

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Sciences et Technologies

Mémoire de fin d'études

Filière : Génie des procédés

Option : Master en Génie Chimique

Thème

**Élimination des métaux lourds (Plomb) en solution aqueuse par
adsorption sur l'argile Algérienne**

Présenté par :

Mlle. OUHIB Lamia
Mr. Belili Abderrahim

Jury de soutenance :

Mme. LECHEB. F /Professeur à l'Université FST de Boumerdes (Président)
Mme. Mme. BOUGHERARA. S /Professeur à l'Université FST de Boumerdes (Promotrice)
Mme. Mme. DJOUMAD. S/Professeur à l'Université FST de Boumerdes (Co-Promotrice)
Mme. CHERIK. D /Professeur à l'Université FST de Boumerdes (Examineur)

Année Universitaire : 2022/2023

Remerciement

Avant tout, nous tenons à remercier Dieu tout puissant qui nous a donné la santé, la volonté et la patience et qui nous a guidé à réaliser ce modeste travail.

Tout d'abord ; ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu voir le jour sans l'aide et l'encadrement de Mlle. OGAB IBTISSAM (Cadre à SONATRACH-DLAB), on la remercie pour la qualité de son encadrement

exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur, sa disponibilité, son aide, son soutien moral, et son encouragement durant notre préparation de ce mémoire, ainsi que nos chères Promotrice Mme. BOUGHERARA. S et Co-Promotrice Mme. DJOUMAD. S.

Nous remercions Mme. LECHEB. F Professeur à l'Université FST de Boumerdes, qui a fait

l'honneur d'être la présidente de notre jury.

Nous remercions également Mme. CHERIK. D Professeur à l'Université FST de Boumerdes qui a

accepté d'évaluer et examiner notre travail.

Nous remercions l'équipe du Service Analyse-Département Environnement de la Division Laboratoire (Chef de Service, ingénieurs, et technicien) Mme KHENE FRIEL, Mr MENAA RABAH, et Mlle BOUSETA RAJA pour leurs aides pratiques.

*Nous tenons aussi à adresser nos vifs remerciements au chef de
Département Génie des procédés, à nos collègues, et à tous les enseignants.*

*Enfin, nous remercions, tous nos familles, amies /amis, et toutes les
personnes qui nous ont encouragé et soutenu de près ou de loi durant la
réalisation de ce travail.*

Merci à tous

Dédicace

Avec l'expression de ma reconnaissance je dédie ce modeste travail :

*À la femme et l'homme qui n'ont épargné aucun effort pour me rendre
heureuse,*

mes très chers parents : mère et père

*À ma sœur IMENE, et mon frère ABDELHADI qui me sont très chers, ont été
toujours là avec moi et qui m'ont*

accompagné durant toutes mes études

*J'adresse aussi mes dédicaces à mes amies LAMIA, LINDA, RAJA, et IBTISSAM
avec qui j'ai passé des
moments agréables*

LAMIA

Dédicace

Avec l'expression de ma reconnaissance je dédie ce modeste travail :

*À la femme et l'homme qui n'ont épargné aucun effort pour me rendre
heureuse,*

mes très chers parents : mère et père

*À ma chère petite sœur ROMAYSSA, et mes chers frères ABDELLAH, YAKOUB,
et ABDERRAOUF qui ont été toujours là avec moi et qui m'ont
accompagné durant toutes mes études*

*J'adresse aussi mes dédicaces à tous mes amis avec qui j'ai passé des
moments agréables*

RAHIM

Liste des figures

Figure II.1 : Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain : 1-diffusion externe, 2-diffusion interne (dans les pores), 3-diffusion de surface.....	19
Figure II.2 : Classification d'isothermes selon BDDT (Brunauer, Deming, Deming, Teller).	21
Figure III.1. Représentation de la couche octaédrique.....	30
Figure III.2. Représentation de la couche tétraédrique.....	30
Figure III.4. 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.....	32
Figure III.5: Représentation schématique de la structure d'une smectite.....	33
Figure III.2. Structure de la bentonite (La montmorillonite).....	35
Figure III.3. La structure d'une montmorillonite.....	38
Figure III.4. Structure multi-échelle de la montmorillonite.....	39
Figure III. 5. Modes d'associations supposés des feuillets de montmorillonite en suspension selon la théorie de Van Olphen (1964) : (a) dispersion, (b) agrégation face-face, (c) association bord-face, (d) association bord-bord.....	40
Figure IV.1 : Appareils de laboratoire.....	50
Figure IV.2 : Purification de l'argile	51
Figure IV.3 : Lavage par H ₂ O ₂	52
Figure IV.4 : Organigramme de la purification de la Bentonite brute	53
Figure IV.5 : Détermination de pH(pzc) des bentonite.....	55
Figure IV.6 : Microscope électronique à balayage de marque Quanta 650 de FEI	56
Figure IV.7 : Ordinateur de marque HP.....	56
Figure IV.8 : Photos au MEB de Bnt-Na à différentes échelles.....	56
Figure IV.9 : Photo au MEB de Bnt-brut à différentes échelles	57
Figure IV.10 : Diffractogramme DRX des bentonites brute et purifiée	58
Figure IV.11 : Variation du rendement d'adsorption en fonction de la masse des adsorbants	61

Figure IV.12 : Evolution du rendement d'adsorption du plomb en fonction du temps de contact.....	62
Figure IV.13 : Evolution du rendement d'adsorption en fonction du pH.....	63
Figure IV.14 : Evolution du rendement d'adsorption en fonction du temps à différentes concentrations initiales du BM.....	65
Figure IV.15 : Evolution du rendement d'adsorption sur les deux adsorbants en fonction des concentrations initiales du BM à 100 min	66
Figure IV.16 : Evolution du rendement d'adsorption sur les deux adsorbants en fonction du temps à différentes températures du plomb $[Pb(NO_3)_2] = 5ppm$, $m_{Bnt} = 0.005g$, $pH=5,8$.	67
Figure IV.17 : Evolution du rendement d'adsorption sur les deux adsorbants en fonction des températures du plomb $[Pb(NO_3)_2] = 5ppm$, $m_{Bnt} = 0.005g$, $pH=5,8$ à 60 min.....	67
Figure IV.18 : Isotherme d'adsorption du plomb sur la bentonite sodique	68
Figure IV.19 : Modèle de Langmuir pour l'adsorption du plomb sur Bnt-Na	69
Figure IV.20: Modèle de Freundlich pour l'adsorption du plomb sur Bnt-Na	70
Figure IV.21 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du second ordre à différentes concentrations du plomb sur Bnt-Na.....	72
Figure IV.22 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du premier ordre à différentes concentrations du plomb sur Bnt-Na.....	72

Liste des Tableaux

Tableau II.1 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	18
Tableau II.2. Principales caractéristiques physiques des adsorbants	26
Tableau III.1 : Classification des minéraux argileux selon la proportion et la composition des couches T et O	34
Tableau III.2. L'application et utilisation de l'argile dans différents secteur.....	37
Tableau IV.2: Linéarisation des équations des modèles étudiés	69
Tableau IV.3 : Paramètres d'adsorption et validation des modèles étudiés le plomb sur Bnt-Na.....	71
Tableau IV.4: Formes des modèles cinétiques étudiés.....	72
Tableau IV.5 : les valeurs théorique calculé selon les deux modèles cinétiques.....	73

Liste d'abréviations

C.E.C : capacité d'échange cationique.

q_e : Quantité d'adsorption adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

C_e : Concentration en adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/l).

pb : plomb.

$Pb(NO_3)_2$: Nitrate de plomb (solution aqueuse).

NaOH : Hydroxyde de sodium.

HCl : Acide de chlorhydrique.

Bnt-Na : Bentonite Sodique.

Bnt-brute: Bentonite brute.

λ : Longueur d'onde (nm).

ppm: (mg/l).

Résumé :

L'effet du traitement acide de l'argile, une bentonite gisement de Maghnia (Algérie) la caractérisation par Microscopie électronique en balayage (MEB) et la diffraction des rayons-X (DRX) et les modifications qui sont induites par un tel traitement ont été examinés étudiées dans la première partie de notre étude. L'étude de l'élimination des ions Pb^{2+} par adsorption sur des argiles brute et purifiée (Bentonite), objet de la deuxième partie, a concerné principalement les paramètres suivants : - l'effet du traitement acide sur la modification de la surface de cette argile ; - l'effet du comportement adsorptif des ions métalliques Pb^{2+} que l'on retrouve dans les eaux de rejet ; - l'effet du pH des solutions, du temps d'agitation, de la concentration initiale des ions métalliques, de la masse de l'argile et de la présence d'un autre cation métallique. La modélisation du mécanisme d'adsorption et l'étude des équilibres a été faite selon : - les modèles empiriques de Langmuir et Freundlich qui sont appliqués pour décrire les isothermes d'adsorption. - les équations du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre de Lagergren ont été utilisées pour expliquer la cinétique d'adsorption. Les résultats expérimentaux ont montré que l'équation du pseudo-second ordre décrit de manière satisfaisante le mécanisme d'adsorption des ions Pb^{2+} . L'équilibre d'adsorption relatif aux ions Pb^{2+} convient plutôt au modèle de Langmuir.

Remerciement

Dédicace

Liste des figures

Liste des Tableaux

Liste des Abréviations

Résumé

Introduction générale 1

Références Bibliographiques3

Chapitre I : La pollution par les métaux lourds

I.1-Introduction 5

I.2-Généralités sur la pollution 5

I.3-Pollution des eaux6

I.4-Les différents types de pollution 7

I.5-Généralités sur les métaux Lourds 8

I.6-Contamination des eaux par les métaux lourds..... 9

I.7- Effet des métaux Lourds sur la santé et l'environnement 9

I.8-Les différents types de pollution 12

I.9-Généralités sur les métaux Lourds 12

I.10-Contamination des eaux par les métaux lourds.....14

I.11- Effet des métaux Lourds sur la santé et l'environnement 14

Chapitre II : Phénomène d'adsorption

II.1-Introduction 17

II.2-Définition 17

II.3-Types d'adsorption	17
II.4-Mécanisme d'adsorption	18
II.5-Cinétique d'adsorption.....	19
II.6-Les isothermes d'adsorption	20
II.7-Modèles d'isotherme	22
II.8-Paramètres influençant le processus d'adsorption.....	25
II.9-Les adsorbants	25

Chapitre III : Généralités sur Les Argiles

III.1-Introduction sur les argiles.....	28
III.2-Définitions des argiles	28
III.3-Origine des argiles	29
III.4- Structure des argiles (minéraux argileux)	29
III.5-Classidication des minéraux argileux	31
III.6-La bentonite	34
Références Bibliographiques.....	42

Chapitre IV : Partie Expérimentale

IV.1-Introduction.....	49
IV.2-Matériels et réactifs	49
IV.3- Préparation de l'adsorbant	51
IV.4- Caractérisation de l'adsorbant.....	54
IV.5- Etude de l'adsorption de Bleu de méthylène sur la bentonite brute et purifiée.....	59
IV.6-Optimisation des paramètres de l'adsorption du plomb sur la bentonite brute et purifiée.	61

IV.6.1-Effet de la masse de l'adsorbant	61
IV.6.2-Effet du temps	62
IV.6.3-Effet des pH	63
IV.6.4-Effet de la concentration initiale du plomb	64
IV.6.5-Effet des températures.....	66
IV.6.6-Evolution spectrale du plomb	66
IV.7- Etablissement des isothermes d'adsorption	68
IV.7.1- Détermination expérimentale du type d'adsorption.....	68
IV.7.2 Linéarisation des isothermes d'adsorption	68
IV.7.3- Modélisation de la cinétique d'adsorption	71
Références Bibliographiques	74
Conclusion générale.....	75

Introduction générale :

L'eau est à l'origine de la vie sur la terre. Malheureusement, diverses activités humaines : industrielles, urbaines ou agricoles, provoquent sa pollution. A titre d'exemple, les teintures synthétiques utilisées en industrie textile sont déversées directement dans l'environnement aquatique sans aucun traitement préalable. Suite à cette grande menace de l'environnement, de nombreux travaux ont été réalisés sur la dépollution de l'eau au cours de ces dernières années ^[1].

Comme tous les polluants nocifs, les effluents colorés nécessitent un traitement approprié avant de les déverser dans la nature si l'on veut minimiser les risques de nuisances sur la santé humaine, la faune et la flore ^[2]. Pour cela, divers procédés de traitement sont appliqués.

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre. Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des molécules organiques. Toutefois, cet adsorbant à un coût élevé et reste difficile à régénérer. La recherche d'un autre adsorbant efficace et moins coûteux s'avère donc intéressante ^[3].

Les argiles sont considérées aujourd'hui comme étant des matériaux adsorbants intéressants, en raison de leur coût faible, leur abondance sur tous les continents, leur petite taille en condition naturelle (inférieure à 2 μm) fait que ces minéraux développent de grandes surfaces spécifiques. La présence des charges électriques sur cette surface, du fait de leur réactivité vis-à-vis des cations interfoliaires (propriétés d'échange de cations), du gonflement, de la plasticité, confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles. En conséquent ces minéraux sont considérés comme des puits naturels vis-à-vis des polluants organiques et inorganiques.

L'argile qui a fait l'objet de ce travail est connue sous le nom de "bentonite". D'origine initiale « Maghnia (l'ouest de l'Algérie). Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de la montmorillonite. Dans leur état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes.

La bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels (pharmacie, cosmétique, chimie, génie civil, agroalimentaire et particulièrement traitement des eaux). ^[4]

L'objectif de ce travail, est l'amélioration des propriétés absorbantes d'une bentonite à l'état brut, à travers sa purification au moyen d'un protocole de traitement judicieux. En effet,

une étude comparative de l'adsorption d'un métal lourd le plomb (pb) en phase aqueuse, sur la bentonite brute et la bentonite purifiée sodique a été réalisé. Pour se faire, les principaux paramètres influençant l'adsorption du plomb ont été étudiés. Les isothermes d'adsorption ont été établies et la cinétique d'adsorption a été aussi étudiée.

Ce mémoire, est structuré selon quatre chapitres :

- a) **Le premier chapitre**, une synthèse bibliographique sur les métaux lourds.
- b) **Le deuxième chapitre**, consiste en une étude bibliographique sur les types de l'adsorption, et les principaux facteurs influençant l'adsorption, ainsi que les modèles employés pour décrire la cinétique et les isothermes d'adsorption.
- c) **Le troisième chapitre**, présente un aperçu bibliographique sur la structure et les propriétés générales des argiles naturelles et leurs domaines d'applications.
- d) **Le quatrième chapitre** est consacré à l'étude expérimentale, il porte sur l'influence de divers paramètres réactionnels qui sont (la masse d'adsorbant, la concentration initiale du plomb, pH, le temps de contact et la température) sur l'adsorption du plomb par la bentonite brute et sodique. La validation des différents modèles des isothermes et cinétique d'adsorption ont été aussi étudiées.

Finalement, une conclusion générale résumant les principaux résultats de ce travail de recherche est présentée.

Référence Bibliographique :

^[1] Chaheb.N, L'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile brute de Touggourt, Mémoire de Master, Université Biskra 2016.

^[2] Saoudi.S, Hamouma.O, Adsorption d'un colorant basique bleu de méthylène sur une argile acidifié, Mémoire de Master, Université Bejaïa 2012-2013.

^[3] Madani Med.A, Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), Mémoire de Master, Université Biskra 2014.

^[4] Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques, Mémoire de Magistère, Université Setif-1.



CHAPITRE I : La pollution par les métaux lourds

I.1. Introduction

Partout dans le monde, les phénomènes de pollution font l'objet de programmes de surveillance, d'études et de recherches. Compte tenu des risques qu'ils présentent pour la santé et l'environnement.

I.2. Généralités sur la pollution

Les polluants de tous genres contaminent l'eau, l'air et la terre mettant en péril les êtres vivants et les écosystèmes. Polluer c'est rendre dangereux un milieu en répandant des matières toxiques. La pollution est un changement brusque ou à long terme des taux de composantes de l'air, de l'eau ou du sol, par une activité humaine (industrie, agriculture, etc.) qui provoque la dégradation de l'environnement humain, celui-ci étant souvent construit et ressenti. L'eau, élément vital s'il en est, est aussi un agent efficace de transport et de dissémination de la pollution et des maladies. C'est pourquoi nous devons prendre garde avec un soin extrême et une vigilance constante, sa qualité et sa potabilité [1].

Plusieurs définitions ont été proposées pour le terme « pollution », parmi lesquelles la définition de (Ramade 1992)[1] : La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme le sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les modalités de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou à travers des ressources en produits agricoles, en eau, et autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il détient, les possibilités régénératrices du milieu ou encore en enlaidissant la nature [2].

La Directive Européenne 2000/60/CE du 23 octobre 2000 la définit comme : l'Introduction directe ou indirecte, par suite de l'activité humaine, de substances ou de chaleur dans l'air, l'eau ou le sol, susceptibles de porter atteinte à la santé humaine ou à la qualité des écosystèmes aquatiques ou terrestres, qui entraînent des détériorations aux biens matériels, une détérioration

ou une entrave à l'agrément de l'environnement ou à d'autres utilisations légitimes de ce dernier» [3].

I.3. la pollution des eaux :

I.3.1. Définition : [4]

On appelle pollution de l'eau toute modification de la composition de l'eau ayant un caractère gênant ou nuisible pour les usages humains, la faune ou la flore.

