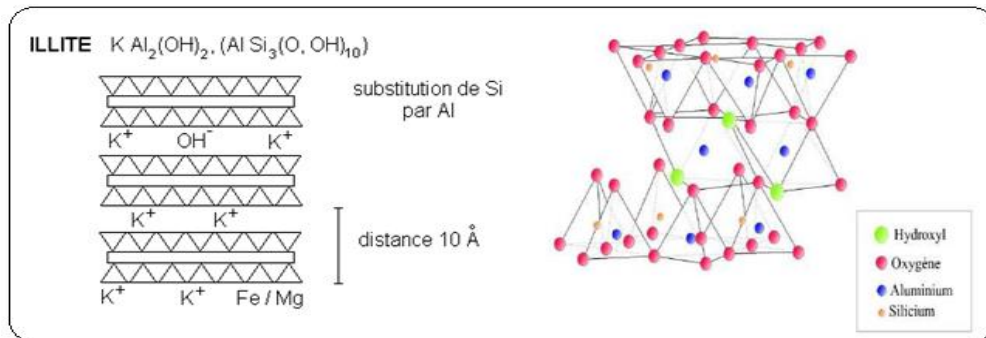


Figure I-3: Structure de l'Illite.

3. Famille des minéraux A 14A°

Cette famille de minéraux se distingue des deux autres, par sa structure composite formée par la superposition de deux feuillets élémentaires, un feuillet à 14A° du type Mica .

Les éléments appartenant à cette famille sont appelés généralement les chlorites vrais, qui sont caractérisés par une équidistance stable .

Lorsque ces chlorites présentent un déficit de charge, La substitution peut se faire par la présence des cations hydratés entre deux feuillets, ce qui conduit à des chlorites gonflants [4].

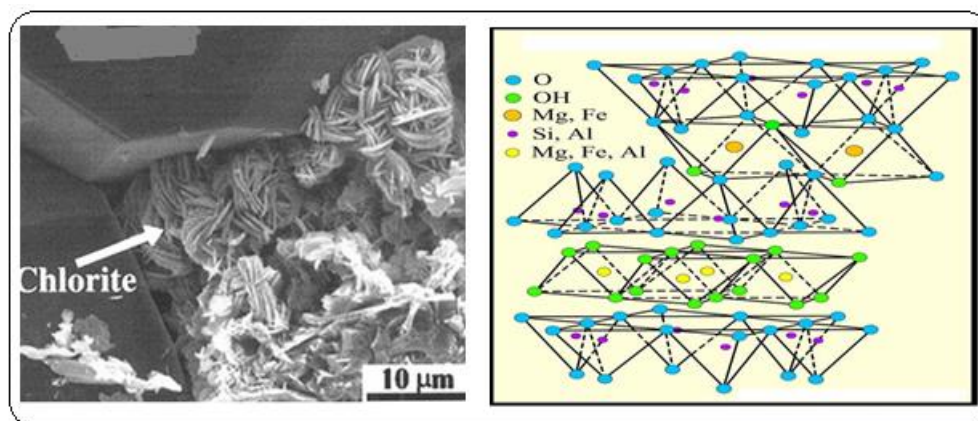


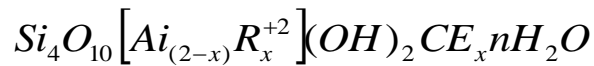
Figure I-4: Structure de Chlorite» [4].

C. La Bentonite

Le mot « Bentonite », dérivé du nom Fort Benton dans le Wyoming (USA) où en 1888 fut découverte une nouvelle variété d'argile, il s'agit d'une appellation technique, donnée pour toute argile ayant comme composant principal la montmorillonite, dont le nom fut proposé en 1847 par Damour et Salvétat pour rappeler le nom de la montagne Montmorillon, près de Vienne (France) où elle a été découverte pour la première fois.

* La montmorillonite est généralement un produit d'altération de roches éruptives, quelques fois de cendres volcaniques, d'après Millot (1954), la montmorillonite caractérise les milieux sédimentaires relativement riches en bases ; particulièrement en Mg et pH légèrement ou nettement alcalin [5].

La formule générale de la montmorillonite :



Avec :

$R^{+2} : Mg^{+2}, Fe^{+2}, Mn^{+2}.$

$Al :$ peut être $Fe^{+3}, Cr^{+3}.$

$X :$ Charge du feuillet.

$CE :$ Cations inter foliaires : $Na^+, K^+, Ca^{+2}, Mg^{+2} \dots etc.$

$R :$ Est constitué de Magnésium (Mg) dans les montmorillonites types, aussi il existe un nombre de variétés chimiques où R est remplacé par différents cations divalent Fe, Mn, Cr, \dots

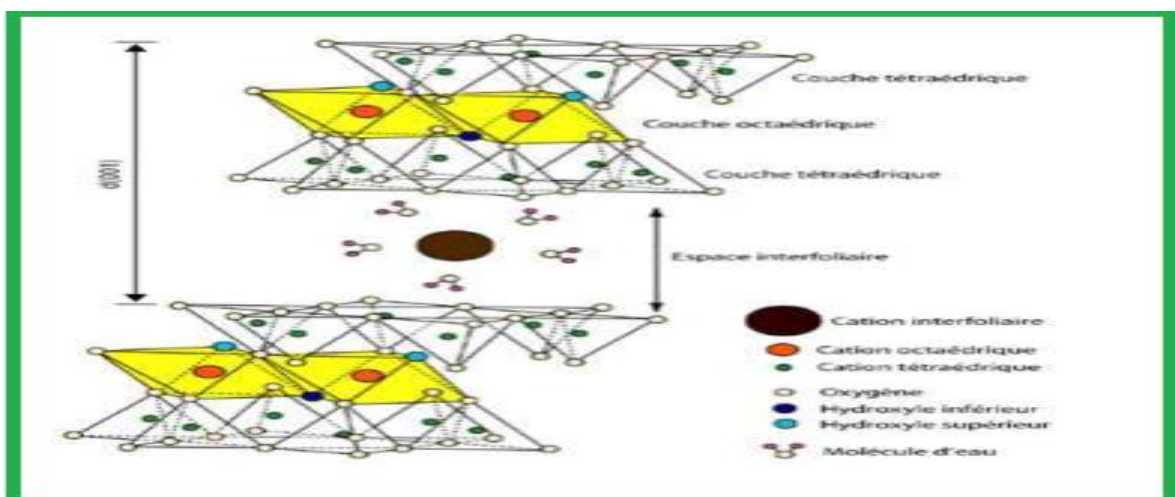


Figure I-5: Représentation schématique de la structure d'une Montmorillonite.

Nous avons vu précédemment que le feuillet de la montmorillonite est du type 2/1.

Chaque couche octaédrique est comprise entre deux couches tétraédriques, l'équidistance entre feuillets est de 10\AA , les sommets des octaèdres sont constitués par quatre atomes d'oxygène et deux ions hydroxyles reliés à l'atome d'aluminium central par des liaisons de coordinance.

Les tétraèdres ont leurs sommets occupés par des atomes d'oxygène à l'atome de silicium central et aux atomes d'oxygène des octaèdres par des liaisons de covalence.

On constate que deux cavités hexagonales peuvent se trouver superposées et dont certains ions métalliques de grande dimension tels que le Calcium de $1,06\text{\AA}$, ou le Sodium $0,98\text{\AA}$ peuvent y prendre place, ces derniers, demeurent à l'extérieur au réseau et échangeables et leur fixation permet la compensation d'un déficit électrique dû à la substitution partielle dans le réseau cristallin de Al^{+3} par Mg^{+2} [6].

1. Propriétés de la Bentonite :

La bentonite possède des propriétés particulières qui la distinguent des autres minéraux argileux et qui sont :

- ✓ La faible cohésion entre les feuillets, le clivage est aisé et spontané dans l'eau.
(Une grande dispersion).Lorsqu'il n'y a pas de clivage, l'eau et ses électrolytes pénètrent entre les feuillets et les font écarter, cette propriété est celle du gonflement et elle est spécifique. (Figure I-7).

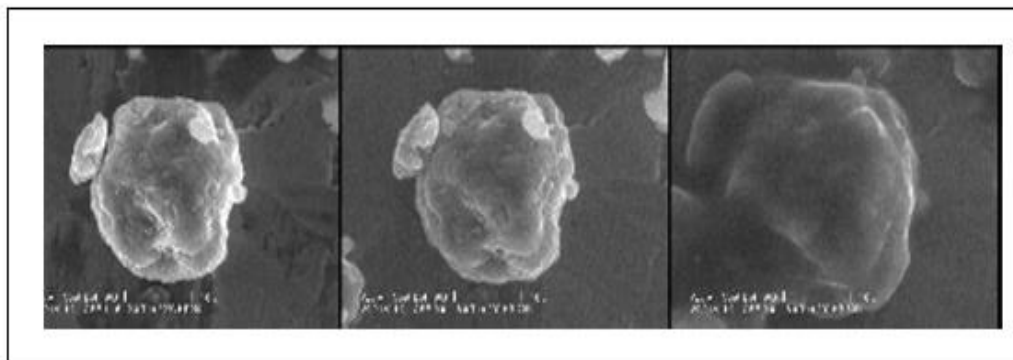


Figure I-6: Etapes de gonflement d'un agrégat (Bentonite MX-80) [7].

La dispersion étant grande, la réactivité de surface est également grande est particulièrement vis-à-vis des ions OH⁻.

- ✓ Les suspensions de bentonite très finement divisées sont, très sensibles à la valeur du pH, à la nature et à la concentration des électrolytes, présentent une grande partie des propriétés des suspensions colloïdales.
- ✓ Les cations fixés à la surface des feuillets ont des propriétés particulières, ils sont remplaçables par d'autres cations suivant une réaction d'échange d'ions entre deux sels.
- ✓ Il s'agit en réalité d'une réaction réversible à laquelle sont applicables toutes les lois classiques des équilibres chimiques (lois d'action de masse, lois du déplacement d'équilibre, etc.).

D. Domaine d'utilisation

- ✓ La structure particulière de la bentonite et son exploitation peu onéreuse lui confèrent certaines propriétés. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, aussi par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie) qui rendent son application très utile dans divers domaines.
- ✓ On peut citer son emploi comme terre décolorante dans l'industrie des matières grasses, en tant que liant dans le génie civil et comme catalyseur et échangeur d'ions dans l'industrie chimique et pétrolière.
- ✓ Aussi, elle est utilisée dans l'industrie du papier, textile, et du cuir, comme sorbant adéquat dans l'épuration des eaux résiduaires contaminées par les métaux lourds, et dans les produits cosmétiques [8].
- ✓ Dans le domaine de forage elle constitue un support colloïdal des boues à base d'eau et un allégeant dans les laitiers de ciment.
- ✓ Elle est utilisée sous forme d'argile pontée avec la formation des matrices inorgano-organo argileuses par procédé d'intercalation des différentes substances organiques. (Colorants, acides gras, etc....).