Au cours de son utilisation (fabrication, rinçage, lavage), l'eau s'enrichit ou s'appauvrit en substances de toutes sortes (matières insolubles ou dissoutes, matières organiques ou minérales). Les pollutions qui en résultent peuvent se retrouver aussi bien dans les fossés, les rivières, les fleuves, les canaux, les marais, les lacs, la mer, ainsi que dans les eaux souterraines.

I.3.2. Les principales sources de la pollution de l'eau :[5]

I.3.2.1. Les rejets urbains :

Ils proviennent des habitations, et sont généralement véhiculés par le réseau d'assainissement jusqu'à la station d'épuration. Ces eaux se caractérisent par leurs fortes teneurs en matière organiques et en sels.

I.3.2.2. Les rejets agricoles :

Les rejets agricoles renferment diverses substances, d'origines agricoles ou animales. !) s'agit de solution d'engrais lessivés par les sols fortement fertilisés, des produits phytosanitaires (pesticides).

I.3.2.3. Les rejets industriels :

Provenant des usines, ils sont caractérisés par une grande diversité, suivant l'utilisation de l'eau. Tous les produits ou sous-produits de l'activité industrielle se retrouvent concentrés dans l'eau.

I.4. Différents types de pollution :[6].

L'eau, qu'elle que soit douce, salée, l'eau de pluie, l'eau souterraine ou superficielle, peut être souillée par des matières qui peuvent la rendre nocive. Selon le type de polluant, on peut classer la pollution en trois grandes catégories : pollution physique, chimique et biologique (Tableau.I.1).

type de pollution	nature	source
Pollution thermique	Rejets d'eau chaude	centrale thermiques
pollution radioactive	radio-isotopes	Installations nucléaires
matière organique	Glucides, lipides, protides	Effluents domestiques, agricoles, agro-alimentaires
fertilisants	Nitrates, phosphates	Agriculture, lessives
métaux et métalloïdes	Mercure, cadmium, chrome, plomb, aluminum, arsenic	Industries, agriculture, pluies, acides, combustion
pesticides	Insecticides, herbicides, fongicides	Agriculture, industries
Détergents	Agents tensio-actifs	Effluents domestiques
hydrocarbures	Pétroles et dérivés	Industrie pétrolière, transports
microbiologique	Bactéries, virus, champignons	Effluents urbains et d'élevage

Tableau. I.1: Principaux types de pollution des eaux continentales, nature des produits polluants et leurs origines[6].

I.4.1. La pollution par les métaux Lourds :

Dans les écosystèmes aquatiques naturels. Les métaux se trouvent à des faibles concentrations, généralement de l'ordre du nanogramme ou du microgramme par litre. Ces derniers temps, cependant, la présence de métaux lourds contaminants, et spécialement de métaux lourds à des

concentrations supérieures aux charges naturelles, est devenue un problème de plus en plus préoccupant, il faut en imputer la rapide croissance démographique, une urbanisation accrue, l'expansion des activités industrielles, de la prospection et de l'exploitation des ressources naturelles, l'extension de l'irrigation et la propagation d'autres agricoles modernes, ainsi que l'absence de réglementations concernant l'environnement [7].

I.5. Généralités sur les métaux Lourds :

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5 g/cm³. Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces, ce qui explique leur dénomination de « métaux traces » ou « éléments traces métalliques » (ETM). Les ETM sont présents couramment dans la croûte terrestre, aussi l'altération et l'érosion des roches alimentent naturellement les eaux de surface en ETM.

Ils englobent l'ensemble des métaux et métalloïdes présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement. A la différence de la plupart des contaminants organiques, les métaux lourds sont présents à de faibles teneurs (à l'état de traces, moins de 0.1%) dans les sols, les sédiments, les eaux de surfaces et les organismes vivants [8]. Ils sont redistribués naturellement dans l'environnement par les processus géologiques et les cycles biologiques. Les activités industrielles diminuent cependant le temps de résidence des métaux dans les roches.

I.5.1. Source d'émission : [9].

Une quantité importante de métaux lourds est introduite dans l'environnement par l'intermédiaire de source naturelle et artificielle

I.5.1.2. Source d'origine naturelle :

Elles sont dues essentiellement aux éruptions volcaniques, aux météorites, à l'érosion des roches ainsi qu'à la biolixiviation.

I.5.2.2. Sources d'origine artificielle :

Elles sont de loin les plus importantes, et sont générées principalement par les industries minières, les installations de traitement des minerais et les industries de transformation des métaux comprenant les laminoirs, les décapages, les galvanoplastiques et les traitements de surface.

I.6. Contamination des eaux par les métaux lourds : [10].

Il est assez difficile de prévoir l'évolution des métaux lourds dans l'environnement, car il peut subir un certain nombre de transformations (oxydation, réduction, complexion, etc.). Cette évolution dépend fortement du milieu. En effet, la migration des métaux lourds vers la nappe phréatique est fonction de nombreux paramètres :

- ☐ La forme chimique initiale du métal,
- ☐ La perméabilité du sol et du sous sol,
- ☐ La porosité du sol,

- ☐ Le pH dans le milieu acide, les métaux risquent de se solubiliser, alors que dans le milieu alcalin, ils peuvent former des hydroxydes métalliques,
- ☐ L'activité biologique : Certain micro-organismes ont la capacité d'intégrer des métaux, alors que d'autre les solubilisent par acidogènes,
- ☐ Le potentiel redox du sol,
- ☐ La composition minéralogique du sol,
- ☐ La teneur en matières organique du sol : (complexassions des métaux par les substances humiques). Les principales sources de contamination de l'eau sont les suivantes : les eaux usées domestiques et industrielles, la production agricole, les polluants atmosphériques et industriels, les anciennes décharges, l'utilisation des substances dangereuses pour l'eau, la navigation, etc.

I.7.Effet des métaux Lourds sur la santé et l'environnement

I.7.1. Effet sur la santé [11.12]

Les métaux lourds s'accumulent dans l'organisme et provoquent des effets toxiques à court et/ou à long terme. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires, ou autres. Les effets des métaux lourds sur le système nerveux central et leurs symptômes sont :

☞ Irritabilité

☞ Peur

- ☞ Nervosité
- ☞ Inquiétude
- ☞ Instabilité émotionnelle
- ☞ Perte de confiance
- ☞ Timidité (symptôme principal chez les adolescents)
- ☞ Indécision
- ☞ Perte de la mémoire immédiate
- ☞ Toutes les sortes d'insomnies
- ☞ Dépression

e) Symptômes neurologiques :

- ☞ Fourmillement des mains
- ☞ Sentiment de brûlure constante avec endormissement des membres inférieurs (symptôme caractéristique des perturbations dues au mercure)
- ☞ Léger tremblement des mains.

f) Symptômes de la tête :

- ☞ Saignement des gencives
- ☞ Gencives qui se retirent mettant l'os du maxillaire à nu
- ☞ Dents qui bougent
- ☞ Mauvaise haleine
- ☞ Sentiment de brûlure sur les lèvres, la langue et le visage
- ☞ Abscès buccaux

☞ Vertiges

☞ Sifflement dans les oreilles

☞ Troubles de l'audition

☞ Difficultés oculaires (baisse de la vision des contrastes et des couleurs dues à des dépôts de métaux lourds dans le cervelet)

g) Symptômes digestifs :

☞ Allergies alimentaires, particulièrement aux œufs et au lait

☞ Coliques

h) Symptômes cardiaques :

☞ Arythmie due aux dépôts de métaux lourds dans les nerfs commandant l'activité cardiaque

☞ Problèmes de pression (à ce sujet une étude à long terme effectuée sur 10.000 patients démontre qu'après six mois de traitement au DMPS, c'est un chélateur, les problèmes de pression avaient disparu et que le taux de cholestérol s'était normalisé)

I.7.2. Effet sur l'environnement [13.14] :

Les métaux ont surtout un impact sur l'environnement. La contamination de la faune entraîne des problèmes de santé et conduit à un risque de bioaccumulation de métaux toxiques dans de nombreuses espèces aquatiques, y compris le poisson. Dans les sols arables, des concentrations élevées en métaux sont généralement associées à la présence d'eau souterraine contenant des métaux ainsi qu'à l'utilisation de certains engrais et produits chimiques agricoles. Dans des conditions extrêmes, les sols arables peuvent devenir impropres aux cultures destinées à la consommation humaine, car ces cultures accumulent les métaux à des concentrations supérieures à celles considérées comme acceptables par l'Organisation Mondiale de la Santé OMS.

I.8. Normes des rejets des métaux lourds :

Les nouvelles réglementations se sont penchées sur le problème des métaux lourds, par le fait que leurs effets sur l'homme et l'environnement ne cessent d'être mis en lumière. Les teneurs limites dans les ordures ménagères, dans les boues d'épuration ainsi que les exigences applicables aux déversements dans les égouts publics sont présentées dans le tableau (I.2) :

Tableau I.2: Normes de rejets d'effluents en Algérie [15].

Métal	Concentration (mg/L)
Cd	0.2
Cr	0.5
Fe	3
Mn	1
Pb	0.5
Cu	0.5
Zn	3
Al	3
Hg	0.01
Ni	0.5

I.9. Le plomb :

Est un métal bleu grisâtre, constitue des gisements primaires dans les roches éruptives et métamorphiques où il est alors présent essentiellement sous forme de sulfure (Galène) [16]. Il est redistribué via l'altération dans toutes les roches sous forme de carbonate (Cérusite), de sulfate (anglésite) et peut se substituer au potassium dans les roches silicatées et les phosphates. Il s'agit cependant d'un métal dont les composés sont très peu hydrosolubles et de faible mobilité géochimique.

I.9.1. Caractéristiques et propriétés :

Le plomb existe sous les états d'oxydation 0, +II et +IV, mais dans l'environnement, il est principalement sous l'état +II. Le degré IV n'existe que dans des conditions oxydantes. Le degré +II est stable dans pratiquement toutes les conditions environnementales. Le plomb est rarement sous sa forme élémentaire. Il existe sous forme métallique, inorganique et organique. Il prend une forme inorganique lorsqu'il est associé à certains composés pour former les sels du plomb. Parmi les sels de plomb les plus fréquemment rencontrés, on retrouve ceux de chlorures, du chromate, du nitrate, des phosphates et des sulfates [17]. Quand au plomb organique, il se présente le plus souvent sous forme de plomb tétraéthyle et de plomb tétraéthyle, deux additifs utilisés pour augmenter l'indice d'octane dans les essences[18]

I.9.2. Caractéristiques physico-chimiques :

Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb sont données dans le tableau (I.3).

Tableau 1.3 : Caractéristiques physico-chimiques du plomb [19]

Numéro atomique	82
Masse atomique	207,2± 0,1 u
Masse volumique	11,35 g·cm ⁻³ (20°C)
Température de Fusion	327,46 °C
Température d'ébullition	1 749 °C

I.10. Contamination de l'eau :

Le plomb peut être présent dans l'eau, à la suite à des rejets industriels ou des transferts entre les différents compartiments de l'environnement (sols pollués, retombées atmosphériques, épandage de boues de stations d'épuration...). Le plomb étant un métal peu mobile, il a tendance à s'accumuler. Éliminé de l'eau soit par migration vers les sédiments où il est retenu par adsorption sur la matière organique et les minéraux d'argile, soit par précipitation comme sel insoluble (carbonate, sulfate ou sulfure), ce qui réduit le risque de contamination du milieu aquatique à court terme. La quantité de plomb restant en solution sera fonction du pH [20]. Néanmoins, d'importantes quantités de plomb stockées dans les sédiments depuis plusieurs années pourraient être libérées à la suite de perturbations climatiques et entraîner une pollution hydrique.

Le plomb dans les rivières est principalement sous forme de particules en suspension. En moyenne les rivières contiennent entre 3 et 30 ppb. L'eau de mer contient de faibles quantités de plomb 2-30 ppt [21].

I.11. Toxicité :

L'exposition au plomb peut entraîner des effets nocifs sérieux sur la santé, et peut même être mortelle à de fortes doses. Le plomb peut s'accumuler dans le corps, et son exposition, même à de très faibles doses, peut s'avérer dangereuse.

Le plomb est particulièrement nocif pour les nourrissons, les jeunes enfants et les femmes enceintes, et peut nuire de façon permanente au développement des enfants, y compris le développement intellectuel et le développement comportemental [22].

I.11.1. Principaux effets toxiques pour l'homme :

a) Chez l'adulte [23] :

Le saturnisme désigne l'ensemble des manifestations de l'intoxication par le plomb. Les coliques de plomb sont les effets toxiques les plus connus du métal mais ses principaux organes cibles sont : le système nerveux, les reins et le sang

- **Le système nerveux** : Le plomb est responsable d'atteintes neurologiques. En cas d'intoxications massives, l'effet neurotoxique du plomb peut se traduire par une encéphalopathie convulsivante pouvant aller jusqu'au décès. En cas d'intoxication moins sévère, on a observé des troubles neurocomportementaux et une détérioration intellectuelle.
- **La moelle osseuse et le sang** : Le plomb bloque plusieurs enzymes nécessaires à la synthèse de l'hémoglobine. Ces effets sanguins aboutissent à une diminution du nombre des globules rouges et à une anémie.
- **Le cancer** : Plusieurs études épidémiologiques ont tenté de mettre en évidence la cancérogénicité du plomb. L'administration de fortes doses de plomb a induit des cancers du rein chez de petits rongeurs. En revanche, il n'a pas été mis en évidence de surmortalité par cancer dans les populations exposées au plomb. Contenu de l'ensemble de ces études, le plomb est considéré comme une substance cancérigène possible pour l'homme [27].
- **La reproduction** : stérilité, mortalité, morbidité post-natale et perturbation du système endocrinien.

b) Chez l'enfant : [24]

Le risque d'intoxication saturnisme est plus élevé chez les jeunes enfants, plus particulièrement de 1 à 3 ans : L'absorption digestive des dérivés du plomb est plus importante que chez l'adulte à exposition égale, l'organisme de l'enfant absorbe 50 % du plomb ingéré, tandis que la proportion chez l'adulte est seulement de 5 à 7 %, les effets toxiques, à imprégnation égale, en particulier sur le système nerveux central en développement, sont plus importants et plus sévères. Le système nerveux central des enfants est particulièrement sensible à l'action toxique du plomb. Une encéphalopathie aiguë convulsivante apparaît généralement lorsque la plombémie est de l'ordre de 1.000 g/l. 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.



CHAPITRE II : Phénomène d'adsorption

II.1. Introduction

Aujourd'hui, le phénomène d'adsorption est devenu un outil incontournable pour la purification et la séparation de toute substance indésirable. Des modèles théoriques permettant de décrire ce phénomène sont largement décrits dans la littérature.

Cette partie est consacrée à la description des phénomènes régissant le mécanisme l'adsorption et ses différentes isothermes [26].

II.2. Définition

L'adsorption est un phénomène de surface, par lequel des molécules (gaz ou liquides) se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses [27].

Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent de la surface des matériaux est la désorption. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané et se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide.

Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbat que nous appellerons plus couramment soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant [26].

II.3. Types d'adsorption :

Selon la nature de liaisons présentes entre l'adsorbant et les molécules absorbées, deux types d'adsorption sont désignés : adsorption physique et adsorption chimique.

II.3.1. Adsorption physique (physisorption) :

L'adsorption physique ou physisorption est le type d'adsorption le plus courant, la plupart des procédés d'adsorption séparatives étant basés sur la physisorption [28].

L'adsorption physique est un phénomène réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté, ces forces attractives de nature physique relativement faibles, du type force de Van der Waals. Plusieurs couches d'atomes ou de molécules peuvent se déposer de cette manière [29].

II.3.2. Adsorption chimique (La Chimisorption) :

L'adsorption chimique ou la chimisorption, irréversible, lente et très spécifique, qui résulte d'une interaction chimique au cours de laquelle des électrons sont transférés entre l'adsorbant et la mo-

lécule absorbante, les molécules étant fixées à la surface par des liaisons ioniques ou covalentes [30].

Dans l'adsorption chimique, les particules adsorbées s'accumulent sur une monocouche qui est directement lié à la matière solide.

Tableau II.1. : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

<i>Propriétés</i>	<i>Adsorption physique</i>	<i>Adsorption chimique</i>
<i>Types de liaison</i>	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
<i>Température de processus</i>	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
<i>Individualité des molécules</i>	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
<i>Désorption</i>	Facile	Difficile
<i>Cinétique</i>	Rapide, indépendante de la température	Très Lente
<i>Chaleur d'adsorption</i>	Inférieur à 10 Kcal/mole	Supérieur à 10 Kcal/mole
<i>Energies de liaison</i>	0 et 40 KJ/mol	> 40 KJ/mol
<i>Etat de surface</i>	Adsorption en plusieurs couches possible	Adsorption en monocouche

II.4. Mécanisme d'adsorption:

Durant l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (Figure II.1).