An orange scroll graphic with a gradient from light to dark orange. It has a vertical strip on the left side that is partially unrolled, and a small circular tab on the right side. The text is centered on the main body of the scroll.

Chapitre II. Les Tensio actifs

Chapitre II. Les Tensio actifs

II. Introduction.

L'eau est composé des molécules électriquement neutres, mais très polaires, c'est à dire avec une répartition très marquée des charges électriques portées par les électrons des trois atomes.

L'atome d'oxygène attire en effet fortement les électrons des atomes d'hydrogène avec les quels il est lié chimiquement .

Or ,un principe de la chimie des solvants veut que seuls les corps de meme nature peuvent se melanger :ainssi ,l'eau peut dissoudre d'autres substances polaires (alcool,sel,sucres,ammoniac ...).mais les huiles et les grasses des fibres des tissus ,les produits de lissives ont recours aux tensioactifs ,on aux agents de surface ,constitués d'une chaine carbonée (lipophile),cette dernière lipophile,s'accroche à la graisse des taches alors que la tete hydrophile est attirée par l'eau [8].,enfin comme resultats : la tache grasse est décollée de la fibre ,et mise en suspension dans l'eau [10].

II. Les Tensio Actifs.

II.1. Définition des tensioactifs.

Les tensio-actifs sont très couramment associés dans les formulations industrielles de manière à tirer profit de leurs propriétés caractéristiques individuelles. Bien souvent, les molécules amphiphiles apportent leurs propriétés d'adsorption aux interfaces.

Les tensioactifs sont des molécules organiques amphiphiles, comportant deux parties bien distincte : une tête polaire hydrophile qui présente une forte affinité pour les molécules d'eau et une queue apolaire hydrophobe (lipophile), que les molécules d'eau ont plutôt tendance à fuir (Figure I.10), la tête hydrophile est généralement constituée d'un ion ou d'un groupement possédant un moment dipolaire et la queue hydrophobe d'une ou de plusieurs chaînes aliphatiques. Lorsqu'elles se trouvent à l'interface eau -air, les molécules amphiphiles ont tendance à diriger leur tête hydrophile vers l'eau et leur queue hydrophobe vers l'air, ce qui a par conséquence de modifier l'énergie de l'interface.

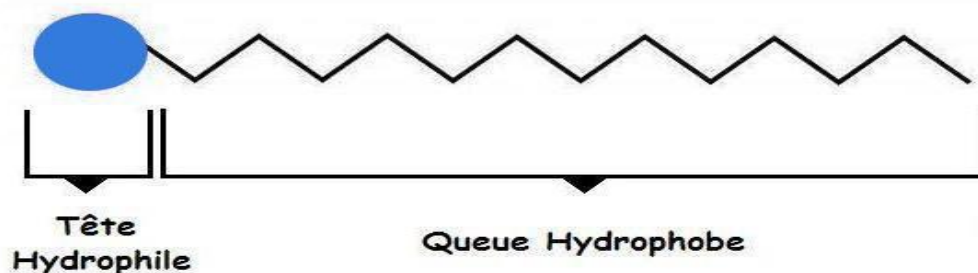


Figure .12 : Représentation schématique d'une molécule de tensioactif.

Avec l'adsorption aux interfaces, la propriété la plus intéressante des tensioactifs dans l'eau est certainement leur capacité à former des agrégats ordonnés, une fois que leur concentration dépasse un certain seuil, la concentration micellaire critique (CMC). La CMC est alors définie comme étant la concentration au-delà de laquelle les molécules de tensioactifs s'auto associent et s'arrangent sous forme d'agrégats particuliers appelés micelles.

II.2. Classification des tensioactifs.

Les agents tensioactifs sont historiquement répartis selon la charge qu'ils libèrent en solution aqueuse.

II.2.1 .Tensioactifs cationiques.

La partie hydrophile est chargée positivement Ces surf actifs possèdent un ou plusieurs groupements qui s'ionisent en solution aqueuse en donnant naissance à un cation organique tensioactif et à un anion de faible masse moléculaire. En pratique, ces tensioactifs appartiennent soit à la famille des amines grasses soit à celle des hétérocycles azotés.

La propriété qui les distingue des autres tensioactifs et qui assure leur développement, est leur caractère bactéricide. De plus, ils ont la propriété physicochimique de s'adsorber très facilement sur les surfaces chargées négativement, normalement hydrophiles, pour les rendre lipophiles.

II.2.2. Tensioactifs anioniques.

La partie hydrophile est chargée négativement. Les tensioactifs anioniques s'ionisent en solution aqueuse pour fournir un anion organique tensioactif et un cation généralement de faible masse moléculaire, souvent un métal alcalin.(voir Tableau N°3)

II.2.3. Tensioactifs amphotères :

La partie hydrophile comporte une charge positive et une charge négative, la charge globale est nulle. Les tensioactifs dits amphotères possèdent deux groupes fonctionnels, l'un anionique et l'autre cationique, comme par exemple les alkyl aminoacides et les bétaines. Selon les conditions du milieu, ils peuvent s'ioniser en solution aqueuse en conférant

au tensioactif un caractère anionique aux pH alcalins et un caractère cationique aux pH acides. En milieu acide, ils se comportent comme des cationiques.

II.2.4. Tensioactifs non ioniques :

La molécule ne comporte aucune charge nette. Ces surfactants sont constitués de substances qui ne s'ionisent pas en solution aqueuse : leur charge est donc a priori nulle. Cependant, ils ont la particularité de posséder de longues chaînes polaires capables de former des liaisons hydrogène avec des molécules d'eau. Ce type de tensioactif se forme par condensation d'alcools gras et d'oxyde d'éthylène. (Voir Figure 13 , et le Tableau N° 3).

Tableau N°3. Classification des TensioActifs.

Classes	Groupes	Exemples
Tensioactifs Anioniques	Savons	Stéarate de Sodium $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-COO}^-\text{Na}^+$.
	Dérivés sulfatés	Lauryl Sulfate de sodium $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-CH}_2\text{-OSO}_2^-\text{Na}^+$.
	Dérivés Sulfonés	Dodécyl Benzene sulfonate $\text{C}_{12}\text{H}_{35}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-\text{Na}^+$.
Tensioactifs Cationiques	N-Aliphatiques	Bromure de Cétyl Triméthyl Ammonium(Bromide , Chloride) $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{-N}^+\text{-(CH}_3\text{)}_3\text{-Br}^-$.
Tensioactifs Amphotères	Bétaines	N-Alkyl Bétaines . $\text{R-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-(CH}_2\text{)-COO}^-$
Tensioactifs non Ioniques	Aminoacides	Alkyl-Amin-Mono Propionate. $\text{R-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO-H}^+$
	A liaison Ester	Esters de Glycérol $\text{HOH}_2\text{C-CHOH-CH}_2\text{O-OC-R}$
	A liaison Ether	Alcools Polyxyéthélenés $\text{R-O(CH}_2\text{-CH}_2\text{O)}_n\text{H}$.
	A liaison Amide	Diéthanolamides. $\text{R-CO-N(CH}_2\text{-CH}_2\text{OH)}_2$.

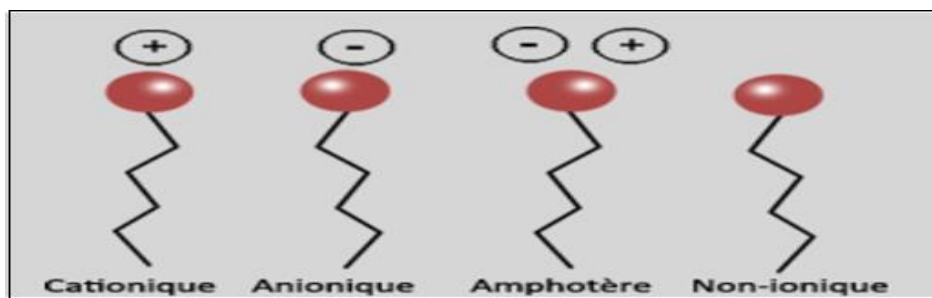


Figure .13. Les différentes classes des émulsifiants [10].

II.5. les Argiles organophiles.

II .5.1. Généralités sur le mécanisme d'adsorption des surfactants cationiques.

L'adsorption des surfactants cationiques sur l'argile est d'un grand intérêt et d'une importance fondamentale. Elle a suscité beaucoup de travaux de recherches [11] L'adsorption des surfactants sur des substrats minéraux est régie principalement par des interactions

électrostatiques et hydrophobiques qui incluent à la fois l'interaction entre le surfactant et la surface du substrat et l'interaction mutuelle entre les molécules du surfactants. A faible recouvrement de surface, les cations du surfactants s'adsorbent physiquement comme ions individuels sur les sites de surface à charge négative. Dans cette première étape d'adsorption les cations s'échangent avec des protons ou cations présents à l'interface solide liquide.

Le surfactant se fixe sur la surface par sa partie hydrophile une fois la charge de la surface compensée, la force motrice d'adsorption du surfactant est affaiblie. La surface devient hydrophobe.

Si ce type de recouvrement n'est pas capable de former une monocouche sur la surface de l'argile, un recouvrement supplémentaire aura lieu grâce à des forces de Van Der Waals.

Les molécules de surfactants se fixent à la surface par leur partie hydrophobe.

II .5.2. Echange des cations interfoliaires par des cations organiques.

Les argiles naturelles ou synthétiques sont des minerais hydrophiles qui, par un traitement chimique peuvent être rendues organophiles, c'est à dire compatibles avec les polymères organiques conventionnels.

Parmi les méthodes de modification organophiles, l'échange cationique est celle la plus couramment mis en oeuvre. Les cations les plus fréquemment utilisés sont les ions alkyl ammoniums. La substitution est réalisée en milieux aqueux, car le gonflement de l'argile facilite l'insertion des ions alkyl ammoniums au sein des galeries inter foliaires. Après filtration de la suspension et séchage de l'argile, la présence des ions alkyl ammoniums à la

surface des feuillets, des particules primaires, et des agrégats confère à l'argile un caractère organophile. De plus, leur intercalation entre les feuilles entraîne une augmentation de la distance inter foliaire [12]. Pour rendre une argile organophile, il faut tenir compte [13]

- de la nature de l'argile ;
- de sa densité de charge ;
- de la nature des cations de compensation ;
- de la nature des cations que l'on souhaite intercaler ;
- les conditions de mise en oeuvre (la concentration de la solution, la durée de la réaction, la température,...).

II .5.3. Influence de la nature de l'argile :

La quantité d'ions modifiants adsorbée à la surface des feuillets dépend du nombre de sites accessibles, donc de la CEC et de la structure du minérale argileux. Par exemple, dans le cas de vermiculites, les cations compensateurs peuvent être hydratés, car la densité de charges est moins importante que dans le cas de micas. Cependant, la CEC des vermiculites est très élevée (environ 200 meq/100g) et un échange cationique trop important peut également être contraignant pour la réalisation de nano composites. En effet, la diffusion de molécules dans les espaces inter foliaires peut être limitée par un encombrement stérique trop important [14]

II.5 .4. Influence de la densité de charge.

Les substitutions isomorphes de la montmorillonite se situent dans les couches octaédriques. Les interactions électrostatiques avec les cations compensateurs sont donc atténuées par la couche tétraédrique. Ceci présente le compromis le plus intéressant entre une CEC suffisamment importante pour permettre une modification organophile de qualité sans encombrer stériquement l'espace inter foliaire, et suffisamment faible pour permettre la séparation des feuillets en milieux aqueux.

II .5.5. Influence du cation compensateur.

Le cation compensateur inorganique de l'argile que l'on veut remplacer a également une influence. Ceci est lié à son rôle lors de la dispersion de l'argile en solution aqueuse.

Les cations les plus gros et les fortement chargés limitent l'ouverture des espaces interfoliaires et sont moins facilement échangeables.

L'effet de la charge portée par le cation a également été observé par (*Mac Atee ,Am 1959*). Il a prouvé que pour un même ion alkyl ammonium, un échange total se fait avec une montmorillonite sodique alors qu'il reste limité à 70 ou 80 % avec des montmorillonites contenant des ions calcium ou magnésium.

En résumé, plus le cation compensateur est petit et mobile, plus l'échange cationique est facilité. Les cations compensateurs le plus fréquemment présents dans les argiles peuvent donc être classés par ordre croissant d'aide à l'échange cationique : $\text{Cs}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$.

II .5.6. Influence de la nature de l'ion alkylammonium.

Le type d'ion alkylammonium joue un rôle important sur l'échange cationique. En effet, la longueur de la chaîne carbonée, la taille et la forme de la tête polaire, ainsi que les groupements organiques portés par l'ion ont des influences non négligeables sur l'efficacité de l'échange.

L'augmentation de l'espace interfoliaire, est liée à la longueur de la chaîne carbonée de l'ion alkylammonium[15] Ainsi, en augmentant la longueur de la chaîne carbonée, on augmente la contribution entropique de l'énergie d'adsorption et on développe plus d'interactions de Van der Waals.

La fixation des cations organiques dépend également de la taille et de la forme de la tête polaire [16]. Les résultats des travaux de *Mac Atee* [17] ont montré que les ions issus d'amines primaires ne s'adsorbaient pas en quantité suffisante pour atteindre la CEC contrairement aux ammoniums quaternaires.

Il a également été démontré que la force des liaisons des dérivés aminés décroît fortement des composés primaires aux secondaires et aux tertiaires.

II .5.7. Organisation des ions alkyl ammonium à la surface des feuillets.

Il n'est pas aisé de maîtriser la structure obtenue après la modification organophile, car les chaînes peuvent adopter différentes conformations au sein de l'espace interfoliaire[18],

le d'arrangement obtenu dans ces espaces est fortement dépendant de la concentration initiale en alkyl ammonium par rapport à la CEC de la montmorillonite. En effet, l'adsorption de la première couche d'ions à la surface est liée au processus d'échange cationique, mais les couches adsorbées par la suite sont liées à la première par des interactions chaîne/chaîne de type Van der Waals et suivent des lois d'adsorption classiques. Lagaly a décrit les conformations probables des ions alkylammonium à la surface des feuillets. Selon la longueur de la chaîne carbonée et le déficit de charges du feuillet, ils peuvent s'organiser en monocouches, en bicouches, suivant un arrangement pseudo trimoléculaire ou de type paraffinique .

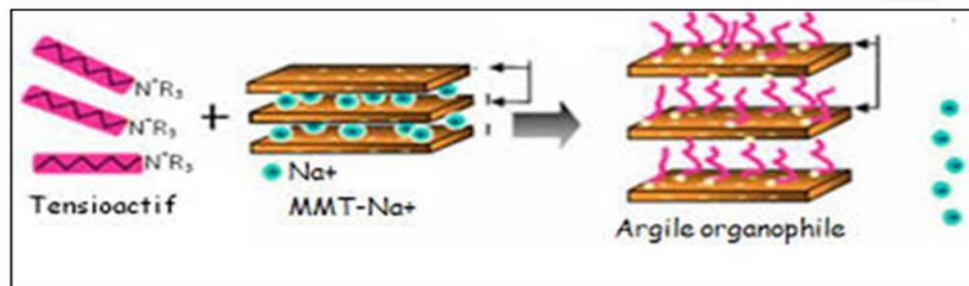


Figure 14. Conformations probables des ions alkylammonium à la surface des feuillets selon Lagaly.

Par ailleurs, *Gherardi, 1998* a décrit l'organisation d'ions alkylammonium de chaînes carbonées possédant plus de douze groupements méthylène, dans le cadre d'adsorption supérieure à la CEC et ses conséquences sur l'organisation multi-échelle des montmorillonites en solution aqueuse. L'auteur constate que si la concentration initiale en ions est égale à la CEC de la montmorillonite, l'argile est totalement hydrophobe et floccule du fait des interactions entre chaînes carbonées. Les particules primaires sont alors composées de 7 à 8 feuillets. Les interprétations et les propositions de conformations des chaînes faites par Lagaly utilisent uniquement des mesures de diffraction de rayons X et se basent sur l'hypothèse du cas idéal d'un arrangement des carbones de la chaîne alkyle en conformation trans.

Vaia et Al [18] ont montré en mesurant par spectrométrie Infra Rouge les variations des longueurs d'ondes associées aux vibrations des groupements méthylène, et ont affirmé que cette hypothèse n'était pas vérifiée.

L'utilisation de la modélisation par dynamique moléculaire permet désormais de confirmer que l'organisation des chaînes dans les galeries est plus complexe que celle décrite par Lagaly dans les années 80. Les travaux de modélisation de *Hackett et al* (ont montré que les chaînes alkylammonium présentaient dans les espaces interfoliaires une forte tendance à se coucher sur la surface des feuillets tant que la densité de la matière organique dans cette espace reste faible. Le passage d'une monocouche à une bicouche puis à un arrangement pseudo-trimoléculaire se fait pas à pas en fonction de la densité de matière dans l'espace

interfoliaire. *Pospisil et al [20]* ont mis en évidence que l'augmentation de la concentration en ions alkylammonium lors de l'échange cationique permettait d'obtenir des distances interfoliaires plus importantes dues à l'obtention de structures paraffine.

II .5.8. Capacité d'adsorption des argiles organophiles et applications.

Pour la plupart, plus la quantité de la matière organique d'un organo argile augmente, plus la capacité d'adsorption augmente aussi. En outre, les cations à chaîne alkyl linéaire possèdent de plus hautes capacités d'adsorption que celles des cations cycliques similaire [21], *Soule et Susan [22]* ont démontré quand la chaîne carbonée est longue, l'adsorption

des composés organiques non ionique passe d'un mécanisme d'adsorption à celui d'un partage.



CHAPITRE III. ADSORPTION

CHAPITRE III. ADSORPTION ET LES METAUX LOURDS**ADSORPTION :****III. Introduction**

Lorsqu'on immerge un solide dans un liquide, il se forme entre les deux, une couche dont les propriétés sont très différentes de celles du reste de la solution. Si la surface du solide est électriquement chargée (cas des oxydes métalliques, des minéraux en général et des argiles en particulier), l'interface liquide-solide acquiert des propriétés électriques. Ainsi le dépôt des limons dans le delta des fleuves s'explique par les variations des propriétés électriques de surface des argiles entre une eau douce et une eau salée.

L'interface est aussi le siège d'échanges de matière, Lorsqu'on plonge de la bentonite dans une eau de pH neutre, le pH décroît brusquement vers les valeurs acides, il y a donc un échange d' H^+ entre l'argile et la solution.

L'adsorption étant un phénomène localisé à l'interface liquide-solide, la structure et les propriétés de cet interface seront déterminantes [22].

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscible [23].

Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës :

Gaz/Liquide, Liquide/Liquide, gaz/solide et solide /solide.

A. Principes d'adsorption Liquide/ Solide**1. Phénomène d'adsorption**

L'adsorption est un phénomène superficiel qui se produit à la couche séparatrice de deux milieux et qui consiste en une adhésion des molécules à la surface d'une matière adsorbante grâce à l'attraction moléculaire, cela implique que seules les molécules se trouvant à la surface de la matière adsorbante sont actives, tandis que celles qui se trouvent au sein de celle-ci n'y participent pas, parce que leurs forces d'attraction sont neutralisées par celles des molécules voisines [24].

Le terme surface, doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grains non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures, cavernes, capillaires et les pores accessibles aux molécules de la phase liquide.

Le solide est appelé adsorbant, le liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat.

L'adsorption s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système, c'est un phénomène exothermique.

2. Propriétés d'adsorption

L'adsorption est en général physique ou chimique et se déroule seulement à l'interface.

a) Adsorption physique

La fixation est due à des forces d'interaction physique entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Ces forces d'interactions, qui font intervenir les forces de Van der Waals, ainsi que les liaisons hydrogène sont de nature physique sans transformation de la surface.

Cette physisorption est un processus qui ne requiert que les énergies de l'ordre de quelques Kilocalories par mole, elle est favorisée par un abaissement de la température [25].

b) Adsorption chimique

Elle est accompagnée par une réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat ; c'est-à-dire avec une transformation de la surface.

Il en résulte que dans la chimie sorption l'adhésion des molécules est beaucoup plus forte que dans l'adsorption physique. Elle met en jeu des énergies en général supérieures à 10Kcal/mole.

Elle est favorisée en général par un accroissement de la température.

L'adsorption physique est un phénomène exothermique.

Le tableau suivant résume les principales différences entre les deux types d'adsorption.