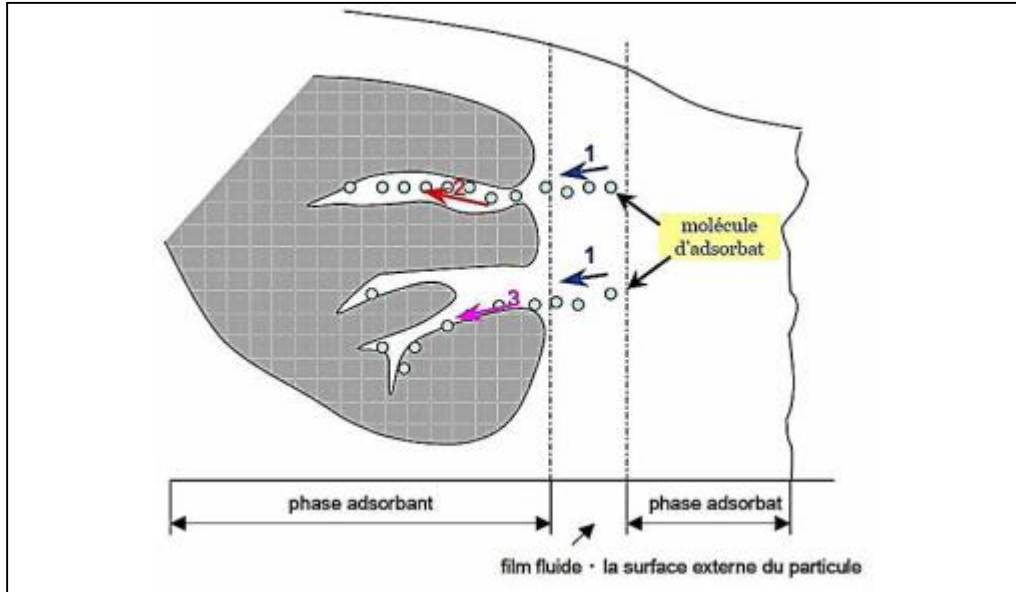


Figure II.1. Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain : 1- diffusion externe, 2-diffusion interne (dans les pores), 3-diffusion de surface

II.5. Cinétique d'adsorption :

Il est nécessaire d'étudier la cinétique d'adsorption afin de déterminer le temps d'équilibre nécessaire pour atteindre la quantité maximale adsorbée par le solide.

II.5.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre (modèle Lagergren) :

En 1898, Lagergren a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par l'équation (1) (Lagergren, 1898).

$$dq_t / dt = k_1 (q_e - q_t) \quad (1)$$

Où

k_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (1/min);

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g) ;

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

L'intégration de l'équation (7) pour les conditions limites : $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$ donne l'équation (2) [32]. :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) - k_1.t \quad (2)$$

II.5.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre (modèle de Ho et Mckay) :

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant (Ho & Mckay, 1999) [33]. Le modèle du pseudo seconde ordre est représenté par la formule suivante :

$$dq_t / dt = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

L'intégration de l'équation (3) donne :

$$t/q_t = 1/ k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (4)$$

k_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre (g/.mg.min) ;

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g) ;

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

II.6. Les isothermes d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes des isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

II.6.1. Capacité d'adsorption :

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant le soluté (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure, type de particules, les constituants) .Elle peut être exprimée par la relation suivante :

$$Q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \dots \dots \dots (5)$$

Q : Capacité d'adsorption du support (mg/ g)

C_0 : Concentration initiale du substrat (mg / l)

C_t : Concentration du substrat (mg/l) à l'instant t du processus d'adsorption

V : Volume de la solution (l),

m : masse du support (g).

II.6.2 Types d'isothermes d'adsorption

Un certain nombre de modèles décrit les différents types d'isothermes d'adsorption. En outre, les différentes isothermes s'arrêtent à une pression de saturation (P_{sat}); pression qui dépend du système adsorbat-adsorbant et de la température. Il est décrit dans la littérature six types d'isothermes d'adsorption selon la classification de B.D.D.T. (Brunauer, Deming, Deming, Teller). La forme générale de ces isothermes est présentée sur la figure II.2

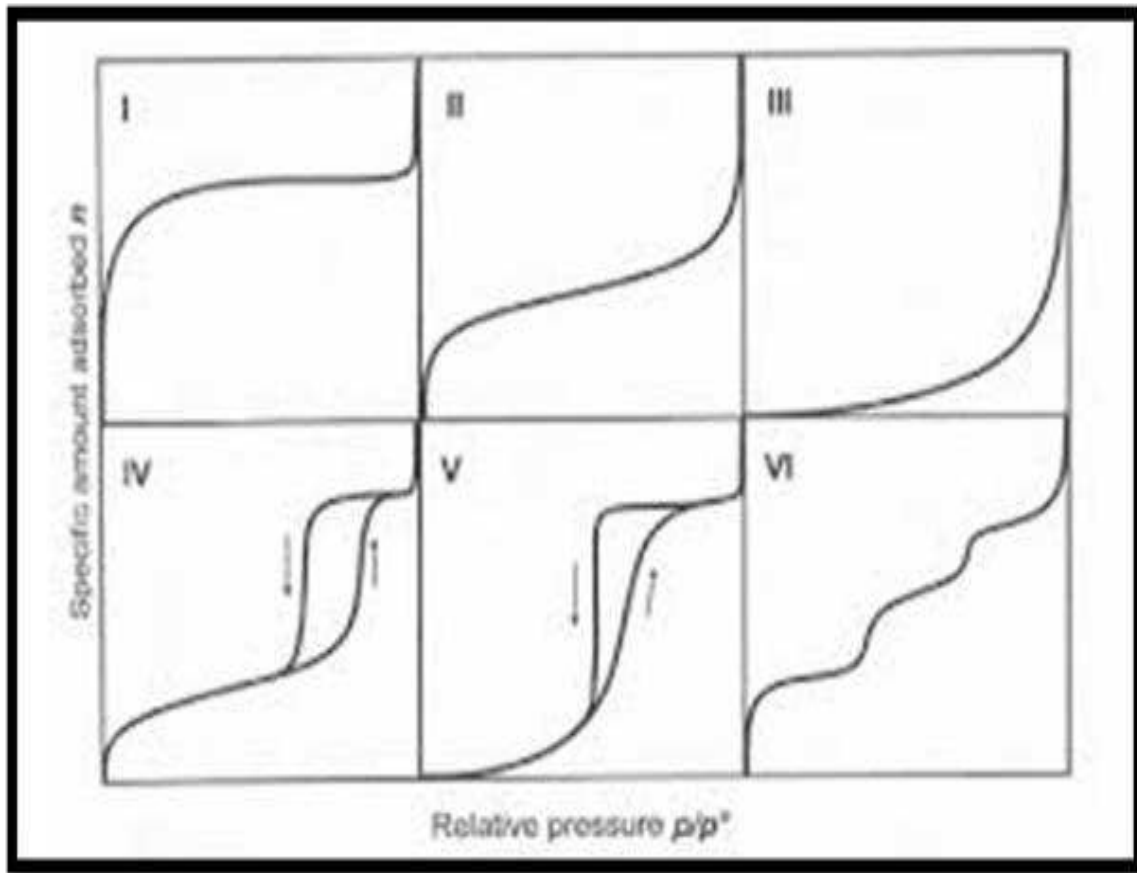


Figure II.2. Classification d'isothermes selon BDDT (Brunauer, Deming, Deming, Teller).

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives Sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant.

II.6.2.1. Les isothermes de type I :

Correspondent à des solides non poreux ou entièrement microporeux, c'est-à- dire possédant des pores de diamètre inférieur à 20 Å. En effet, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption en monocouche, ou d'un remplissage des micropores avec saturation une fois le volume disponible entièrement rempli.

II.6.2.2. Les isothermes de type II et III :

Correspondent à des solides possédant des pores de diamètre supérieur à 500 Å (macrospores). Ces courbes peuvent faire état d'une adsorption multicouche.

II.6.2.3. Les isothermes de type IV et V :

Correspondent à des solides possédant des pores de diamètre compris entre 20 et 500 Å (mésopores). L'existence d'hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

II.6.2.4. Les isothermes de type VI :

Présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

II.7. Modèles d'isothermes :

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant. De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques et/ou empiriques pour décrire la relation entre la quantité de l'adsorbat fixée par unité de masse de l'adsorbant et la concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption. Il s'agit de relations non cinétiques que l'on nomme isothermes. En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance, elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué par toutes les formules, dont nous n'exposerons que les plus utilisées. Ces modèles peuvent illustrer des adsorptions en mode statique ou dynamique. Les modèles les plus couramment utilisés dans l'étude de l'adsorption solide-liquide sont ceux de Langmuir, Freundlich et Temkin.

II.7.1. Isotherme de Langmuir :

Etabli en 1916, Le modèle d'isotherme proposé par Langmuir est le plus simple .il est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de surface par une monocouche. Il repose sur l'hypothèse d'une surface parfaitement uniforme et l'hypothèse d'un coefficient de fixation proportionnelle à la surface libre [34].

Ce modèle est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

- La molécule est adsorbée sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée).

- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule molécule.
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des molécules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interaction entre les molécules) [35].

L'équation de Langmuir est donnée par l'expression (6) : [36]

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \dots\dots\dots (6)$$

La linéarisation de l'équation (6) donne l'équation (7) :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m b C_e} \dots\dots\dots (7)$$

Où

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

q_m : la capacité d'adsorption maximale (mg/g) ;

b : la constante de Langmuir (L/mg);

C_e : la concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $1/q_m b$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m$, ce qui permet de déterminer les paramètres d'équilibre de la relation : q_m et b .

II.7.2. Isotherme de Freundlich :

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [37] :

$$q_e = K C_e^{\frac{1}{n}} \dots\dots\dots (8)$$

C_e : concentration a l'équilibre, exprimé en (mg /l)

K, n : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

q_e : Quantité du soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg /g)

La linéarisation de cette équation donne :

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \dots \dots (9)$$

En traçant $\log q_e$ en fonction de $\log C_e$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K$

Des valeurs élevées de K et n traduisent une forte adsorption dans l'intervalle des concentrations étudiées. Inversement, les faibles valeurs indiquent une faible adsorption pour des faibles concentrations en soluté.

II.7.3. Isotherme de Temkin :

L'isotherme de Temkin est utilisée dans plusieurs processus d'adsorption. Elle se base sur le fait que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement; cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface, ou à des interactions latérales entre molécules adsorbées.

Temkin se base sur le fait que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement; cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface, ou à des interactions latérales entre molécules adsorbées [38].

L'expression de l'isotherme de Temkin est donnée par l'équation suivante [39] :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(AC_e) \quad (10)$$

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (11)$$

Où

$RT/b = B$ (constante de Temkin)

q_e (mg/g) et C_e (mg/l), sont respectivement la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration d'équilibre.

T (K) est la température absolue

R la constante des gaz parfaits : 8.314 (J/mol K).

La représentation graphique de q_e en fonction de $\ln C_e$ donne une droite

II.8. Paramètres influençant le processus d'adsorption :

II.8.1 Caractéristiques de l'adsorbant :

II.8.1.1 Surface spécifique de l'adsorbant :

La surface spécifique est définie comme étant la surface d'un solide par unité de masse, elle est exprimée en (m^2/g). En effet, plus la taille est petite plus la surface de contact sera grande. Ce qui va alors augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux. Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption d'une monocouche de l'adsorbant [40].

II.8.1.2 Porosité de l'adsorbant :

Les adsorbants jouent un rôle déterminant dans la fixation du substrat par la taille de ses particules. La distribution des tailles des pores a un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption [41]. Pour un adsorbat quelconque, si la taille des pores des adsorbants est légèrement plus importante que celle de l'adsorbat, alors le rendement d'adsorption est meilleur[42].

II.8.1.3 Nature de l'adsorbant :

Les caractéristiques de la molécule et la structure de l'adsorbant peuvent af

II.8.1.3.1. la nature de la liaison adsorbat-adsorbant, c'est-à-dire de l'énergie libre d'interaction G entre les sites d'adsorption et la partie de la molécule en contact avec la surface (Koller, 2005)[].a corriger

II.8.1.3.2. La capacité d'échange cationique (CEC) : Il n'existe pas de règle générale qui lie la nature du cation à son pouvoir adsorbant mais il est à noter que l'adsorption dépend de l'électronégativité du cation compensateur[43].

II.8.2. Les caractéristiques de l'adsorbat : polarité, solubilité et poids moléculaire

II.8.3. Les paramètres physico-chimiques du milieu : Température, pH et temps de contact

II.9 Les adsorbants :

Un bon adsorbant industriel doit répondre à un certain nombre de critères tels que sa capacité d'adsorption élevée, son efficacité, sa sélectivité élevée, la résistance physique, l'inertie chimique, son aptitude à être régénéré et son prix peu élevé.

Les principaux adsorbants utilisés industriellement sont : les argiles et terre décolorantes, les gels de silice, l'alumine et bauxite activées, le charbon actif .Tous ces adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques tels que la porosité interne, la fraction de vide externe, la masse volumique apparente de la couche en vrac, la masse volumique de la particule, la masse volumique vraie, la surface spécifique des pores, le rayon des pores et la capacité théorique d'adsorption.

Le tableau II.2 récapitule les principales propriétés physiques des matériaux adsorbants.

Tableau II.2. Principales caractéristiques physiques des adsorbants [44].

Adsorbant	Surface spécifique (m².g⁻¹)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbon actif	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
Zéolithes	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6



CHAPITRE III : Généralités sur les argiles

III.1 Introduction sur les argiles :

Les argiles sont des matières premières naturelles utilisées depuis l'antiquité dans de nombreux domaines. Ces matériaux argileux constituent souvent des mélanges naturels complexes des minéraux dont la granulométrie et les propriétés physico-chimiques sont très variables [45] de formule générale (Al_2O_3 , XSiO_2 , YH_2O). Chaque minéral argileux a été formé dans un environnement chimique et climatique précis, avec lequel il se trouve en équilibre, ainsi s'explique la variété des minéraux argileux.

III.2 Définition des argiles :

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, ce qui a conduit les anciens à lui donner ce nom [46].

Le mot argile peut être défini par les géologues comme étant une particule dont la dimension est inférieure à 2 micromètres ($2\mu\text{m}$), appartenant à la famille des phyllosilicates (silicates en feuillets) liés à des molécules d'eau par rapport aux autres silicates. Ces minéraux argileux sont alors des phyllosilicates hydratés de petite taille [47] trouvés très fréquemment dans les sols et les roches sédimentaires [48].

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par des nombreux laboratoires dans le monde se justifie par[49]:

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

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

Les impuretés sont constituées de[50]:

- 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 .
- Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$.
- Matières organiques.

III.3 Origine des argiles :

III.3.1.Héritage et altération :

Les minéraux argileux résultant de la destruction des roches peuvent soit restés sur place, soit être transportés sur de longue distance. En fonction des roches mères et du climat, les minéraux argileux sont différents.

- En climat froid, l'altération est faible, les minéraux argileux sont identiques, peu différents des minéraux de la roche (illite et chlorite), ils sont hérités de la roche d'origine.
- En climat chaud et humide, l'hydrolyse est poussée. En climat tempéré humide, l'altération est modérée.

III.3.2. Néof ormation en milieu conf ine :

Les argiles fibreuses forment des croutes calcaires, dans des zones à climat à saison sèche.

III.3.3.Transformation des minéraux argileux :

Les minéraux néoformés ou hérités peuvent évoluer pour prendre un nouveau statut en équilibre avec le nouveau milieu. On distingue les transformations par dégradation (soustraction d'ion) et par aggradation (par fixation d'ion supplémentaire) [51]

III.4 Structure des argiles (minéraux argileux) :

Les cristallines 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 :

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

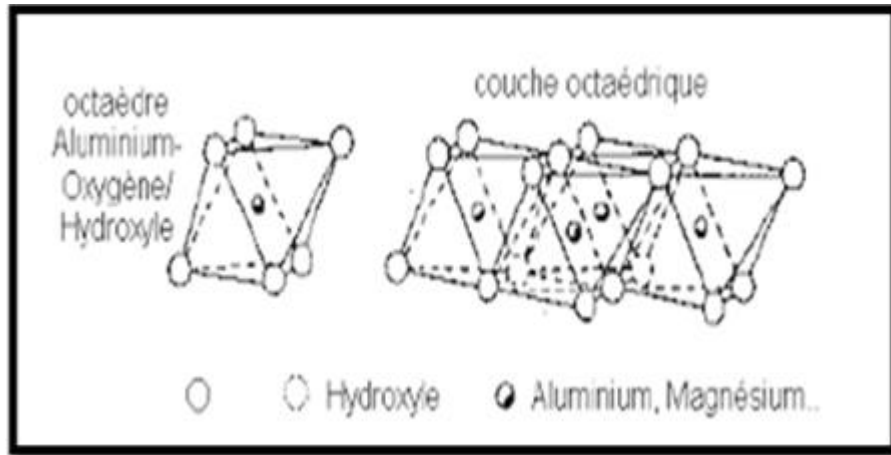


Figure III.1. Représentation de la couche octaédrique.

La couche tétraédrique : dans chaque tétraédrique, un atome de silice se trouve au centre d'un tétraèdre à équidistance des quatre atomes d'oxygènes ou hydroxyle.