Tableau III-1: Différences principales entre les deux types d'adsorption.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Physique	Chimique
Chaleur d'adsorption	$\leq 6\text{Kcal/mole}$	$> 10\text{Kcal/mole}$
Température du processus.	Favorisée par un abaissement de la température	Favorisée par accroissement de la température
Désorption	Facile	Difficile
Spécificité	Non spécifique	Spécifique (dépend de la nature des liens)

3. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Les principaux facteurs influençant l'adsorption sont, l'adsorbant, l'adsorbat, et la température de l'adsorption.

a) L'adsorbant

Son influence peut être liée aux dimensions des pores, à la surface spécifique [25].

b) Dimension des pores

Son rôle est plus important lors de l'adsorption des corps dissous, que lors de celle des gaz, du fait que les dimensions des particules des corps dissous peuvent varier dans des limites plus vastes que les dimensions des particules des gaz. Ainsi, le bleu de méthylène, composé de molécules volumineuses, est adsorbé quatre fois plus sur un charbon à gros pores que sur un charbon à pores fins.

4. Nature de l'adsorbant

On peut classer les adsorbants en :

Adsorbants apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires (exemple du charbon, du graphite, talc, etc.).

Adsorbant polaires, qui adsorbent les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective.

Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront fixés.

Parmi ces adsorbants polaires, on cite les silicagel et les argiles diverses.

5. Influence de l'adsorbant

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous, ainsi :

Les composés aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatiques possédant le même nombre de carbone.

L'introduction, dans les composés du groupe hydroxyle, abaisse en principe, la grandeur de l'adsorption [26].

6. Influence de la Température

Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique), de sorte qu'on une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant.

Par contre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption.

7. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption [26]. Ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible, il est

admis, en général, que le processus dynamique de l'adsorption dans un système hétérogène peut être séquencé en cinq étapes [26].

- Transport des réactifs vers la surface du minéral,
- Adsorption des réactifs à la surface du minéral,
- Réaction chimique de surface,
- Désorption de produits de la réaction de la surface,
- Transport des produits loin de la surface.

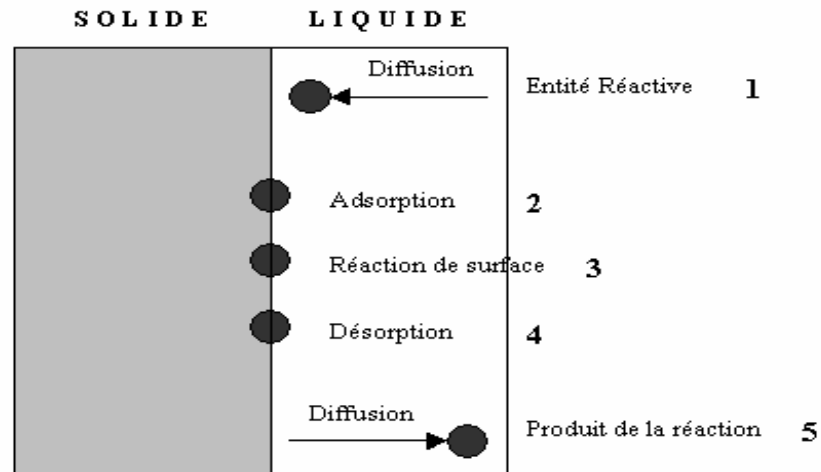


Figure III-1: Les cinq étapes élémentaires observées lors de la dissolution d'un solide à interface solide/solution aqueuse (modifié de Trudgille, 1986).

B. Application industrielle de l'adsorption Liquide/Solide

Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont nombreuses [27].

Les traitements les plus importants concernent :

- La décoloration des jus sucrés.
- Les purifications des divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales.
- Le traitement des eaux.
- La dessiccation de produits organiques industriels



CHAPITRE VI.
Les Métaux lourds

CHAPITRE VI. Les Métaux lourds

VI.1. Les métaux lourds :

Les métaux lourds sont généralement définis comme des éléments métalliques naturels dont la masse volumique est supérieure à 5000kg/m^3 . Ils sont présents naturellement dans notre environnement et utilisés massivement dans l'industrie. Généralement émis sous forme de très fines particules, ils sont transportés par le vent et se disséminent dans les sols et les milieux aquatiques, contaminant ainsi la flore et la faune, et se retrouvant dans la chaîne alimentaire.

Certains métaux sont essentiels à l'organisme, d'autres n'ont aucune fonction biologique. Mais même indispensables, ils peuvent s'avérer toxiques à forte concentration ; mais leur toxicité ne dépend pas seulement de cette concentration, elle est aussi fonction de leur spéciation, c'est-à-dire de la forme chimique sous laquelle ils sont présents dans notre environnement. Focus sur les métaux lourds les plus toxiques et les moyens de les éviter.

IV. .2 Quelques bases sur les métaux lourds :

VI.2.1 Définition :

Il n'est pas si simple de définir les métaux lourds ! Leur définition n'est en effet pas basée sur la chimie mais sur un concept industriel. Comme dit précédemment, ils sont souvent définis comme les éléments métalliques ayant une masse volumique supérieure à 5000kg/m^3 , mais ce seuil est parfois ramené à 4000kg/m^3 . Selon la définition historique, il n'existe que trois métaux lourds : le mercure, le plomb et le cadmium. La classification périodique des éléments permet aussi d'identifier comme métaux lourds tous les éléments compris entre le cuivre (Cu) et le plomb (Pb). Enfin, certains les définissent comme tous les éléments métalliques à partir de la quatrième période de la classification périodique.

Alors en définitive, quelle définition donner aux métaux lourds ? L'Europe a proposé une définition retenue pour le droit européen et celui des Etats-membres : «un métal lourd désigne tout composé d'antimoine, d'arsenic, de cadmium, de chrome hexavalent, de cuivre, de plomb, de mercure, de nickel, de sélénium, de tellure, de thallium et d'étain, ainsi que ces matériaux sous forme métallique, pour autant qu'ils soient classés comme substances dangereuses». C'est sur cette définition que nous baserons notre synthèse sur les métaux lourds.

VI.2.2.Utilisation:

Tous les métaux lourds sont présents naturellement à l'état de traces dans l'environnement. Cependant, pour nombre d'entre eux, l'activité humaine a fortement augmenté leur présence. Ils sont notamment utilisés dans de nombreux matériaux quotidiens, purs ou sous forme d'alliage. On peut ainsi les employer dans les aciers inoxydables, les matériaux du bâtiment, les munitions, les matériaux médicaux, la bijouterie...

La combustion de matières fossiles solides ou liquides (charbon, pétrole) peut également contribuer au rejet de métaux dans l'environnement, via les cendres, vapeurs et fumées.

VI.2.3.Effet global sur la santé

L'impact sur la santé des métaux lourds dépend de leur espèce chimique, de leur concentration, de leur biodisponibilité et de leur passage dans les chaînes alimentaires. Certains éléments n'ont aucun rôle dans le maintien de l'homéostasie de l'organisme et sont directement toxiques, comme le mercure, le plomb ou le cadmium, d'autres sont indispensables (appelés oligo-éléments) comme le sélénium ou le fer. Enfin, certains sont neutres et considérés comme biocompatibles avec l'organisme, et sont ainsi utilisés en médecine, comme le titane et l'or par exemple.

V. 3 Le cuivre :



1.

OÙ LE TROUVE-T-ON

Naturellement présent dans la croûte terrestre, le cuivre est essentiel au développement de la vie sur Terre. Il s'agit du plus ancien métal utilisé par l'homme (traces de fusion du cuivre dans des fours datant d'il y a 7000 ans).

98% du cuivre est utilisé sous forme du corps simple métallique ou en alliage, généralement grâce à ses propriétés physiques : malléabilité, ductilité, conductivité et résistance à la corrosion. On le retrouve notamment dans :

- Les équipements électriques et électroniques (électroaimants, relais, barres de distribution, commutateurs, circuits imprimés)
- La fabrication des radiateurs pour ordinateurs, des tubes à vide, des tubes à rayons cathodiques
- L'architecture : toitures, paratonnerres
- Bijoux, instruments de musique
- Composés chimiques : compléments alimentaires et fongicides pour l'agriculture (sulfate de cuivre, carboxylates de cuivre)
- La médecine : fabrication de composés antimicrobiens, marqueur radioactif, fabrication de certains stérilets
- Le matériel de cuisine
- **RISQUES SANITAIRES**

A très faible dose, le cuivre est un oligo-élément bien connu. Le corps humain contient environ 150mg de cuivre sous diverses formes, les besoins quotidiens étant autour de 2mg chez l'adulte. Le cuivre est indispensable au fonctionnement de l'organisme : système nerveux, appareil cardiovasculaire, croissance osseuse, immunité, régulation métabolique, système reproducteur.

Cependant, le cuivre peut également être toxique. En effet, il va augmenter la formation d'espèces réactives de l'oxygène, responsables du stress oxydant. L'empoisonnement aigu est rare en raison de la réaction de l'organisme : la contamination aux poussières de cuivre peut provoquer un état de malaise fiévreux, autrefois dénommé « la fièvre du fondeur ». De fortes doses de cuivre peuvent provoquer des dommages irréversibles aux reins et au foie et entraîner la mort.

L'exposition chronique peut provoquer une irritation des zones affectées, notamment les muqueuses, les fosses nasales, les yeux. Elle entraîne des maux de tête, des

maux d'estomac, des vertiges, des troubles digestifs tels que des vomissements et diarrhées. Il existe également des troubles de la reproduction. Des travaux menés sur des rats ont montré que l'inhalation prolongée de chlorure de cuivre entraînait une immobilisation non réversible des spermatozoïdes [30]. Lors d'une intoxication chronique au cuivre, il est très difficile d'établir la réalité de cette intoxication ; en effet le cuivre est stocké dans le foie et n'est pas dosable dans le sang. Il faut attendre le dépassement de la capacité de stockage hépatique pour en retrouver des traces lors d'analyses sanguines. Dans le sang, le cuivre interfère avec le métabolisme du fer et provoque des anémies. On retrouve également des pathologies.

[Anonime1]

VI 4. Étude expérimentale

VI 4. 1. Introduction

Notre étude expérimentale à porté sur :

VI. IV4 .1.Préparation des adsorbants telles que, la bentonite sodique et pontée avec le tensio actif cationique : le Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide ($C_{19}H_{42}NBr$) en suivant les opérations la purification et la sodification.

VI 4.2. Le pontage de la bentonite avec le tensio actif .

VI 4.3.Etude de l'interaction de ces deux matrices (la Bentonite sodique ; et la Bentonite ponté) avec le Cuivre.

VI 4. 4. Enfin nous étudions l'interaction chimique de ces matrices avec le le Cuivre. notamment la cinétique de sorption du cuivre $Q = F(T)$.