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

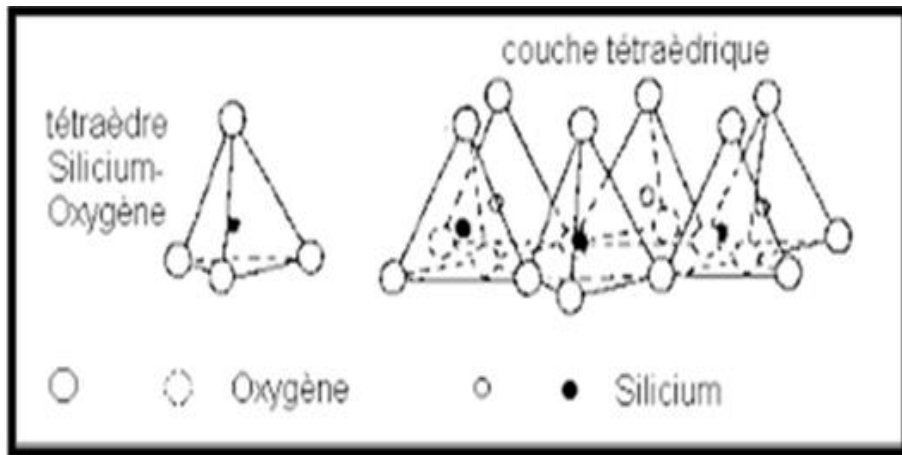


Figure III.2. Représentation de la couche tétraédrique

La superposition des couches tétraédriques et octaédriques forme un feuillet élémentaire séparé souvent par un espace interfoliaire. Cet espace interfoliaire peut être vide, comme il peut renfermer des cations alcalins

ou alcalino-terreux et des molécules d'eau. Ces cations peuvent quitter facilement l'espace inter foliaire et être remplacés par d'autres cations.

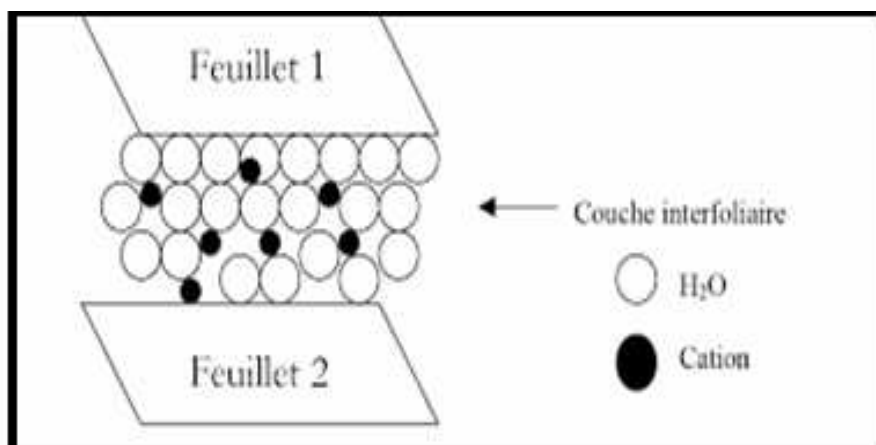


Figure.III.3. Représentations des couches argileuses

III .5.Classification des minéraux argileux :

Il existe différentes classifications des minéraux argileux dans la littérature. La première classification adoptée en 1966 par le comité de nomenclature de l'Association Internationale Pour L'Etude des Argiles (AIPEA), s'appuie sur les grandes données structurales [52]. La deuxième prend en compte la localisation des substitutions, leur distribution et le type de cations compensateurs. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi 3 groupes [53] :

III.5.1. Les minéraux à 7Å de type 1/1 (TO) :

La structure consiste en un feuillet tétraédrique « T » juxtaposé à un autre octaédrique « O » relié par leur base. L'ensemble des charges est reparté de telle sorte que le feuillet est électriquement neutre, son épaisseur est d'environ 7Å. Ce type minéral est représenté par le groupe kaolin, avec la formule générale $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. La kaolinite, le minéral le plus commun dans ce groupe.

- **La kaolinite**

C'est le minéral le plus abondant de la famille des phyllosilicates 1/1, 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 III.4) [54].

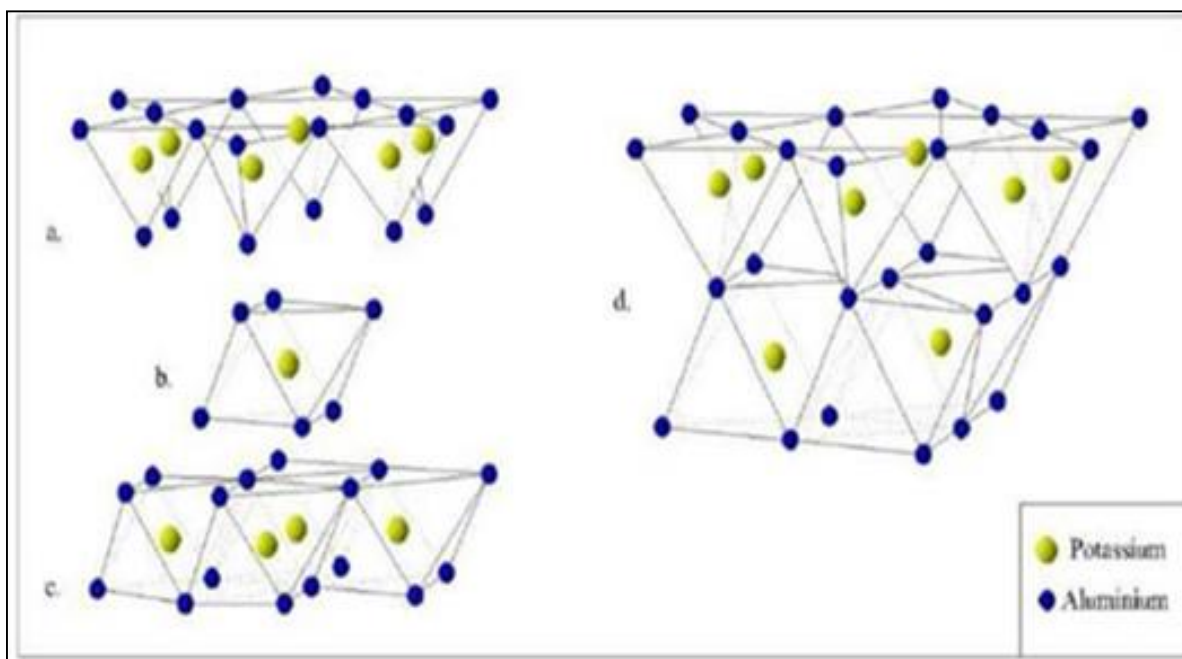


Figure III.4. Modèle structural de kaolinite : **a**-feuillet tétraédrique, **b**-octaèdre-les atomes coordonnés peuvent être Al, Fe, ou Mg, **c**- feuillet octaédrique, **d**- modèle schématique de la couche de kaolinite. [55].

Le feuillet élémentaire est composé d'une couche tétraédrique à cœur de silicium (SiO_4) et une couche octaédrique à cœur d'aluminium (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 Si^{4+} et 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 [56].

III.5.2. Les minéraux à 10 Å de type 2/1 : (TOT)

Ce type de minéraux est constitué d'une couche octaédrique située entre deux couches tétraédriques. Le feuillet de base est dit TOT. Son épaisseur varie de 10 à 12 Å.

On distingue deux grandes familles pour ce type de minéraux à savoir l'illite et les smectites [57]. Ici ces recherches porteront sur les smectites et leur feuillet de type 2/1 ou TOT car la bentonite appartient à cette famille.

- **Les smectites :**

Ce sont des phyllosilicates constitués de deux couches tétraédriques séparées par une couche octaédrique (figure III.5). L'épaisseur totale du feuillet est d'environ 14 Å [58]. Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite.

Les smectites portent une charge négative à la surface, neutralisée par des cations dits compensateurs, la principale origine de cette charge de surface provient des 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' Al^{3+} par Mg^{2+}). Ces charges entre les feuillets sont responsables à 80% de la capacité d'échange cationique (CEC) [59].

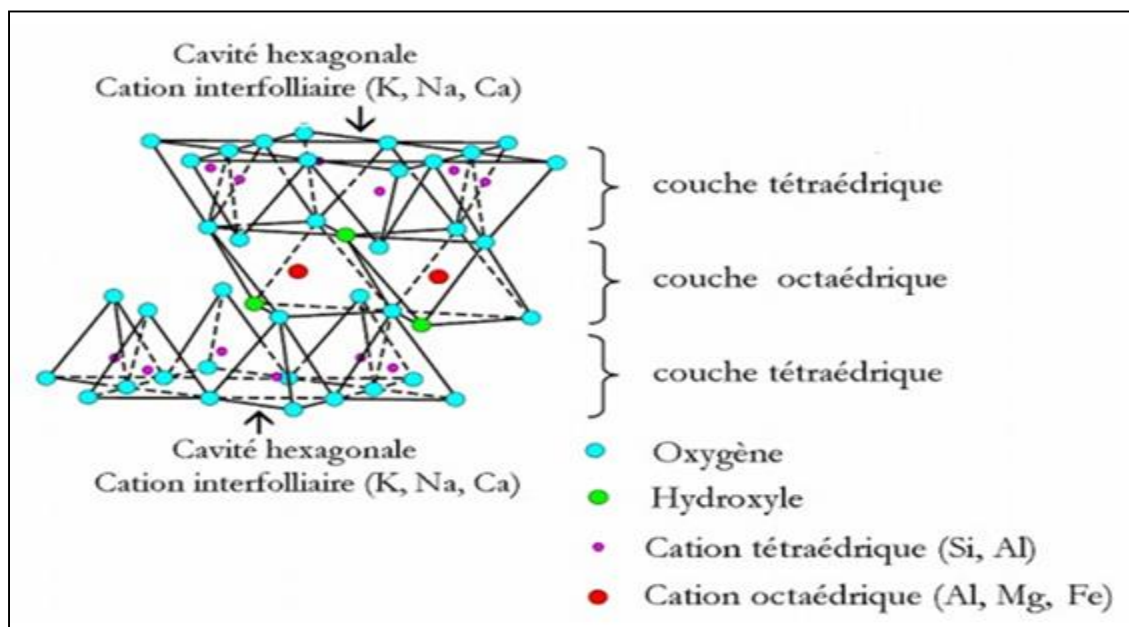


Figure III.5: Représentation schématique de la structure d'une smectite[14].

III .5.3.Minéraux de type 2 /1 /1 (TOTO) :

Le feuillet de type 2/1/1 est constitué de l'alternance de feuillet T-O-T et d'une couche octaédrique interfoliaire. L'équidistance caractéristique est d'environ 14 Å. Le minéral argileux cristallisant dans cette structure correspond à la famille des chlorites.

- **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 [59].

Tableau III.1 : Classification des minéraux argileux selon la proportion et la composition des couches T et O [60].

Type d'argile	Formule structurale	Charge à compenser	Groupe	Famille
1/1	$M_{2-3} Si_2 O_5 (OH)_4$	0	Kaolinite –serpentine	Diocatédrigue Triocatédrigue
2/1	$M_{2-3} Si_4 O_{10} (OH)_2$	0 0.25-0.6 0.60-0.09 1 2	Pyrophyllite Smectite Vermiculite Mica, Mica cassant	Diocatédrigue Triocatédrigue
2/1/1	$M_{2-3} Si_4 O_{10} (OH)_2-M (OH)_{2-3}$	Variable	Chlorite	

III .6. La bentonite :

III.6.1. Origine de la bentonite :

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectite. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite[61].; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de Vienne (France) [62-63]. 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 Bouhrara) 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 [64-65].

III .6.2.Définition :

Le terme BENTONITE désigne les matériaux argileux à usage industriel, essentiellement composés de smectites et plus particulièrement de montmorillonite.

La bentonite est une roche argileuse, friable, tendre et onctueuse au toucher, sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés qui lui sont étroitement associés. Elle est blanche, grise ou légèrement jaune. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement. [66].

III.6.3.Structure de la bentonite :

La montmorillonite est le constituant principal de la bentonite. C'est un phyllosilicates (famille des smectites) dans lequel la charge négative de la couche est électriquement équilibrée par une charge égale des actions échangeables (Ca^+ , Mg^+ , H^+ , K^+ , NH_4^+ et Na^+) situés principalement entre ces couches silicates ; ces cations ne font pas partie de la structure et garde une certaine mobilité.

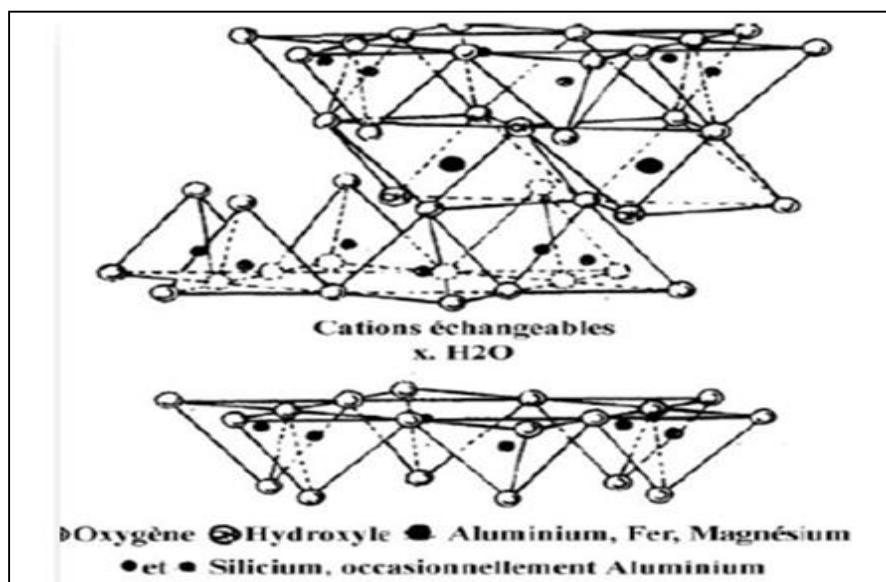
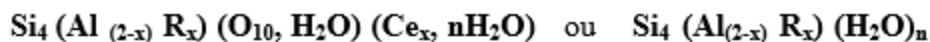


Figure III.2. Structure de la bentonite (La montmorillonite)

III.6.4. Formule chimique de la bentonite :

La formule idéalisée d'une maille unitaire de la montmorillonite peut s'écrire [67] :



Avec :

- R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni
- Ce (cations échangeables) = Ca, Na, Mg.

III.6.5. Types de bentonites :

On distingue trois types de bentonites par rapport à leur pouvoir de rétention des molécules organiques, qui sont : Bentonite sodique naturelle, Bentonite calcique naturelle, Bentonite active.

III.6.5.1. Bentonites naturelles :

En fonction de la nature du cation échangeable présent, il existe à l'état naturel deux types de bentonites :

III.6.5.2. Les bentonites sodiques : où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption.

III.6.5.3. Les bentonites calciques : où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques.

Ces deux types de bentonites, éventuellement après un séchage à 80-90 °C, sont simplement broyés avant leur commercialisation.

III.6.5.4. Bentonites activées :

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des bentonites calciques, ces dernières sont le plus souvent activées par du carbonate de sodium puis séchées et broyées, on obtient ainsi des bentonites calciques activées dont les propriétés sont égales ou supérieures à celles des bentonites sodiques.

Ces différents types de bentonites se présentent sous forme de poudre ou des granulés sphériques ou cylindriques. Elles ont des couleurs très variables allant du blanc pour les produits les plus purs au gris, beige ou vert pour les autres [68].

III.6.6.Application de la bentonite :

Le Tableau III.2 montre l'application et utilisation de l'argile dans différents secteurs [69].

Tableau III.2. L'application et utilisation de l'argile dans différents secteur.

Secteurs d'utilisation	Exemples d'application
Industrie de forage	- Liant et enrobage du forage - Ingrédient minéral du forage
Industrie alimentaire	- Clarification et purification des vins. - Décoloration des huiles. - Filtration des bières.
Industries pharmaceutiques et cosmétiques.	- Liant des pommades. - Adsorbant de matières - Pharmaceutiques.
Industrie textile	- Décoloration des effluents de l'industrie textile.
Industrie des colorants	- Vernis et lutte thixotropie.
Industrie chimique	- Support des pesticides.
Engrais	- Additif d'engrais.
Production végétale	- Amélioration du rendement de sol.
Matériau de construction	- Ingrédient du ciment.
Pétrochimie	- Catalyseur dans le raffinage du pétrole et les lubrifiants. - Dessiccation des gaz et des vapeurs.
Industrie de papier	- Papier pour impression et production spéciale.

III.6.7.composition de la bentonite

La bentonite est une roche argileuse, friable, tendre et onctueuse au toucher, sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés (matière organique et oxydes des métaux) qui lui sont étroitement associés. Elle est blanche, grise ou légèrement jaune. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement [70,71,72]. Elle est constituée, principalement, par un minéral argileux appelé montmorillonite dont la structure est schématisé par la figure III.3.

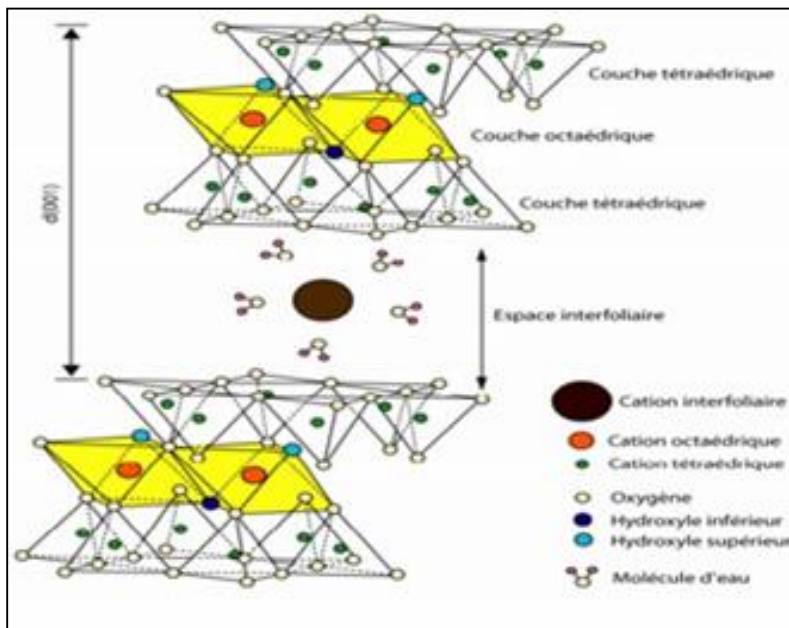


Figure III.3. La structure d'une montmorillonite (*d'après Grim, 1968*).

La montmorillonite c'est des phyllosilicates de formule de base : $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, plus riche en silice que la kaolinite; l'adsorption d'eau et la fixation de cations sont donc très marquées. La montmorillonite fait partie des smictites, correspondant à un feuillet à 3 couches: tétraédrique- octaédrique- tétraédrique (2:1) d'épaisseur $10 \text{ \AA}$ avec des substitutions au sein de la couche octaédrique où Al^{3+} est remplacé par Mg^{2+} . La capacité d'échange cationique (CEC) élevée varie de 100 à 130 meq/100g d'argile calcinée à 900°C [71]. L'une des argiles la plus connue de cette famille est la terre décolorante, cette argile n'est jamais pure à l'état naturel mais accompagnée d'impuretés minérales (quartz, muscovite, calcite...), des minerais au moins 75% de cette argile porte l'appellation commerciale de bentonite.

III.6.8. Microstructure de la montmorillonite

Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation [73]. Nous présentons dans cette partie les différents "objets" caractéristiques de cette structure multi-échelle (figure III.4).

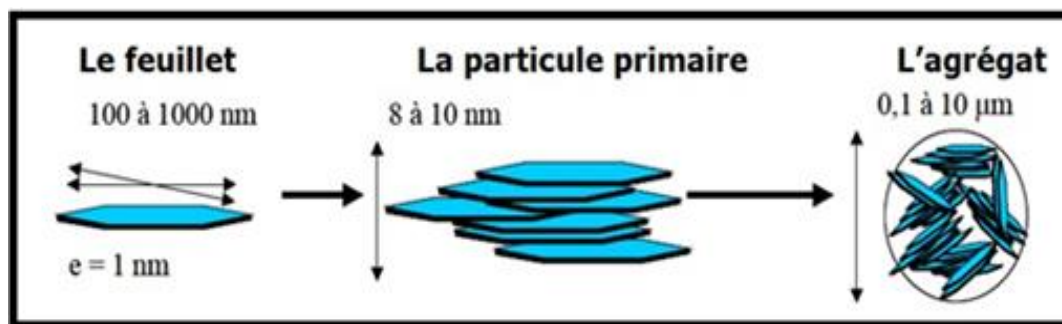


Figure III.4. Structure multi-échelle de la montmorillonite.

III.6.8.1. Le feuillet

C'est la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Il est assimilable à un disque ou à une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur. Ces plaquettes sont souples et relativement déformables. L'anisotropie des feuillets est très importante. Dans la famille des smectites, la charge d'un feuillet varie de 0,2 à 0,6 électron par maille, selon la localisation des substitutions, et le taux d'occupation des couches octaédriques. La montmorillonite possède environ 0,3 à 0,4 électron par maille. Les cations compensateurs à la surface des feuillets de montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium. On emploie généralement les termes de montmorillonite "calcique" et de montmorillonite "sodique" pour faire référence à la nature de ces cations [74].

III.6.8.2. La particule primaire

Elle est constituée de cinq à dix feuillets empilés, maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur. La taille des particules est à peu près constante, c'est à dire que lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire augmente et il y a moins de feuillets dans une particule [75]. La montmorillonite présente des substitutions isomorphes de type dioctaédrique. Ce type de localisation des charges empêche les cavités hexagonales de deux feuillets adjacents de se superposer. L'arrangement global des feuillets, au sein d'une

particule primaire de montmorillonite, est donc turbostratique. Il présente un désordre dans le plan (x; y) mais sont tous perpendiculaires à la direction z [76].

III.6.8.3. L'agrégat

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns. Cette structure multi-échelle développe différents niveaux de porosité, qui expliquent l'aptitude de la montmorillonite au gonflement.

L'adsorption d'eau se fait à plusieurs niveaux : par l'hydratation des cations compensateurs mais aussi par capillarité au sein des galeries et des porosités interparticulaires et inter agrégats [73]. Il existe plusieurs modes d'associations (Van Olphen, 1964) : bord à bord et face à face (figure III.5).

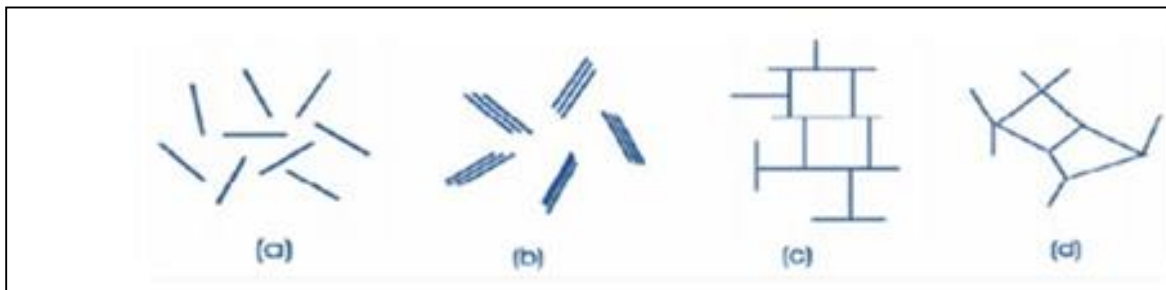


Figure III. 5. Modes d'associations supposés des feuillets de montmorillonite en suspension selon la théorie de Van Olphen (1964) : **(a)** dispersion, **(b)** agrégation face-face, **(c)** association bord-face, **(d)** association bord-bord [73]

III.6.9. Propriétés de la bentonite :

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 montmorillonite, même séchée à 105°C présente généralement une distance interfoliaire d'environ 12 Å.

La Capacité d'échange cationique de la montmorillonite présente des substitutions isomorphes de type dioctaédrique. La compensation électrique est assurée par l'insertion de cations plus ou moins hydratés dans l'espace interfoliaire, les cations compensateurs à la surface des feuillets de montmorillonite sont

généralement des ions calcium ou sodium. Dans le cas des montmorillonites, la littérature rapporte des valeurs comprises entre 85 et 160 milliéquivalents pour 100 grammes d'argile [77].

III.6.10-Activation des argiles :

L'activation est un procédé qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement physique (thermique) ou chimique. Afin d'améliorer leur capacité à adsorber des matières colorées et d'autres impuretés présentes dans les solutions

Référence Bibliographique

- [1] J.-N. Salomon, Danger pollutions!, Presses Univ de Bordeaux (2003).
- [2] Mohammed Blinda, Pollution tellurique du littoral nord-ouest du Maroc entre Tanger et Tétouan: Caractérisation, Impact sur l'Environnement et Proposition de Solutions, Thèse Dr. 162 (2007).
- [3] A. Tatangelo and A. Tatangelo, Optimisation de la précipitation des métaux lourds en mélange et valorisation des boues d ' hydroxydes : application aux effluents de traitement de surfaces To cite this version : HAL Id : tel-00784807 Spécialité : SCIENCES ET GÉNIE DE L ' ENVIRONNEMENT v, 296 (2006).
- [4] <http://www.google.fr> Types de la pollution des eaux
- [5] ALAIN DAMIEN: « Guide de traitement des déchets »: Deuxième édition DUNUOD, Paris 2002 -2003
- [6] S. Kalloum, B. Nasri, M. GUERBOUZ, and S. HAIDA, ÉTUDE D'ÉLIMINATION D'UNE POLLUTION COLORANTE PAR LA PHOTOCATALYSE HÉTÉROGÈNE, Thèse de doctorat. Université Ahmed Draia-Adrar (2018).
- [7] D. Calamari and H. Naeve, Revue de la pollution dans l'environnement aquatique africain, Food & Agriculture Org. (1994).
- [8] M. Salvarredy Aranguren, Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni par des déchets miniers., Univ. Toulouse 489 (2008)
- [9] : BOUDRIES: « Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycélienne n. Thèse de magister. Ecole National Polytech
- [10] Manuel de traitement des eaux d'injection. Edition TECHNIP 1976.Paris.nique (ENP) Alger 1991.
- [11] M. Dietrich Klinghardt, Les métaux lourds et leurs effets sur la santé, Conférence à l'Ecole Polytechnique de Zurich. le 14 mai (1998).
- [12] P. Duverneuil, B. Fnouillet, C. Chaffot, Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents, État de l'art, Édition Lavoisier Technique et Documentation. Paris. (1997).
- [13] http://www.uoguelph.ca/cntc/publicat/toxtalk/french_toxtalk_w99.shtml

- [14] Fiche toxicologique IRERIS: <http://www.ineris.fr/>
- [15] D. Chapman, Water quality assessments et FNSPON second édition. (UNESCO/WHO/UNEP). (1996).
- [16] I. Bodek, W. Lyman, W. Reehl, D. Rosenblatt, Environmental Inorganic Chemistry: Properties, Processes and Estimation Methods. SETAC Special Publications Series. New York, Pergamon Press. B. Walton and R. Conway. (1988)
- [17] A. Kabata, H. Pendias, Trace elements in soils and plants, C.R.C. Press. 2nd Ed. (1992).
- [18] C. N. Hewitt, M.B. Rashed, Organic lead compounds in vehicles, Exhaust. Appl. Organomet. Chem. (1988) 25-100
- [19] International chemical safety card. Lead chromate (VI). Luxembourg, CEC, IPCS, ICSC 0003. (1991).
- [20] M. Schuhmacher, S. Granero, M. Bellés, J. Liobet, J. L. Domingo, Levels of metals in soils and vegetation in the vicinity of a municipal solid waste incinerator, Toxicol Environ Chem (RFA). 56 (1996) 119-132.
- [21] A. Pichard, Plomb et ses dérivés. Fiche INERIS-DRC-01-25590, ETSC Api/SD-N° Code 257-Version2. Doc. (2002) 1-83.
- [22] J. Varet, BRGM. Communication au colloque « Santé-Environnement », Les Risques Cachés. 29 septembre (1999).
- [23] P. Levallois et al, « Lead exposure of children living in the Quebec City area ». Trace Substances in Environmental Health XXIV. (1991) 308-314.
- [24] Centre international de recherche pour le cancer. Overall evaluations of carcinogenicity to human. (2002).
- [25] Estimation de l'INSERM. Surveillance de la population française vis à vis du risque saturnien. (1997)
- [26] : D. MERIDJA ; Argiles, Chap II adsorption ; Génie des procédés ; UNIVERSITE DE BEJAIA ; PP : Chap I : 1-9, Chap II : 1.

[27] : F. BOUAZZA ; élimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées ; magister en chimie inorganique et environnement ;UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEM ; 2012 ; PP : 7-30.

(28)- GALVEZ-CLOUTIER, Rosa, IZE, Sylvaine, et ARSENAULT, Sylvain. Manifestations et moyens de lutte contre l'eutrophication. Vecteur environnement, 2002, vol. 35, no 6, p. 18.

(29) -DERONZIER, G. et CHOUBERT, J. M. Traitement du phosphore dans les petites stations d'épuration à boues activées. Comparaisons techniques et économiques des voies de traitement biologique et physico-chimique. 2004.

(30)- BORTONE, G., GEMELLI, S., RAMBALDI, A., et al. Nitrification, denitrification and biological phosphate removal in sequencing batch reactors treating piggy wastewater. Water Science and Technology, 1992, vol. 26, no 5-6, p. 977-985.

[31] V.C.Srivastava et al : Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon study of sorption behavior through characterization and kinetics. Chemical Engineering and Processing 47 (2008) 1269 - 1280.

[32] Ho Y.S., McKay G. (1999). Competitive Sorption of Copper and Nickel Ions from Aqueous Solution Using Peat. Adsorption 5: 409-417.

[33] Guechi E. (2013). Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar-Annaba.

[34] Lata H., Garg V.K., Gupta R.K., Adsorptive removal of basic dye by chemically activated Parthenium biomass: equilibrium and kinetic modelling. Desalination, 219, 250–261 (2008).

[35] Langmuir, I.L. Journal of the American Chemical. Society 38 (1916) 2221–2295.

[36] Dada, A.O.; Olalekan, A.P.; Olatunya, A.M.; and Dada, O. Journal of Applied Chemistry 3:1 (2012) 38-45.

[37] Bougdah N. (2007). Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. Mémoire de Magister, Université 20 Août 1955 - Skikda.

- [38] Temkin M.I., and Pyzhev V. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts.
- [39] Acta Physiochim, URSS, 12, (1940). 327–356.
- [40] (School of Chemistry, 1969)
- [41] (Bansal, 1988)
- [42] (Bottani et Tascón, 2011)
- [43] (Bouziane, 2007)
- [44] Zawlotski Guivacrch E., (2004). Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de Doctorat, Université de Marne-la-Vallée, p35-38.
- [45] M,HARRAT. Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique Etude sur site: unité Maghreb céramique de Touggourt. Thèse de doctorat. Université de Ouargla- Kasdi Merbah.2007.
- [46] N,Auguste. Formation de produits zéolitiques à partir de l'argile kaolinite. ETH Zurich, 1972.
- [47] F,CHAUSSIDON.Jean, et A,JELLI. Chimie-physique des phénomènes de surface: Applications aux oxydes et aux silicates. Masson. 1971.
- [48] M,Ferhat. Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculants minéral et biologique. Thèse de doctorat. Université de Tizi Ouzou-Mouloud Mammeri.2012.
- [49] F,Belaib .Etude expérimentale de l'effet de l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption. Application à la silice et à certains matériaux naturels.
- [50] O,BOURAS. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat. Limoges.2003.
- [51] M,TUCKER. Sedimentary Petrology an Introduction. Vol: 3. 1981.
- [52] J,MÉRING et G,PÉDRO.Discussion à propos des critères de classification des phyllosilicates 2/1. Bulletin du groupe français des argiles, 1969, vol. 21, no 21, p. 1-30.

- [53] Y.DENG.et al .Effect of structural stress on the intercalation rate of kaolinite. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 250, no 2, p. 379-393, 2002.
- [54] G,VELHO.et al. Minerais industriais: geologia, propriedades, tratamentos, aplicações, especificações, produções et mercados. 1998.
- [55] 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 doctorat. UMMTO.2011.
- [56] D,Garmia. Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée: Application à l'adsorption des colorants cationiques. Thèse de doctorat.2018.
- [57] M,Masakaz. et al.Photocatalytic hydrogenation of propyne with water on small-particle titania: size quantization effects and reaction intermediates. Journal of Physical Chemistry, vol. 91, no 16, p. 4305-4310, 1987.
- [58] D,Milton et D,REYNOLDS. Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford: Oxford university press, 1989.
- [59]L,Sergeevich. Colloid chemistry of polymers. Elsevier, 1988.
- [60] S,DROUIN. Rôle des argiles dans la préservation et la fossilisation de la Matière Organique pétrolière. Thèse de doctorat. Université d'Orléans.2007.
- [61] Benchikh.S, synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques-dans la réaction de fermage du méthane-des matériaux à base de montmorillonite supporte sur le nickel et cobalt, Mémoire d'Ingénieur, Université Jijel 2010.
- [62] Mouaziz.S, Préparation et Caractérisation des bentonites modifiées par des sels de Bis- imidazolium – Application à l'adsorption du bleu Telon, Mémoire de Master, Université Tlemcen.
- [63] Derafa.G, Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques, Mémoire Magister, Université Setif-1.
- [64] Bensid.N, Elaboration des matériaux organo-inorganiques à base de produits naturels et leurs applications dans des processus chimiques, Thèse De Doctorat, Université Annaba 2016.
- [65] Bensid.N , Elaboration des matériaux organo-inorganiques à base de produits naturels et leurs applications dans des processus chimiques, Mémoire de Doctorat, Université Annaba 2016.