VI 4. 5. Méthodes de caractérisations et matériels utilisés :

VI 4. 5.1. La diffraction des rayons x (DRX).

VI 4. 5.2. La spectroscopie Infra Rouge par transformer de Fourier (IRTF).

VI 4. 5.3. La spectrophotométrie U.V visible.

Les différents résultats obtenus seront interprétés et discutés.

VI 4.6. Préparation des adsorbants

VI 4. 6. 1. Traitement préliminaire :

VI 4. 6. 1.1 Purification de la bentonite

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle consiste à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite,...), que de la matière organique. Ce procédé est réalisé selon le mode opératoire suivant :

120g d'argile sont dispersés dans un b cher de 5L contenant 1,5l d'eau distill e.

L'agitation est maintenue pendant 30 min. Une solution tampon (Citrates de sodium,

Chlorure de sodium et bicarbonate de Sodium), telle que le pH du milieu égale à 7.3.

Le mélange est chauffé sous agitation mécanique à une température de 40C  pendant 60min on ajoute ensuite lentement 3.5g de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, puis il est refroidi est centrifugé à 300 tr/min pendant 15 min.

Le culot d'argile est lavé par une solution d'acide chlorhydrique à 0.1M pendant deux heures (02H). Après centrifugation l'argile est redispers e dans un litre (01l) d'eau oxygéné H_2O_2 à une concentration égale à 0,03M pendant quarante huit heures (48H). Puis chauff e   70C  pendant 30min.

VI 4. 6. 2. Sodification de la bentonite [31]

Opération à pour but de traiter la bentonite purifi e par homoionisation sodique (sodification) qui permet à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques. Permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres (<2 m), qui correspondent à la montmorillonite homoionique sodique, le protocole opératoire suivant a été adopté :

50g d'argile sont introduits dans un b cher contenant un litre de solution de Na Cl pur à 1N La suspension est ensuite agit e à l'aide d'un agitateur mécanique pendant quatre heures (4H) sous une vitesse d'agitation égale à 250 tr/mn à une température ambiante. Après décantation de la suspension, la partie limpide du contenu du b cher est siphonn e.

La suspension est compl t e à un litre avec l'eau distill e est agit e pendant deux (02H) heures. Cette opération est r p t e jusqu'à élimination des chlorures par le contrôle avec le test au nitrate d'argent ($AgNO_3$). Les chlorures éliminés, la suspension obtenue après la décantation est centrifug e à (2500-300) tr/min pendant 20 min.

Le produit obtenu est ensuite séché à l'étuve à 105°C jusqu'à poids constant et est broyé. L'argile échangée au sodium ainsi obtenue est conservée dans un pilulier bien fermé.

Le protocole ainsi décrit et représenté par la figure : 19.

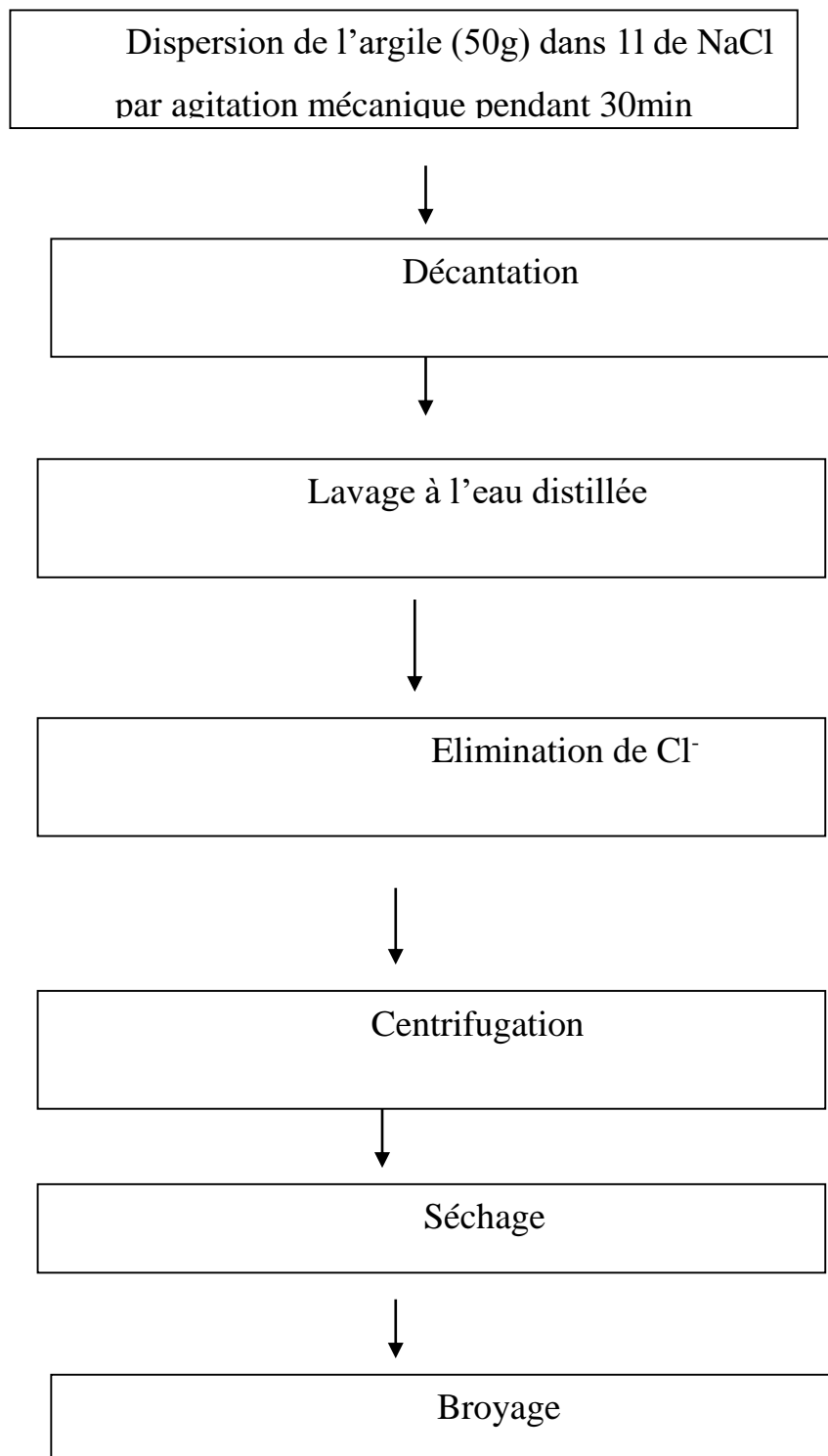


Figure 19 : Schéma du procédé de préparation de l'argile sodique

VI 4. 6. 3. Pontage de la bentonite avec le Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide

($C_{19}H_{42}NBr$) :

Cette opération est basée sur le protocole opératoire suivant :

10g d'argile sodifiée sont introduits dans un bêcher contenant 250ml de **Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide ($C_{19}H_{42}NBr$)** à une concentration égale 10^{-2} M.

Le mélange est agité à l'aide d'un agitateur à hélice pendant six heures avec une vitesse d'agitation égale à 770 tr/min et une température ambiante.

Après la décantation, et la centrifugation de la suspension. Le produit obtenu est séché à $60^{\circ}C$ pendant vingt quatre heures (24 H) et est broyé.

VI 4. 7. Application à l'adsorption. [32]

Examen de l'adsorption, sur les deux matrices argileuses (Bentonite sodique Mont-Na) et la bentonite traitée (pontée) avec le **Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide ($C_{19}H_{42}NBr$)** : préparée, d'un certain nombre de micropolluants organiques susceptibles de polluer les eaux. Comme le Cadmium (Cd) a été également étudié.

Nous nous intéresserons à la fin de ce travail d'étudier la cinétique d'adsorption.

$$Q = F(T).$$

VI 4. 8. Application à l'adsorption :

Examen de l'adsorption, sur les deux matrices les feuilles de figue et la bentonite purifiée et sodique, d'un certain nombre de micropolluants organiques susceptibles de polluer les eaux. Comme le cuivre a été également étudié.

Nous nous intéresserons à la fin de ce travail d'étudier la cinétique d'adsorption.

Et de calculer de quantité absorbé de solution de sulfate de cuivre a différentes masses dans les deux matrices argileuses :

Bentonite brute ; purifié sodique et la bentonite organophile (ponté).

$$Q = F(T).$$

VI 4. 8.1. Traçage de la courbe d'étalonnage :

VI 4. 8.1.1. Traçage de la courbe d'étalonnage :

On utilise un spectrophotomètre CHIMA DZU model 14200 pour déterminer les densités optiques de solution colorée Sulfate de Cuivre (CuSO_4).

Pour déterminer la concentration de solution colorée Sulfate de Cuivre (CuSO_4),

le spectrophotomètre est préalablement étalonné à partir d'une série de solutions à concentration connue. Pour cela on prépare d'abord une solution mère concentrée.

1g/l pour la solution colorée Sulfate de Cuivre (CuSO_4).

A partir de cette solution on prépare une série de solutions filles par dilution de la solution étalon mère dans des fioles jaugées de 250ml.

VI 4. 8. 1.2. Choix du filtre :

Une fois la série de solutions est préparée, on choisit le filtre adéquat.

On verse la solution colorée de la concentration intermédiaire dans la cuve et on détermine la densité optique avec tous les filtres (longueurs d'ondes) de photocalorimètre.

On choisit le filtre avec lequel la densité optique a une valeur maximale.

VI 4. 8. 2. Variation de la densité optique en fonction de la concentration.

On mesure les densités optiques de toutes les solutions préparées et on trace la droite passant par l'origine et le nuage des points sont présentés dans le tableau N°.IV.2

(Voir Figure N°. IV.2.).[20].