- [66] Lakhache.S, Adsorption de Blue Méthylène sur des argiles brute et sodée, Mémoire de Master, Université Saïda.
- [67] Mouaziz.S, Préparation et Caractérisation des bentonites modifiées par des sels de Bis- imidazolium – Application à l’adsorption du bleu Telon, Mémoire de Master, Université Tlemcen.
- [68] N ,BOUGDAH. Etude de l’adsorption de micropolluants organique sur la bentonite>. Mémoire de magister. Université Skikda, 2007.
- [69] Chaheb.N, L’adsorption du bleu de méthylène sur l’argile brute de Touggourt, Mémoire de Master, Université Biskra 2016.
- [70] C.J.B. Mott., «Clays minerals-An introduction», Catalysis Today, issues 2-3, Vol. 2 199- 208, (1988).
- [71]]N. Bougdah., «Etude de l’adsorption de micropolluants organique sur la bentonite», Thèse d' Université 20 Août 55, Skikda, pp 30-32, (2007).
- [72] O. Bouras., «propriétés adsorbants d’argile pontées organophiles: synthèse et caractérisation», Thèse de doctorat d' université de Limoger, p 23- 24, (2003).
- [73] J. Mering, S. A.Khan, R.J. Spontak., «Dynamic rheological behavior of DBS-induced poly (oxypropylene) diamines .Eur. Polym. J, 36, 2327-2335, (2000).
- [74] L. Le Plluart., «Nanocomposites Epoxyde /amine / montmorillonite: Rôle des interactions sur la formations, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux», thèse de doctorat, Université de Lion, France, (2002).
- [75] A. Mathieu-Sicaud, J.Mering, I .Perrin-Bonnet ., «Etude au microscope électronique de la montmorillonite et de l'hectorite saturées par différents cations», Bull .Soc .Miner. Cristal,74, 439-455, (1951).
- [76] G. Didier., «Gonflement cristallin des montmorillonites», Sa prévision. Thèse Sci: Université Claude Bernard, Lyon, P 109, (1972).
- [77] V,Bruce et al. Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance. Chapman and Hall Ltd, 1992.

Chapitre IV : Partie Expérimentale

IV.1-Introduction :

Le but de cette partie est de présenter les techniques analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés.

Nous décrivons en première partie, les protocoles expérimentaux utilisés pour la purification de notre adsorbant qui est l'argile naturelle algérienne.

En deuxième partie, nous présentons les techniques de caractérisation des argiles brute et purifiée ainsi que les conditions expérimentales de ces analyses. Il s'agit des propriétés physicochimiques, de la microscopie électronique à balayage (MEB) accompagnée de l'analyse EDX et de la microscopie optique ^[1].

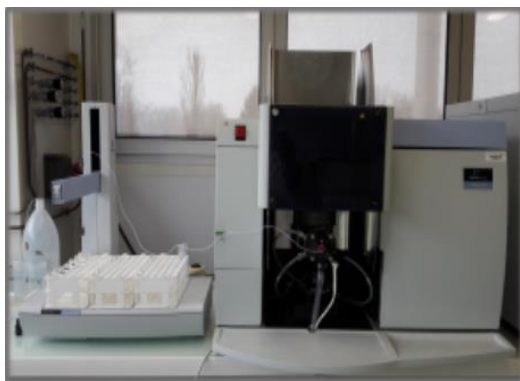
Dans une troisième partie, une étude d'adsorption du plomb sur l'argile brute et purifiée a été réalisé, dont le but de déterminer les meilleures conditions d'élimination du plomb en faisant varier les différents paramètres tels que le temps de contact, la température, pH de la solution initiale, concentration du plomb et masse de l'adsorbant. Les principaux résultats de l'étude d'adsorption seront présentés puis discutés. L'établissement des isothermes d'adsorption et l'étude cinétique du plomb sur l'argile purifiée ont été aussi étudiés.

IV.2-Matériels et réactifs :

IV.2.1-Verrerie de laboratoire :

- Fioles jaugées ;
- Entonnoirs ;
- Béchers ;
- Pipettes ;
- Cristallisoirs ;
- Tubes à essai ;
- Eprouvettes ;
- Flacons ;
- Thermomètre ;
- Chronomètre.

IV.2.2-Appareillage :



Spectrophotomètre SAA



pH mètre



Spectrophotomètre
UV-visible



Agitateur magnétique



Agitateur à hélice



Figure IV.1 : Appareils de laboratoire

IV.2.3-Produits utilisés :

Chlorure de sodium NaCl ;

Hydroxyde de sodium (NaOH) ;

Acide chlorhydrique (HCl) ;

Eau oxygène (H₂O₂) ;

Solution pb(NO₃)₂.

IV.3- Préparation de l'adsorbant :

L'argile utilisée dans cette étude est une bentonite algérienne provenant du gisement de Maghnia.

IV.3.1- 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 :

a) Lavage avec l'eau distillée :

50 g de bentonite sont introduites dans un bécher contenant 1L d'eau distillée, la suspension obtenue est maintenue sous une agitation à hélice pendant 3h à une vitesse d'agitation 425tr/min et à une température ambiante. Après décantation de la suspension, la partie limpide du contenu du bécher est éliminée. L'opération est répétée quatre fois.

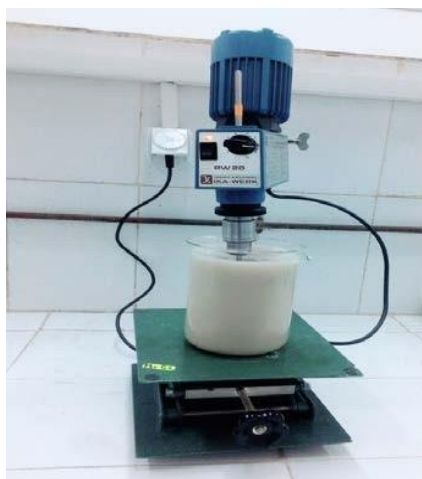


Figure IV.2 : purification de l'argile

b) Lavage avec HCl :

L'argile récupérée est immergée dans 1L de HCl 0.5 M et mise sous agitation à hélice pendant 2 heures (traitement pour la destruction des carbonates). L'argile est ensuite filtrée puis lavée à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à disparition des chlorures. L'argile est ensuite séchée, broyée.

c) Lavage avec H₂O₂ :

L'argile séchée (obtenue après le traitement précédent), est dispersée dans 1L de H₂O₂ de concentration 10V, est mise sous agitation mécanique (425tr/min) pendant 24 heures et température 50 C° (permettant d'éliminer la matière organique). L'argile est lavée à l'eau distillée, séchée, et broyée. À la fin de ces divers traitements notre bentonite est purifiée.



Figure IV.3 : lavage par H₂O₂

d) Sodification de la bentonite :

L'argile purifiée est dispersée dans 1 L d'une solution de NaCl (1 M), mise sous agitation mécanique (425 tr/min) durant 4h, ensuite le mélange est décanté et filtré. L'opération est répétée 4 fois. Puis on procède à un lavage avec 1 L de l'eau distillée 5 fois (afin d'éliminer les Cl⁻ gênants). Enfin, la bentonite sodique (Bnt-Na) recueillie est séchée à 105C° dans une étuve pendant 24h, puis broyée en fine poudre et stockée. Ainsi on obtient une bentonite sodique (purifiée) prête à l'utilisation.

L'organigramme ci-dessous représente les différentes étapes de purification de la bentonite.

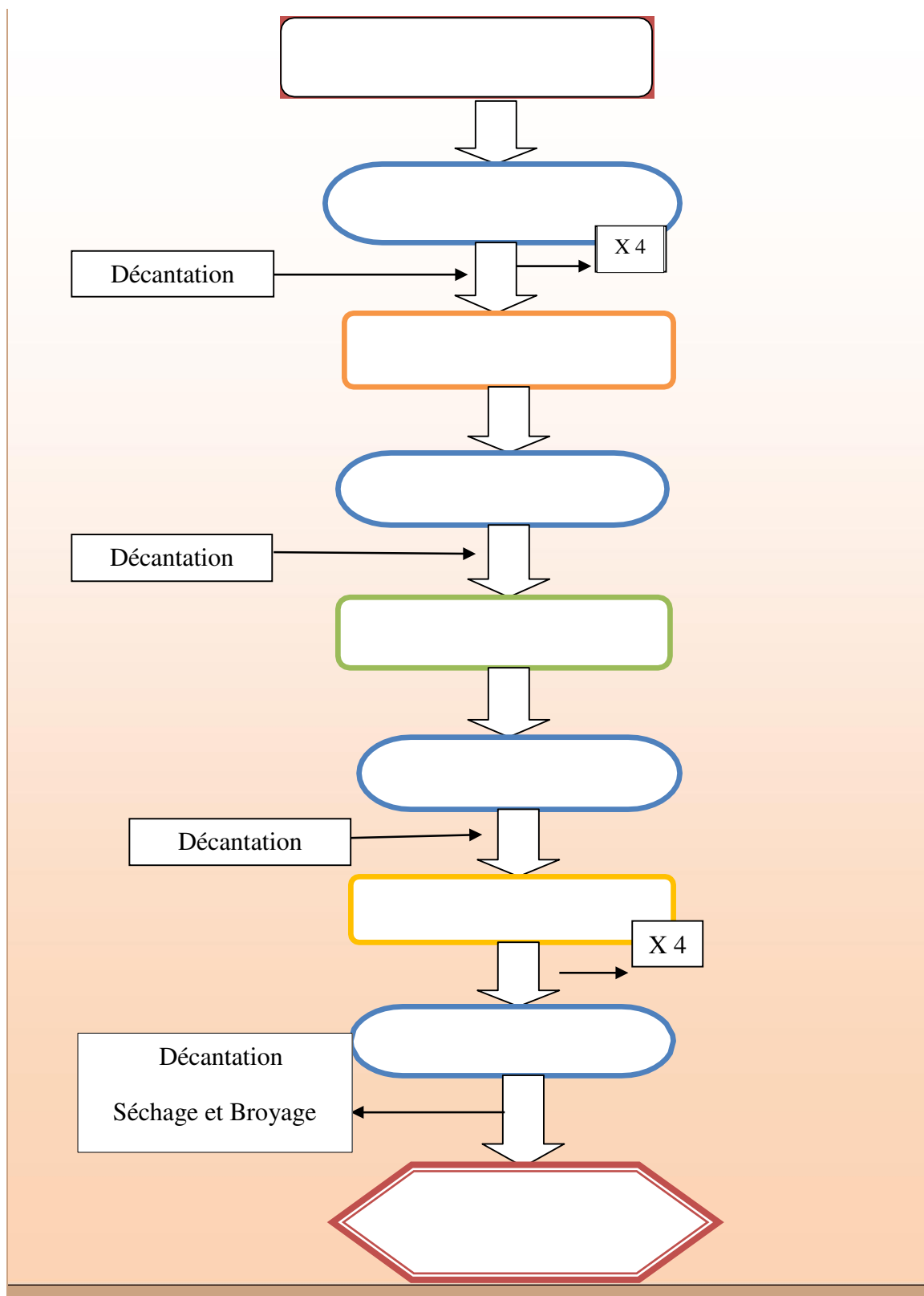


Figure IV.4 : Organigramme de la purification de la Bentonite Brut

IV.4- Caractérisation de l'adsorbant :

IV.4.1-Analyse chimique :

IV.4.1.2- Taux d'humidité :

Sécher un échantillon de 5g de bentonite (m_0) dans une étuve jusqu'à ce que son poids reste constant (24 heures à 105°C) puis peser l'échantillon séché (m_1). L'humidité (H en % massique) est donnée alors par la formule suivante :

$$H(\%) = (m_0 - m_1 / m_0) \times 100$$

IV.4.1.3- Indice de gonflement (IG) :

Remplir une éprouvette graduée avec 50 ml d'eau distillée et ajouter 0,5 g de bentonite. Après 45 minutes, on ajoute encore 0,5 g de bentonite. Après 2 heures, on note le volume de gonflement.

$$\text{Indice de gonflement (\%)} = (\text{volume de gonflement} \times 50) / (50 - \text{humidité})$$

IV.4.1.4- Mesure du pH :

Agiter 1g de bentonite avec 50 ml d'eau distillée pendant 5 minutes. Après une heure de repos, mesurer le pH du liquide surnageant grâce à un pH-mètre.

Tableau IV.1: Quelques paramètres de la bentonite purifiée :

Paramètres	Humidité (%)	Indice de gonflement (%)	pH
Valeurs	0.15	0.10	6

- **Le taux d'humidité :** explique le caractère hygroscopique de la bentonite. Il correspond à l'eau libre d'hydratation entre les feuillets de silicates, qui s'évapore à partir de 100°C.
- **Le pH (6) :** veut dire que la bentonite purifiée est neutre, ceci est due aux sels solubles comme composés acides, qui rentre dans la composition de la bentonite.
- L'indice de gonflement (%) : est de 10%.

IV.4.1.5- pH de point de charge nulle (pH(PZC)) :

Le point isoélectrique de l'adsorbant (PZC) est un paramètre important pour caractériser l'interface solide-solution. C'est le point au quel l'adsorbant possède un potentiel de charge nul sur sa surface, la présence des ions OH^- et H^+ dans la solution peut changer le potentiel de charges de surface des adsorbants [2].

Le protocole expérimental de la détermination du PZC est le suivant :

50 mg de l'argile (Bnt-Na et Bnt-brut) est ajoutée à 20 ml de solution de NaCl (0.1M) à différents pH (allant de 2 à 12), le pH est ajusté par addition de HCl et/ou NaOH à 0.01M.

Les solutions contenant l'argile sont agitées pendant 24h à une vitesse de 300tr/min. Après ce temps-là on mesure le (pH_f) des solutions. Ensuite, on trace les courbes

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_f = f(\text{pH}_i).$$

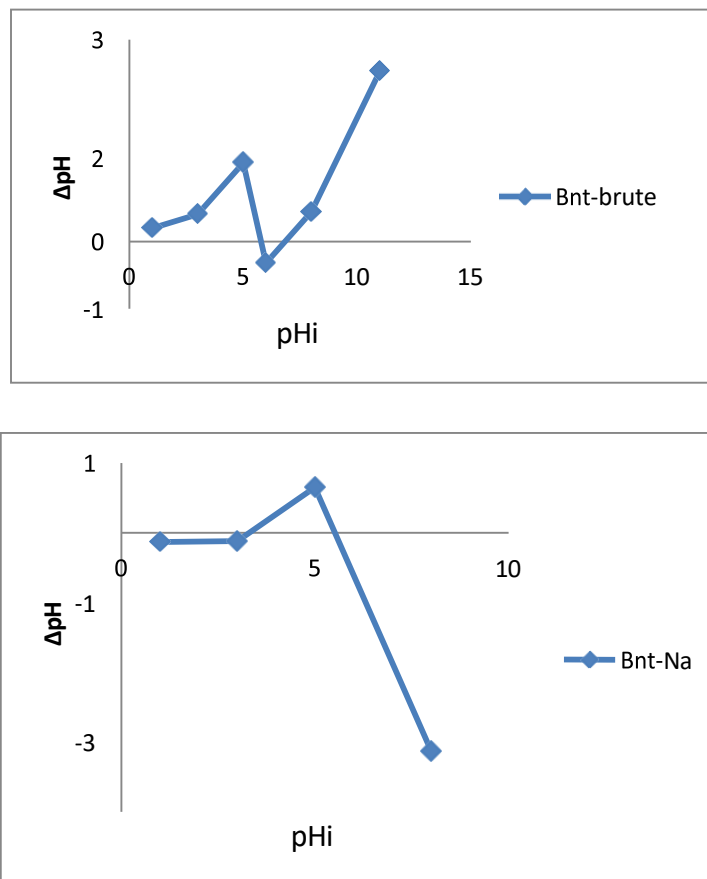


Figure IV.5 : Détermination de $\text{pH}_{(\text{PZC})}$ des bentonites

Selon la Figure IV.5 le calcul de pH_{PZC} pour les bentonites (Bnt-brute et Bnt-Na) est respectivement 5,8, et 3,5. Ce qui indique que le traitement (de la bentonite) a augmenté l'acidité de l'adsorbant, favorisant ainsi une meilleure adsorption des ions métalliques Pb^{2+} (plomb). Au-dessus des PZC, les charges négatives augmentent sur les surfaces des adsorbants. Ainsi, une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les ions OH^- de la surface des adsorbants et les cations métalliques Pb^{2+} . Ce qui par conséquent favorise l'adsorption du plomb. Par contre, pour des valeurs de $pH < PZC$, la surface des adsorbants est chargée positivement, et

IV.4.2- Microscopie électronique en balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage renseigne sur la morphologie de surface des échantillons. Les photos MEB ont été obtenues avec un appareil de type QUANTA 650 de FEI. Ce Microscope Electronique est couplé à un système de microanalyse chimique EDX qui est une spectrométrie X dispersive en énergie (Energy Dispersive X-ray Spectrometry), on peut analyser les rayons-X émis par l'échantillon. On obtient ainsi un spectre caractéristique de la composition en éléments de la partie analysée. Donc, cette excellente technique d'analyse chimique qualitative peut aussi être utilisée à des fins quantitatives.