Tableau IV.2. Variation de la densité optique en fonction de la concentration :

0.00	(2/250)	(4/250)	(6/250)	(8/250)	(12/250)
0,00	0,260	0,448	0,660	0,800	0,990

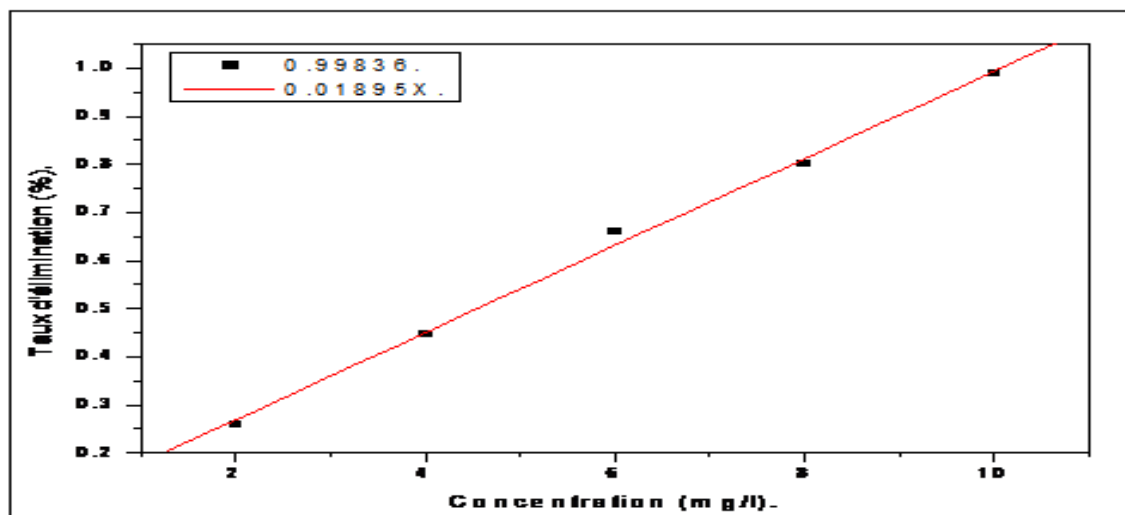


Figure .IV.2. Courbe d'Etalonnage de Solution Sulfate de Cuivre CuSO_4 .

VI 4.8.3. Etude de l'adsorption de Sulfate de Cuivre CuSO_4 à 10^{-2} g/l sur les deux matrices (Les bentonites purifiées et activés) :

L'étude du processus d'adsorption de solution de sulfate de cuivre CuSO_4 à 10^{-2} g/l sur les deux matrices (bentonite brute et activé) est essentiellement effectuée pour déterminer les conditions optimales au bout du quel instant l'équilibre d'adsorption est atteint.

La quantité de colorant adsorbé (Q) est calculée en déterminant la C° résiduelle d'équilibre (C_e) celle-ci et obtenue par spectrophotométrie à 490 nm pour la solution de sulfate de cuivre CuSO_4 à 10^{-2} g/l selon le mode opératoire suivant :

Dans une série de petits flacons en verre de 50 ml ; une masse de (1g) des adsorbants (la bentonite brute purifié, et la bentonite activé) est mise en contacte avec 50 ml de solution de sulfate de cuivre CuSO_4 à 10^{-2} g/l et un pH de 4.9 pour sulfate de cuivre CuSO_4 .

VI 4. 8.4. calcul de la quantité de cuivre adsorbé par les deux matrices argileuses (La bentonite purifiée et sodique , et la bentonite organophile) :

La relation suivante (1) permet de calculer la quantité de cuivre adsorbé pour les deux matrices les deux matrices argileuses [(La bentonite purifié et sodique , et la bentonite organophile (pontée)] à 1g adsorbée pour chaque prélèvement et dans différents temps (0 min jusqu'a 120 min), selon la relation suivante :

La quantité de cuivre adsorbé exprimé en mg de sorbant par g de solide de l'adsorbant.

$$Q = (C_i - C_e)(V / M) \quad \dots\dots(1).$$

Où :

C_i : Concentration initiale ($g l^{-1}$).

C_e : Concentration d'équilibre ($g l^{-1}$), obtenu à partir de la courbe d'étalonnage.

V : Volume de la solution à traiter (ml).

M : Poids de l'adsorbant (g).

Q : Quantité de cuivre adsorbé par unité de masse de l'adsorbant (exprimé en $Mg.g^{-1}$ de l'adsorbant).

VI 4. 9. Matériels et méthodes :

VI 4. 9.1. Méthodes de caractérisations

La caractérisation de la bentonite est basée sur les méthodes suivantes :

VI 4. 9. 2. Méthode de la diffraction X :

L'analyse chimique de la bentonite (montmorillonite) a été effectuée par la fluorescence X.

L'appareil utilisé est de marque Siemens, modèle SRS300, selon le mode opératoire suivant :

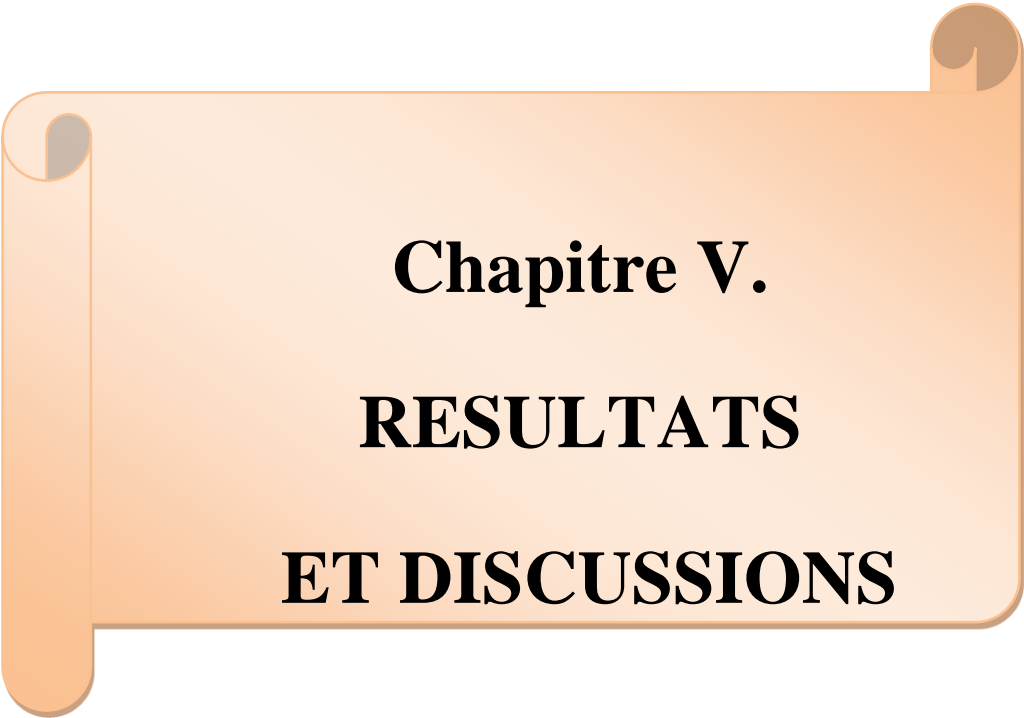
L'échantillon à analyser est préparé comme précédemment, sous forme de perle en utilisant le tétra borate de lithium comme fondant.

VI 4. 9.3. Spectroscopie U.V visible :

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques.

Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre SHIMA DZU modèle 14200.

Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées lors le dosage.



Chapitre V.
RESULTATS
ET DISCUSSIONS

Chapitre V.RESULTATS ET DISCUSSIONS

V.1.Résultats de l'Analyse minéralogique et distances réticulaires des bentonites : brute et sodique (Mont-B ; Mont-Na) :

V.1.1.Résultats De L'Analyse Minéralogique Et Distances Réticulaires De La Bentonite Brute.

Le diffractogramme (spectre) des rayons X de la bentonite brute est donnée par la figure V .1. Il montre que celle-ci est un mélange de montmorillonite et des impuretés en particulier : Illite ; quartz ; orthodoxes et les calcites, ces résultats sont en accord avec ceux de Onal et al, et Bouras et al (2003)qui trouvent que le composé principal de la bentonite est la montmorillonite.[22.99].

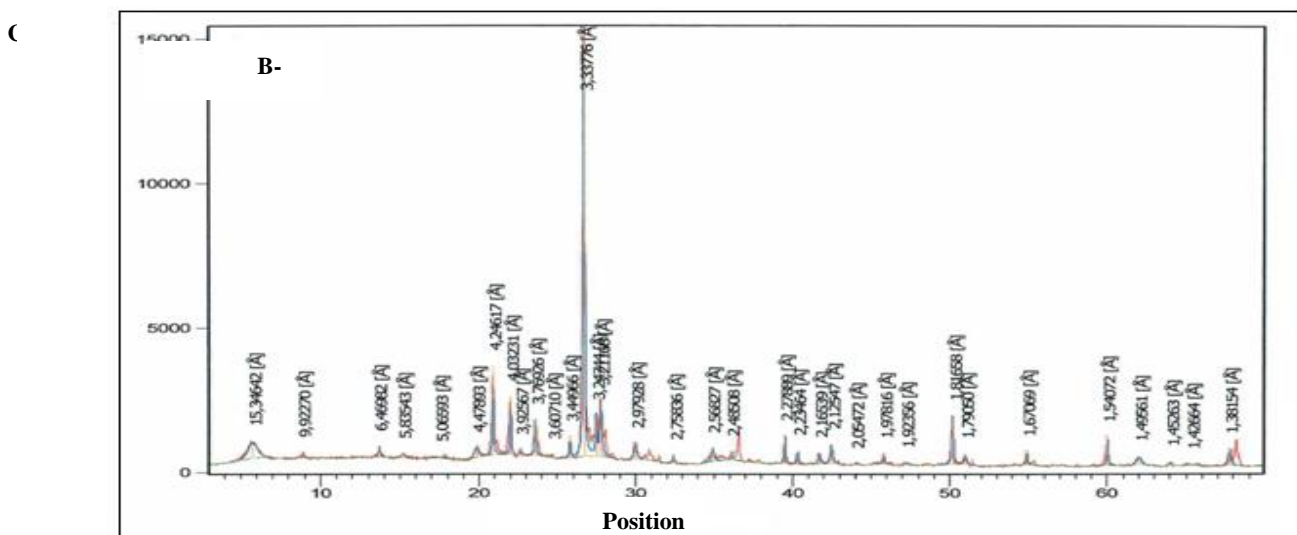


Figure V .1. Diffractogramme de la Bentonite brute.

V .1.2. Résultats d'analyse minéralogique et distances réticulaires de la Bentonite purifié et sodique :

L'examen du diffractogramme de la Bentonite purifié et sodique est représenté dans la figure V .2confirme la disparition des raies suivants (les impuretés) : Illite à $2\Theta = 9^\circ$; orthodase à $2\Theta = 14^\circ$; Quartz à $2\Theta = 21^\circ$; les calcites à $2\Theta = 28.8^\circ$ et $2\Theta = 39.6^\circ$.

Apparition des nouvelles raies plus intenses caractérisant la montmorillonite dans les intervalles de degré diffraction [$2\Theta = (21^\circ ; 35^\circ$ et $38^\circ)$].

Appariation d'un nouveau pic (raie) à $2\Theta = 6.32^\circ$ caractérisant l'Albite.