Figure IV.6 : MEB de marque Quanta 650 de FEI



Figure IV.7 : Ordinateur de marque HP

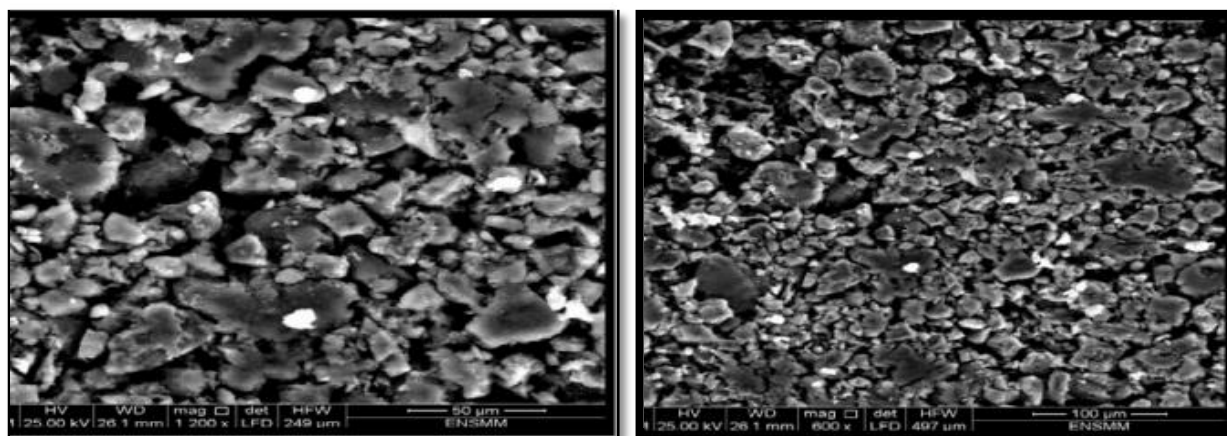


Figure IV.8 : Photos au MEB de Bnt-Na à différentes échelles

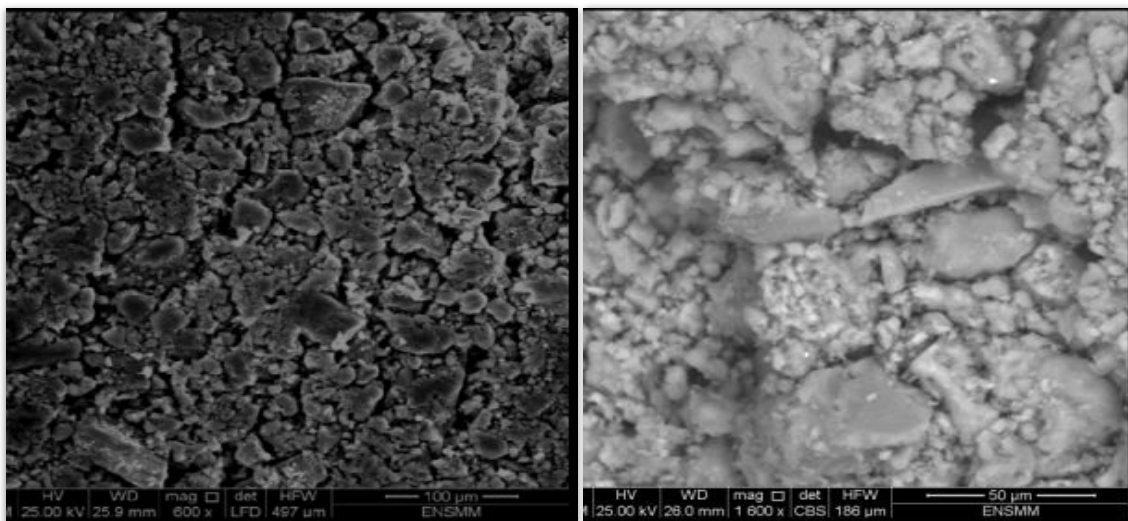


Figure IV.9 : Photo au MEB de Bnt-brut à différentes échelles

L'image au MEB du Bnt-brute (Figure IV.9) présente des agrégats de grains du bentonite sous forme sphérique et de dimension hétérogène, les interstices entre les grains forment des pores. Pour un grossissement plus élevé (50µm), nous observons de grosses cavités de forme irrégulière. Par contre la Figure IV.8 pour Bnt-Na montre clairement l'ouverture de nouveaux pores et l'apparition de fissures connectées, créant très certainement des chemins d'écoulement pour la phase liquide; et ceci pour les deux grossissements (100 et 50 µm).

IV.4.3- 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 à l'échelle de la maille cristalline avant et après divers traitements physiques et chimiques.

Les résultats de DRX présentés sur la **Figure IV.10** montrent que le traitement chimique a causé des changements dans la structure de l'argile brute. Ce traitement a affecté principalement quelques réflexions. Il conduit à un déplacement vers les faibles angles où on remarque l'apparition d'un nouveau pic principal sur le diffractogramme de la Bnt-Na situé à ($2\theta = 29^\circ$). Ceci peut être dû à la décomposition partielle de l'espace interfoliaire causé par le traitement chimique et la sodification.

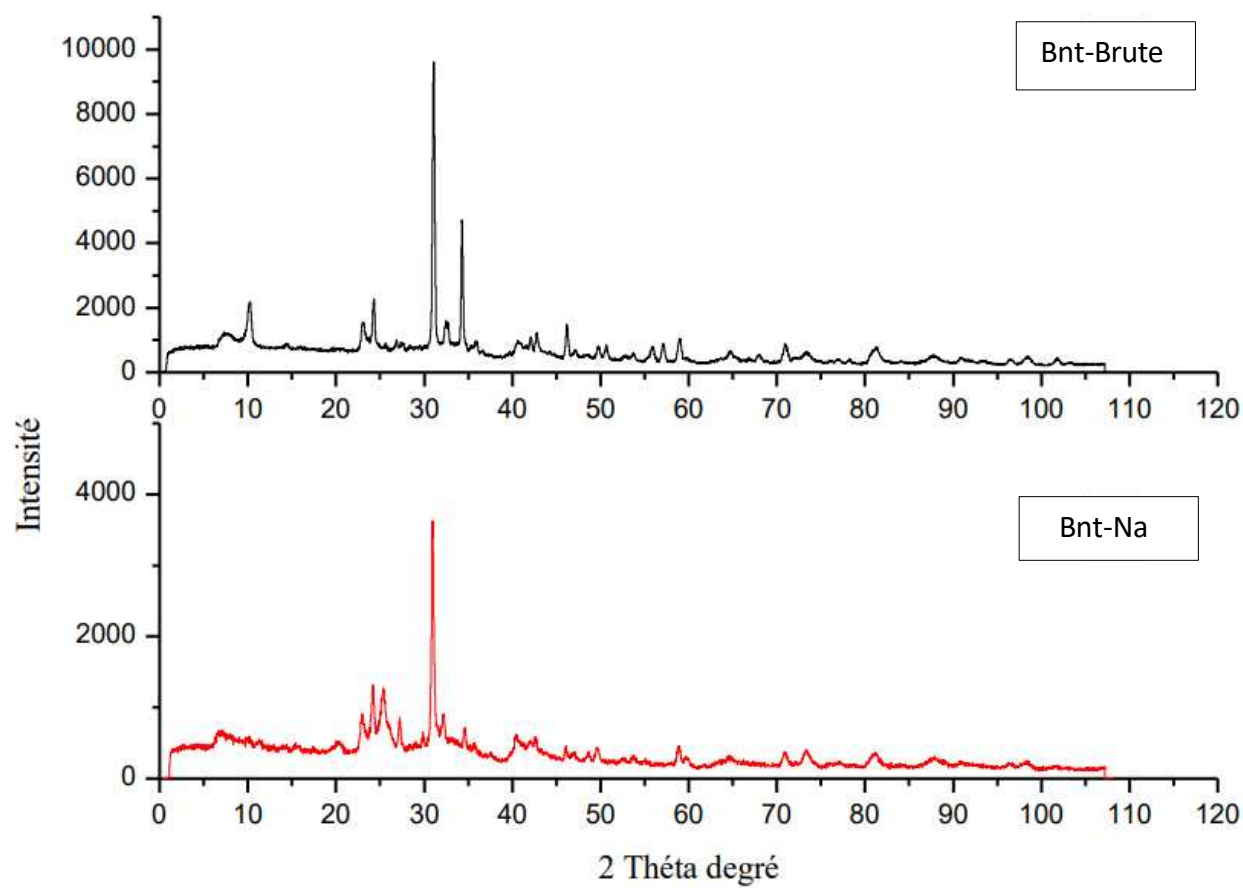


Figure IV.10 : Diffractogramme DRX des bentonites brute et purifiée

IV.5- Etude de l'adsorption du plomb sur la bentonite brute et purifiée :

IV.5.1-Procédure expérimentale :

Le procédé d'adsorption à l'interface solide-liquide est réalisé dans un réacteur parfaitement agité (la vitesse d'agitation a été fixée à 400 tours/min) contenant 100 ml de la solution aqueuse de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ à une concentration connue et une masse bien déterminée de la phase solide la bentonite (Bnt-Na ou Bnt-brute), cela pendant un temps suffisant au transfert du soluté d'une phase à l'autre jusqu'à atteindre l'équilibre déterminé par une étude cinétique.

- La séparation des deux phases se fait par centrifugation à l'aide d'une centrifugeuse pendant 3 min à 3500 tr/min.
- Le pH initial des solutions (pHi) a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre, et il a été ajusté à l'aide des solutions de l'acide chlorhydrique (0,1M) ou de l'hydroxyde de sodium (0,1M).

La concentration du plomb après adsorption a été déterminée par spectrophotomètre d'absorption atomique SAA.

IV.5.2-Les rendements d'élimination du plomb :

La capacité d'adsorption du colorant de bleu de méthylène à l'équilibre est suivie par le paramètre R en pourcentage % il est défini :

$$R = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100$$

Avec :

C₀ : Concentration initiale du BM (mg/l).

C_f : Concentration résiduelle du BM à l'équilibre (mg/l).

IV.5.3-Les quantités adsorbées :

Les quantités adsorbées sont calculées en utilisant l'équation suivante :

$$Q_{ads} = \frac{C_0 - C_f}{m} \times V$$

Avec :

Q_{ads} : Quantité adsorbée par gramme de Bnt-Na en (mg/g) ;

C₀ : Concentration initiale du BM (mg/l) ;

C_f : Concentration résiduelle du BM à l'équilibre (mg/l) ;

m : Masse de Bnt-Na en(g) ;

V : Volume de la solution en (L).

IV.6- Optimisation des paramètres de l'adsorption du BM sur la bentonite brute et purifiée :

IV.6.1-Effet de la masse de l'adsorbant :

L'influence de la masse d'adsorbant sur la quantité adsorbée, a été étudiée par la mise en contact du plomb dans la solution aqueuse de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ à une concentration initiale de 10 mg/L avec des masses variables d'adsorbant (Bnt-Na et Bnt-brut). Les expériences des réactions d'adsorption sont suivies dans les conditions suivantes :

- Les masses de Bnt-Na et Bnt-brut (0,005 ; 0.008 ; 0.01 ; 0.02 ; 0.2 ; 0.4) g ;
- 100 ml de la solution aqueuse de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (10 mg/L) ;
- Le temps d'agitation a été fixé à 30min ;
- La vitesse d'agitation a été maintenue à 400 tr/min ;
- pH de de la solution aqueuse de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ est : 5.8 ;
- Température ambiante($T=20^\circ\text{C}$).

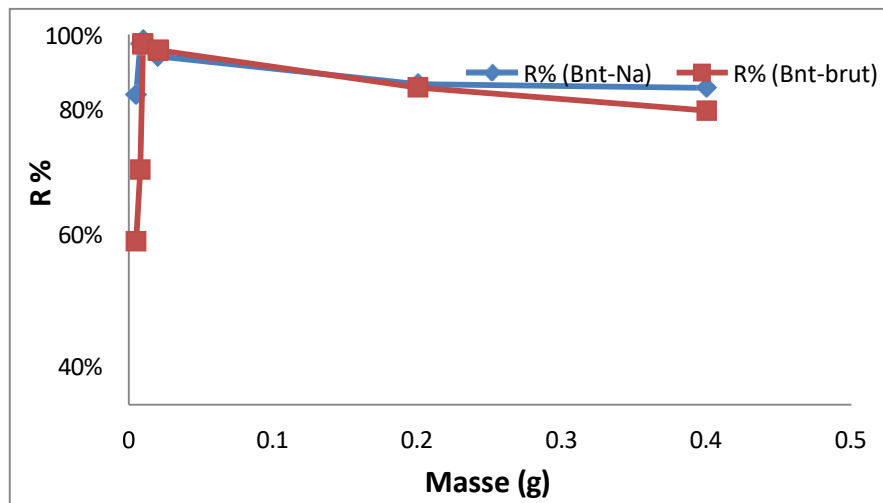


Figure IV.11 : Variation du rendement d'adsorption en fonction de la masse des adsorbants
 $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5.8$, $t = 30 \text{ min}$, $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 10 \text{ ppm}$.

La **Figure IV.11** montre l'influence de la variation de la masse de chaque adsorbant (Brut et purifiée) sur le pouvoir d'adsorption du plomb. D'après cette figure nous constatons que l'augmentation de la masse de bentonite (brute ou sodique), fait augmenter le rendement d'élimination du plomb jusqu'à un maximum correspondant respectivement à 97% et 98,56% pour une masse de 0,01g. Ensuite, il diminue régulièrement pour des masses plus supérieures. Ce

comportement peut être dû au nombre de sites d'adsorption qui augmente avec la quantité d'adsorbant jusqu'à la masse maximale à partir de laquelle le nombre de sites devient stable. Donc, L'ajout d'adsorbant permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations métalliques Pb^{2+} ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement. Cependant, la valeur de la masse optimale choisie est de 0,005g donnant des rendements suffisants et acceptables 44,11% pour Bnt-brute et 83.69 % pour Bnt-Na^[3].

IV.6.2-Effet du temps :

L'étude de l'évolution du rendement d'adsorption du plomb en fonction du temps de a été menée pour les deux cas d'échantillons d'adsorbants brut et sodique

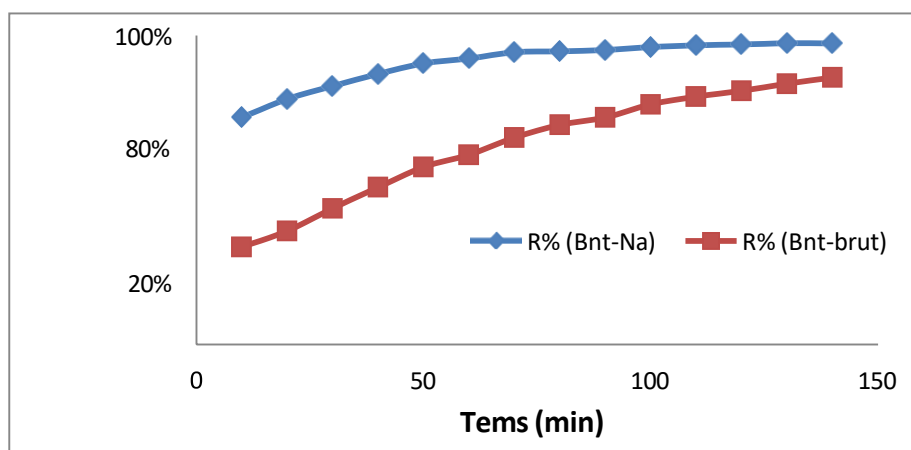


Figure IV.12 : Evolution du rendement d'adsorption du plomb en fonction du temps de contact ($T = 20^{\circ}C$, $pHi = 5.8$, $[BM] = 10ppm$, $m_{Bnt} = 0.005g$)

Comme nous pouvons le voir sur la **Figure IV.12**, le taux d'adsorption du plomb dans les premières 10 min sur le support Bnt-Na est très rapide et la plus grande quantité du plomb retenue (73,59%) a eu lieu dans les 10 minutes initiales du temps de contact. Puis, une légère augmentation jusqu'à 140 minutes où l'adsorption maximale du plomb a été observée (97,47%). Par contre, l'adsorption sur le Bnt-brute a montré aux temps de contact de 10 min et 140 min, des taux de rétention beaucoup plus faible qui sont respectivement de (31,60% et 86,47%). Ces résultats montrent clairement que le taux d'adsorption du plomb sur la bentonite purifiée et sodique est le plus élevé à tout instant de contact par rapport à la bentonite à son état brut. La différence dans le temps d'équilibre entre ces deux bentonites peut être due aux différentes forces électrostatiques entre les molécules du plomb et la charge de surface des

supports. Pour la suite du travail nous choisissons un temps d'équilibre optimal d'une heure donnant des rendements de (61%) et (93%) respectivement pour les bentonites (Bnt-Na et Bnt-brute) [4].

IV.6.3-Effet du pH :

Pour mieux comprendre les études d'adsorption des différents types de l'argile (Bnt-Na et Bnt-brute), il est nécessaire de déterminer le pH optimal qui favorise l'adsorption du plomb, et d'essayer d'expliquer le comportement de ce colorant dans les différents milieux (acide, neutre et basique).

Dans une série de flacons nous introduisons une masse constante (50mg) de chaque adsorbant argileux, nous ajoutons le même volume (100ml) de solution aqueuse de $Pb(NO_3)_2$ de même concentration (10 mg/L) et de pH différent. Ces flacons sont placés sur un agitateur magnétique à une température constante (20°C) pendant une heure. Par la suite le contenu des différents flacons est centrifugé et le surnageant est analysé par UV- visible.

Les résultats sont présentés sur la **Figure IV.13**.