Abaissement de la distance réticulaire de la bentonite brute après leur purification et sodification elle passe de 15.56\AA à 12.71\AA ; cette baisse est due au départ des cations échangeables (Ca^{+2} ; Mg^{+2} ; K^{+}) ; remplacés par des cations homoionique de sodium Na^{+} et une couche d'eau [23.100].

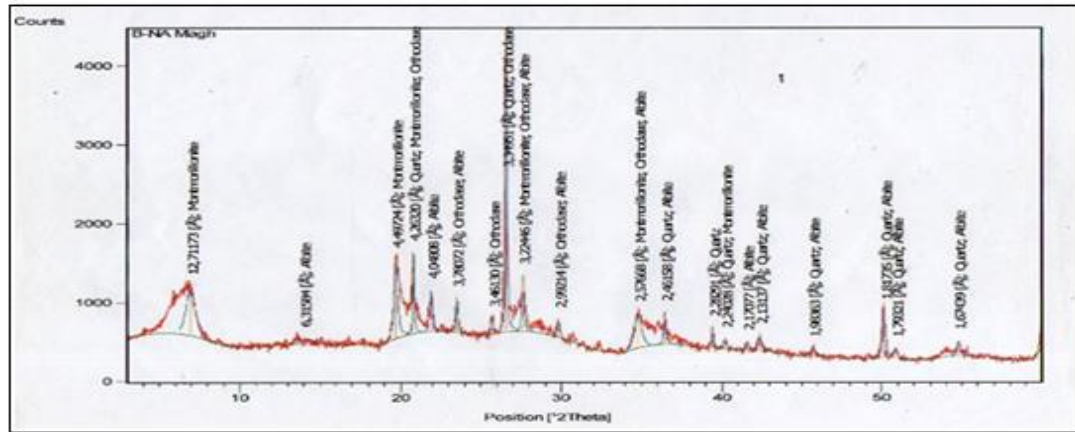


Figure V .2. Diffractogramme de la bentonite purifié et sodique.

V.1.3. Analyse diffractométrique (DRX) de la bentonite ponté (organophile) Mon-Na-C₁₉ :

L'analyse de diffractogramme de la bentonite sodique (Mont-Na) greffée par le tensioactif (HDCTMABr) est représenté dans la figure V.10 . C et montre :

Le diffractogramme montre que laMnt-Naaprès sonintercalation par Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$) respectivement, a également subit des transformations dans sa structure. Il montre une disparition des pic principaux d001 de tous les échantillons étudiés suivit par l'augmentation de la distance réticulaire dans la matrice argileuse ponté ou bien organophile elle passe de 12.85\AA dans le cas de la bentonite sodique à 18.48\AA dans la montmorillonite sodique greffée par HCTABr respectivement, ceci illustre que le tensioactif utilisé est inséré dans l'espace interfoliaire de la bentonite sodique par échange cationique.[12]

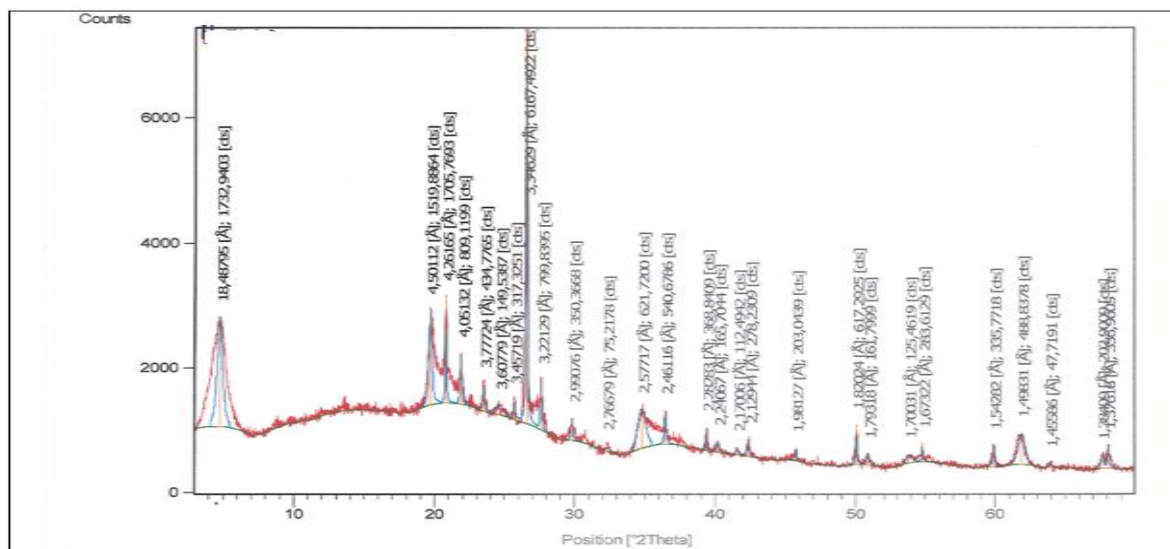


Figure V .2. Diffractogramme de la bentonite organophile (Ponté).

V.1.4. Résultats des analyses des bentonites brute , sodique ,sodiques greffées par (HDCTMABr) par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

V.1.4.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) des bentonites brute, sodiques, et sodique Greffés par (HCTMABr) :

L'analyse spectroscopique IR a été effectuée sur l'ensemble des échantillons :

Les Bentonites : Bentonite , Sodiques, Sodiques Greffées par (HCTMABr) sont représentées dans la figure V.12.

la figure V.12. (a), représente l'analyse spectroscopique IR de la montmorillonite purifiée et sodique qui permet l'identification des groupements fonctionnels suivants :

- ✓ Comme dans le spectre de la bentonite, il ya deux bandes caractéristiques aux vibrations de valence des groupements OH de la couche octaédrique (3626 cm^{-1}) et aux vibrations de valence OH-Fe^{+3} (3445 cm^{-1}).
- ✓ La bande caractéristique aux vibrations de déformation H-O-H des molécules d'eaux (1637cm^{-1}).
- ✓ La bande correspondant aux vibrations de valence de la liaison Si-O (située entre $1000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ et centrée vers 1034 cm^{-1}).
- ✓ le spectre de la montmorillonite sodique illustre aussi des bandes caractéristiques aux vibrations de déformation liées aux substitutions dans la couche octaédrique (entre 920 et 525 cm^{-1}). Les autres bandes d'absorption sont représentées dans le tableau V.3.

- ✚ Les spectres IR des deux montmorillonites sodiques traitées respectivement par les deux tensioactifs sont représentés dans la figure (V.12.a.b.c), l'examen de ces spectres montre :
- ✚ tercalation de tensioactif respectivement dans l'argile sodique avec l'apparition de nouvelles bandes d'absorption de vibration de valence symétrique (allant de 2852 à 2850 cm^{-1}) et antisymétrique (allant de 2925 cm^{-1} à 2923 cm^{-1}) de CH_2 , ce qui indique la formation des argiles organophiles (Mnt-Na-C19).[29]

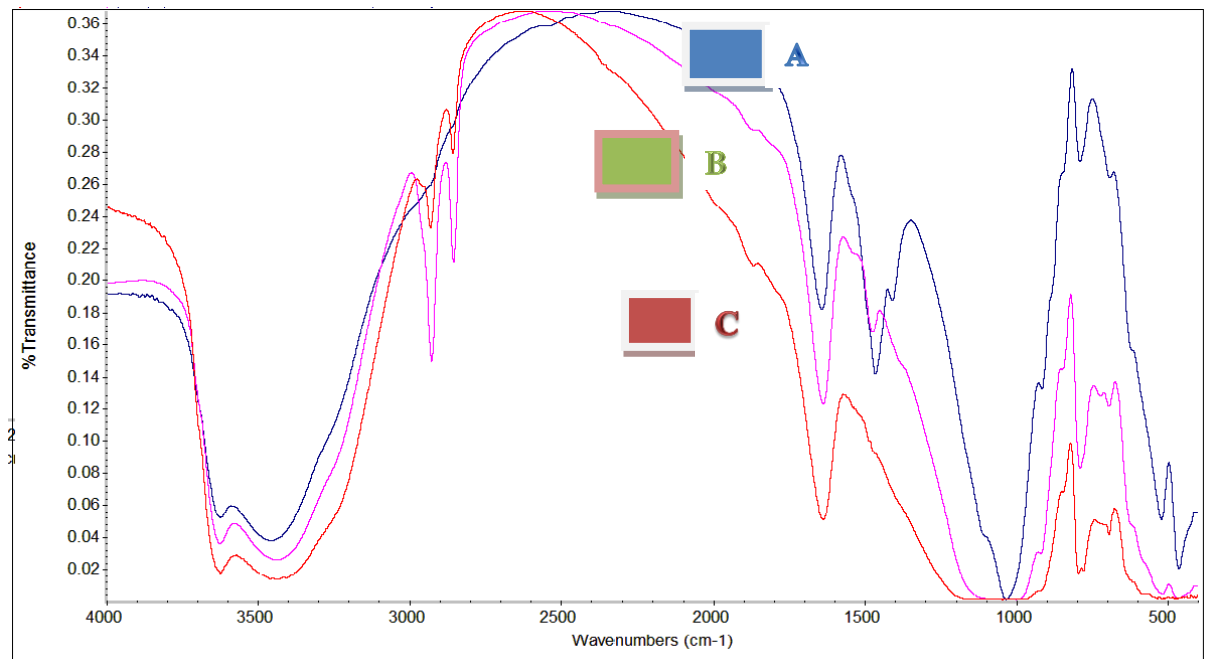


Figure V.12. Spectre Infra Rouge des Bentonites Brute (a) , Sodique (b) ,Organophile(c) .

V. 2. Résultats d'adsorption de cuivre :

V.2. 1. Cinétique d'adsorption :

La cinétique d'adsorption sur les trois matrices argileuses (Ben-brute et Ben-purifié et Ben-activé) sera donnée uniquement pour le cuivre.

Les différents résultats obtenus tracés sous forme de courbes $Q = f(T)$.

La figure : V.4 montre que l'équilibre atteint dans la matrice argileuse brute au bout de 70 min de contacte par contre l'équilibre atteint rapidement au bout de 80 min de contacte dans la matrice argileuse traitée avec le tensionactif (C19H42NBr).

L'allure de ces courbes représentant la cinétique d'adsorption du cuivre, permet de mettre en évidence trois zones.

Augmentation de ces courbes d'adsorption au cours de l'intervalle du temps (0-70)min telle que la quantité de cuivre adsorbé (fixé) est de l'ordre de 370Mg.g^{-1} pour la matrice argileuse ponté et de l'ordre de mg.g^{-1} pour la matrice argileuse brute et purifié .

Ces courbes deviennent uniformes au cours de l'intervalle du temps (70-120) min pour la matrice argileuse acide et dans l'intervalle du temps (50-120) min pour la matrice argileuse purifié (Ben-purifié) ;telles que les quantités de cuivre reste constantes et de l'ordre de 370 mg/g pour la matrice argileuse ponté (Ben - ponté), et de l'ordre de 150 mg/g pour la matrice argileuse purifié (Ben - purifié et sodique).

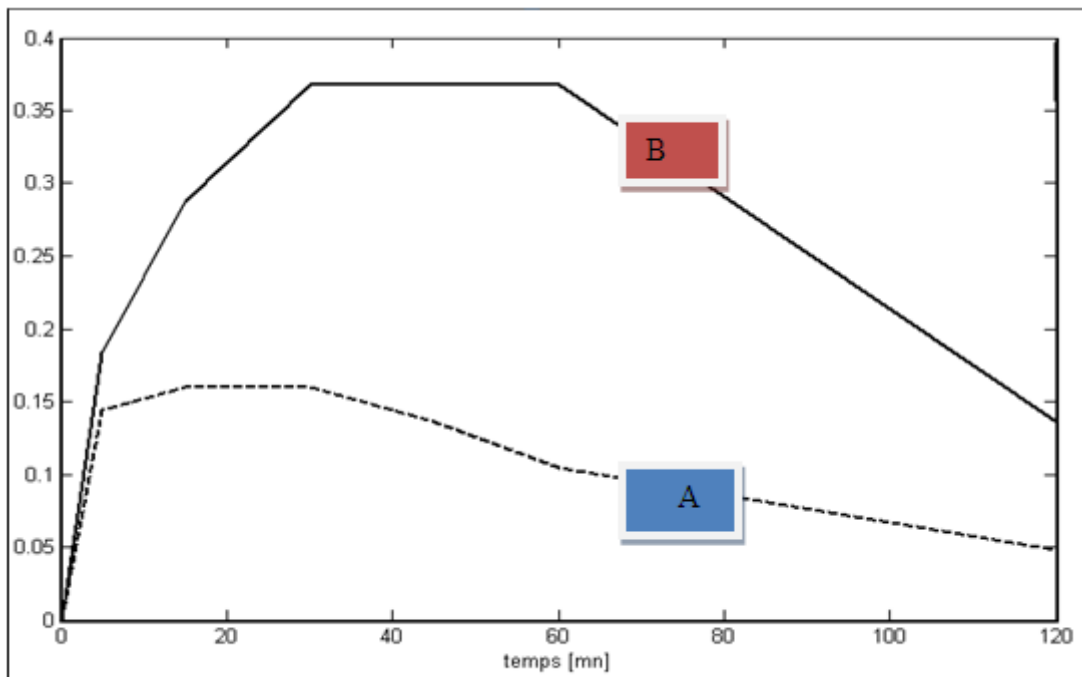


Figure. V.4 : Evolution des Quantités de cuivre adsorbés par les bentonites : Sodique (A), et ponté (B) en fonction du temps.



CONCLUSION GENERALE.

CONCLUSION GENERALE.

CONCLUSION GENERALE.

Cette présente étude avait pour objectif principal le mode de préparation et l'application des argiles pontées dans l'adsorption de certains micropolluants organiques susceptibles d'être présents dans les eaux résiduaires de l'industrie algérienne particulièrement l'industrie de textile et du cuir.

Elle nous a permis de dégager quelques conclusions telles que :

L'analyse minéralogique par la diffraction des rayons x (DRX) montre que les échantillons d'argile bentonitique de Maghnia sont caractérisés par :

Une forte teneur en argile montmorillonitique, une bonne cristallinité, un pourcentage élevé en Si et Al et des distances réticulaires préalables (14 à 16) Å.

Il est à signaler que deux opérations concernant la purification et la sodification de la montmorillonite sont nécessaires lors de la préparation de la matrice Inorgano - organo - montmorillonite (Mon-N-C19H42), elles facilitent la réaction chimique entre la montmorillonite et l'acide acrylique d'où la formation d'une argile organophile hydrophile. Suivant les conditions opératoires précises.

D'après les résultats de l'analyse Minéralogique et l'analyse spectrale par spectroscopie infra rouge à transformé de Fourier (IRTF), montre qu'il ya une réticulation de tension actif ylique (C16H42NBr) dans l'espace interfeuillaire (Lamellaire) de la Montmorillonite sodique. Aussi Les résultats d'analyse spectrale UV. Visible dans le cas de la montmorillonite sodique (Mon-Na) et pontée avec le tensionactif (C16H42NBr) montrent que le phénomène d'adsorption est positif dans les deux cas. Donc on peut préparer une argile organophile algérienne par la valorisation de la Bentonite (Montmorillonite) de Maghnia utilisée comme adsorbant des micropolluants particulièrement le cuivre contenant dans les eaux résiduaires de station de traitement (ONA) l'industrie algérienne .



**Références
bibliographiques**

Références bibliographiques

References bibliographiques :

- [1] S. CAILLERE, S. HENIN. Minéralogie des argiles, Masson et Cie 1963.
- [2] G. MILLOT. Géologie des argiles, Tome 1, Masson 1954.
- [3] G. M. FERNANDEZ, Thèse de doctorat : Etude Expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des argiles par Microscopie à Balayage Environnementale (ESEM) Et l'analyse digitale d'images. p17(2002).
- [4] R. Morel. « Les sols cultivés. Lavoisier, Tec. Et Doc., Paris »., 1989.
- [5] Kahr, F.T. Madsen, Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption, Appl. Clay. Sci, 9, 327 (1995).
- [6]] BLUMESTEIN, Polymérisation des monocouches adsorbées, source :
 - J. Polymer. Sci. 3, 2635-2665, de complexe d'argile-polymère.
- [7]] G.W. BRINDLY et S. RAY (1964). Complexes of Ca-montmorillonite with primary monohydric alcohols, Amer. Mineral-49, 106-119.
- [8] S. YARIV et W. WARDY SLAW (1970), Sorption of hexylamine by montmorillonite, ISR, J. Chem, 8, P 935-945.
- [9]] L. J. MICHO . BARRESO. L. HEGGE et J. J. PINNAVIA MONTAGES.
- R C. ZIELKE . J. J PINNAVAIA et al (1998). Co-Intercalation of Al₁₃ Polycations and nonionic surfactants in montmorillonite clay, Langmuir, 9, 1794-1800.
- [10] SHU et al, (1997), Adsorption of small organic pollutants from aqueous streams by aluminosilicate – based microporous materials, Separ Purify, Technol., 11, 27-36.
- [11]] S. A. BOYD, S. SHAOBAI, J. FLEE, M. MAX MORTLAN et al (2001), In situ clay modification for environmental remediation, Book Of Abstracts, 211th ACS national meeting, New Orleans, March 24-28.
- [12] O. BOURAS. Thèse de magister, Synthèse et caractérisation des montmorillonites pontées à base de bentonite algérienne, PP32-42. 1991.
- [13] M. A. EL DIB et al (1978). Removal of soluble aromatic hydrocarbons from drinking waters, Water Res, 12, 1131-1137.
- [14]] S. EL GUENDI, J. LEBEK et W. WARDYSLAW (1996), Y. S. CHOI et J. CHO (1996), Color removal dyes from waste water using vermiculite, Environ. Technol. 17, 1169-1180.
- [15] J. JEFFREY. STEVENS, J. SHARON, J. ANDERSON And A. BOYD, FTIR Study of competitive Water – Arene sorption, effect of water on adsorption efficiency, clays and clay minerals, Vol. 43. N°3, 318-323, 1995.
- [16] S. YARIV et W. WARDY SLAW (1970), Sorption of hexylamine by montmorillonite, ISR, J. Chem, 8, P 935-945.
- [17]] L. J. MICHO . BARRESO. L. HEGGE et J. J. PINNAVIA MONTAGES.
- R C. ZIELKE . J. J PINNAVAIA et al (1998). Co-Intercalation of Al₁₃ Polycations and nonionic surfactants in montmorillonite clay, Langmuir, 9, 1794-1800.
- [18]] SHU et al, (1997), Adsorption of small organic pollutants from aqueous streams by aluminosilicate – based microporous materials, Separ Purify, Technol., 11, 27-36.

Références bibliographiques

- [19]. T. PERMIEN et G. LAGALY., The rheological and colloidal properties of Bentonite dispersion in the presence of organic compounds: Flow behavior of sodium-Bentonite in water-alcohol, *clay Minerals*, Vol29, pp751-760, 1994.
- [20].] SHU et al, (1997), Adsorption of small organic pollutants from aqueous streams by alumino silicate – based microporous materials, *Separ Purify Technol.*, 11, 27-36.
- [21]. K. WINKER, U. WIESMAN ET KH. RADEKE. Source: *Chemische Technik*, (Berlin DDR, 1949).
- [22] J. FRIPIAT. J. CHAUSSDON et A. DJELLI, *Chimie Physique des phénomènes de surface : Application aux oxydes et aux silicates*, Edition Masson et Cie 1971.
- [23] LOUIS ROBERT., *Adsorption*, J.2730 (3-1989).
- [24] C. H. GILLES . M. CEVAN , T. A. KHAWAS et SIW. SMITH , *Chem.Soc* ,3973 (1960).
- [25] J. JEAN DE ROSIERES., Thèse de doctorat : Cinétique d'adsorption des tensio-actifs anioniques sur les argiles, P.9, 1985.
- [26] G. VERDATTI . *Technologie Chimique Industrielle*, Eynolles, Paris 1968.
- [27] R. MARTCHENKO. *Chimie Physique et colloïdale*, Edition Ecole Supérieure de Q. Y.YUE., O.LI ., B.Y.GAO., A.J.YUAN ., Y.WANG (2006), Formation and characteristics of cationic-polymer-Bentonite , complexes As absorbents for dyes- *Applied clay science (Article In press)* , pp1-8.
- [28] J. SINGH , P. M.HUANG , U. T . HAMMER and W.K.LIAW, Influence of citric acid and glycine on the adsorption of Hg (II) by kaolinite under various PH conditions , *clay and clay Minerals*, Vol44, n°1, 41-48-1996.
- [29] P. GAMBIER et G. SPOSITO, Interaction of citric acid and synthetic hydroxyl-aluminum montmorillonite, *clay and clay Minerals*, vol,39, N°2, 158-166, 1991.
- [Anonime1]:
<https://WWW.asef-asso.fr>