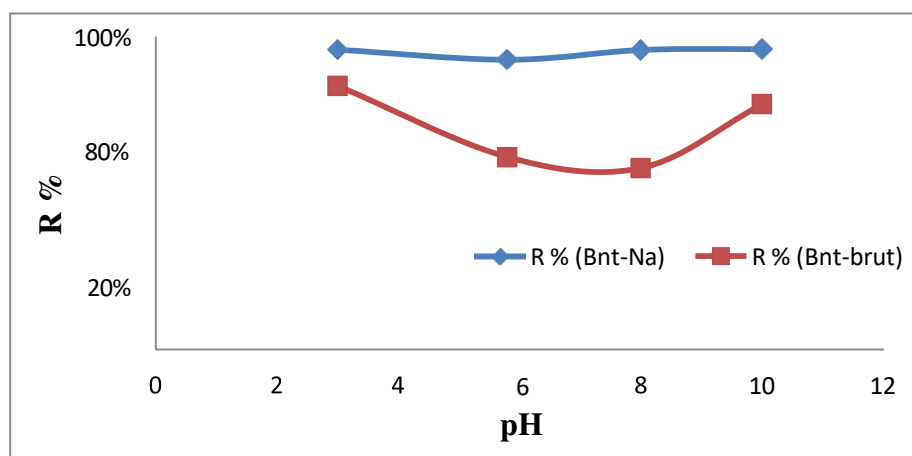


Figure IV.13 : Evolution du rendement d'adsorption en fonction du pH
($T = 20^{\circ}C$, $[Pb(NO_3)_2] = 10ppm$, $m_{Bnt} = 0.005g$, $t = 60$)

Le comportement de l'adsorption du plomb sur les deux adsorbants a été étudié sur une gamme de pH 3-10. La Figure IV.13 montre que la bentonite purifiée (Bnt-Na) présente des meilleurs rendements par rapport à la bentonite brute (Bnt-brute) pour tous les pH étudiés. Ceci, est certainement dû au traitement réussi de cette bentonite brute. Cette amélioration en rendement peut être expliquée aussi par les PZC de l'argile brute et purifiée qui sont respectivement 5,8 et 3,5; ce comportement peut être dû au fait que la surface de l'argile est chargée négativement aux

pH > PzC, ce qui favorise l'adsorption des cations métallique Pb^{2+} . Par contre, pour des valeurs de pH < PzC, la surface de l'argile est chargée positivement, et donc susceptible de repousser les cations métallique Pb^{2+} . Plus le pH diminue, plus le nombre des sites chargés négativement diminue et le nombre des sites chargés positivement augmente. Cependant, la Figure IV.13 montre une légère diminution du rendement en plomb avec le pH de la solution pour l'argile brute. Par contre pour l'argile purifiée, le rendement en plomb est presque constant à tous les pH étudiés. Pour cela, nous avons choisi un pH optimal de 5,8 (sans aucun ajustement) correspondant à des rendements de (61%) et (93%) respectivement pour les bentonites (Bnt-Na et Bnt-brute) [5].

IV.6.4-Effet de la concentration initiale en plomb :

L'effet de la concentration initiale en plomb sur le rendement d'adsorption par les supports Bnt-brute et Bnt-Na a été étudié dans une gamme de concentrations initiales (5-20 mg/L). Les évolutions du rendement d'adsorption en fonction temps à différentes concentrations initiales en plomb sont représentées sur la **Figure IV.14**.

Nous observons sur la **Figure IV.14**, que l'adsorption du plomb sur Bnt-Na est plus rapide à son début, ensuite elle est ralentie et ceci généralement pour toute les concentrations étudiées.

La fixation rapide s'explique par la grande affinité de la bentonite sodique Bnt-Na à la rétention du plomb et par une meilleure diffusion du substrat à travers les pores de cet adsorbant purifiée et sodifiée. Mais, pour la Bnt-brute ce phénomène se manifeste moins intensément comme il est présenté sur la **Figure IV.14**, (Bnt-brute) et ceci est dû probablement à la diminution de l'accessibilité des sites de cet adsorbant aux molécules du plomb car elle est à son état naturel. On remarque aussi que sur la **Figure IV.14** l'augmentation de la concentration initiale en plomb, entraîne une diminution de rendement d'adsorption sur la surface des deux adsorbants utilisés. Dans ce cas, les résultats obtenus semblent indiquer que si la concentration initiale du plomb dans la solution est faible, ceci facilite sa diffusion vers la surface des sites des particules des adsorbants et par conséquent la rétention devient plus importante. Et lorsque la concentration initiale du plomb est élevée, il y aura en conséquence plus de molécules du plomb qui vont s'accumulées et s'adsorbés uniquement en surface et ne peuvent pas accéder aux sites internes de l'adsorbant.

Le temps d'équilibre est presque identique pour toutes les cinétiques réalisées pour les deux adsorbants, il varie entre 10 et 60 min pour toutes les concentrations étudiées.

Finalement, d'après la **Figure IV.15** on remarque que la bentonite purifiée présente des rendements d'adsorption plus meilleurs que ceux de la bentonite brute et ceci est valable pour toute les concentrations étudiées et à chaque instant.

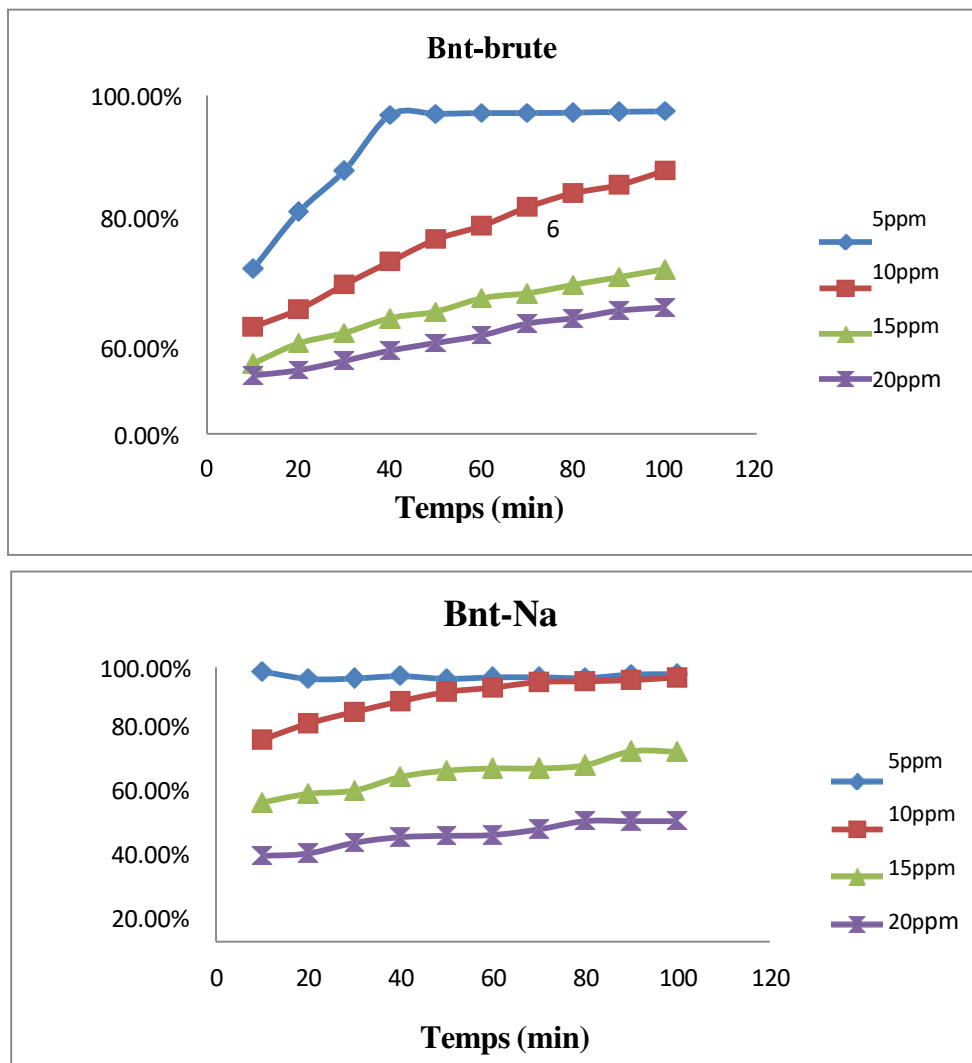


Figure IV.14 : Evolution du rendement d'adsorption en fonction du temps
à différentes concentrations initiales du BM (T
= 20°C, $m_{\text{Bnt}} = 0.005\text{g}$, pH=5,8)

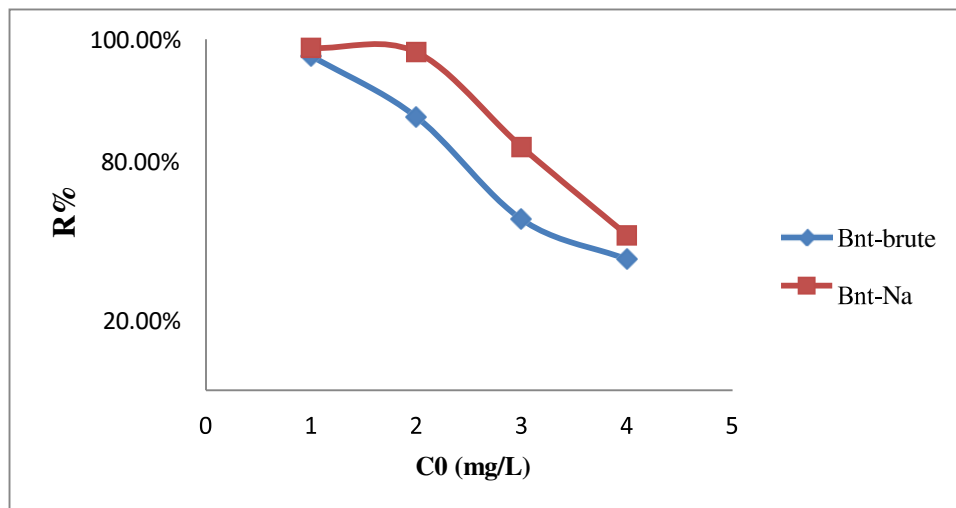


Figure IV.15: Evolution du rendement d'adsorption sur les deux adsorbants en fonction des concentrations initiales du plomb (en solution aqueuse) ([Pb(NO₃)₂] = 5ppm, T = 20°C, m_{Bnt} = 0.005g, pH=5,8 T=100 min)

IV.6.5-Effet de la températures :

L'influence de la température a été étudiée en utilisant un bain thermostat permettant le maintien de la température à la valeur désirée (25, 30 et 40°C). Les expériences ont été réalisées en ajoutant une masse 0.005g de bentonite brute ou purifiée à 100 ml de solution aqueuse de Pb(NO₃)₂ (5mg/l) à pH =5,8, sous une vitesse d'agitation 400tr/min.

D'après la **Figure IV.19**, la température n'a pas un effet très significatif sur l'adsorption du plomb sur ce type d'argile. En effet, dans cet intervalle de température, la structure de l'argile n'est pas affectée et il en est de même pour la stabilité du colorant.

En conséquence, l'opération d'adsorption peut être conduite à la température ambiante, ce qui est très intéressant à l'échelle industrielle [6].

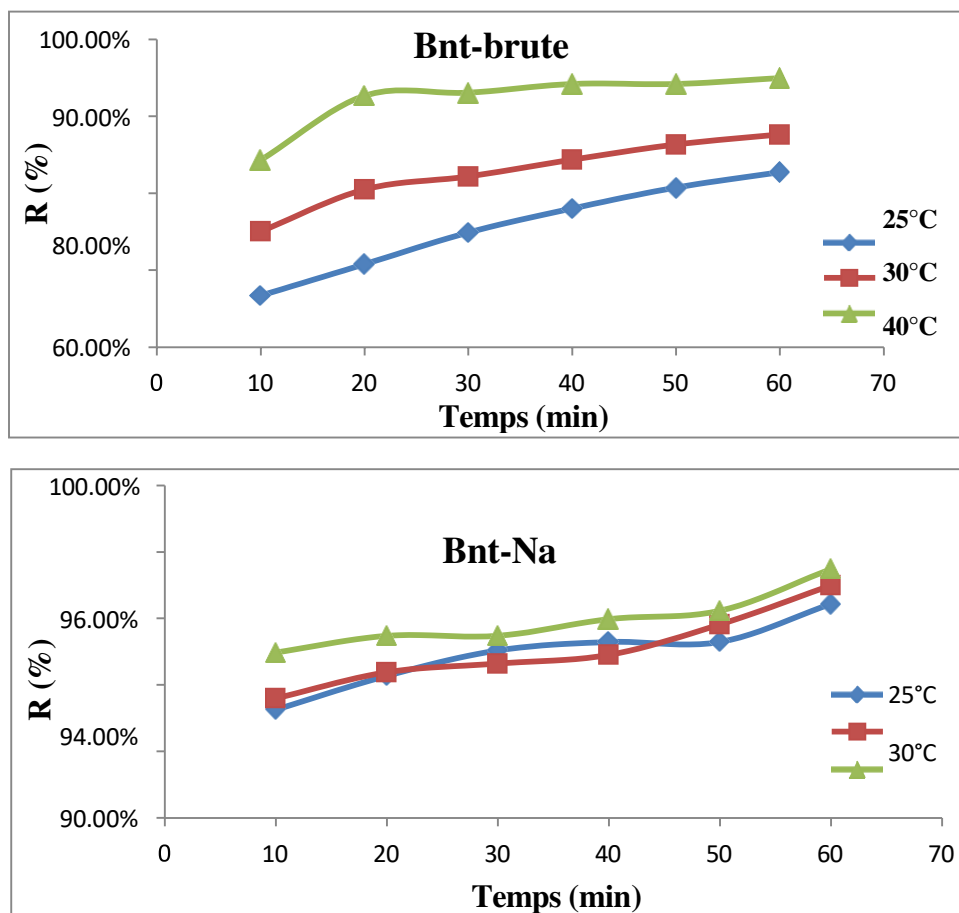


Figure IV.16 : Evolution du rendement d'adsorption sur les deux adsorbants en fonction du temps à différentes températures du plomb $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 5\text{ppm}$, $m_{\text{Bnt}} = 0.005\text{g}$, $\text{pH}=5,8$)

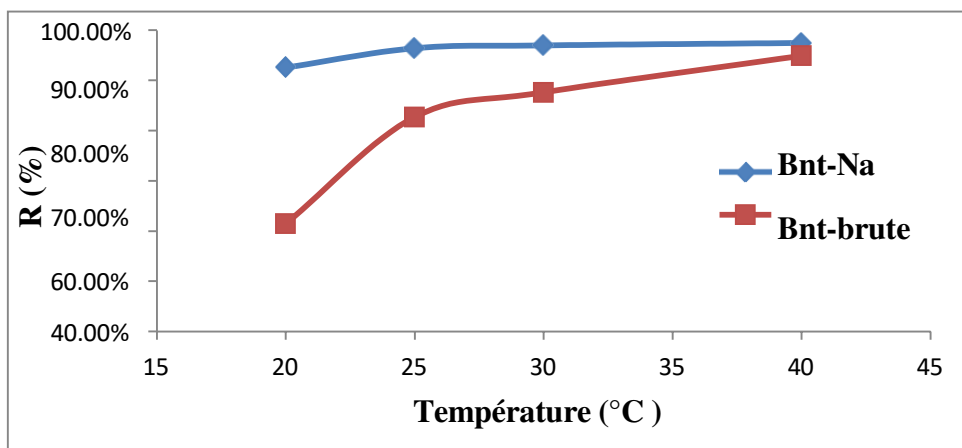


Figure IV.17 : Evolution du rendement d'adsorption sur les deux adsorbants en fonction des températures du plomb $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 5\text{ppm}$, $m_{\text{Bnt}} = 0.005\text{g}$, $\text{pH}=5,8$, $T=60\text{min}$)

IV.7- Etablissement des isothermes d'adsorption :

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.

IV.7.1- Détermination expérimentale du type d'adsorption :

Le résultat, correspondant à la variation de la quantité adsorbée à l'équilibre du plomb sur l'argile (Bnt-Na) en fonction de sa concentration à l'équilibre, est présentés sur la **Figure IV.18**.

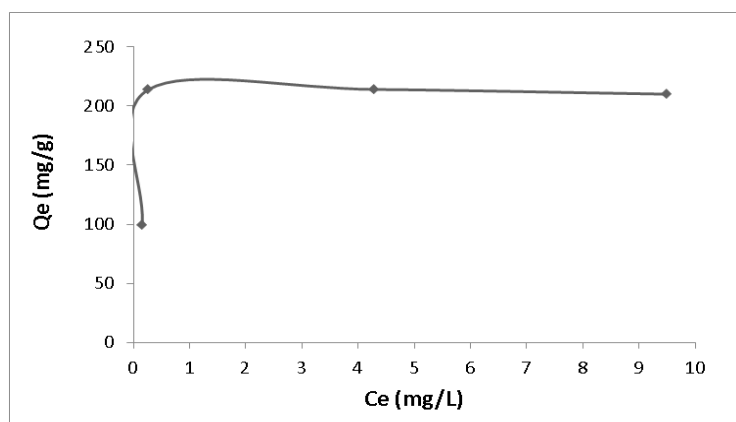


Figure IV.18 : Isotherme d'adsorption du plomb sur la bentonite sodique ($[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 10\text{ppm}$, $m_{\text{Bnt}} = 0.005\text{g}$, $\text{pH}=5,8$, $t=60\text{min}$)

L'allure de la courbe tracée montre que l'isotherme d'adsorption est de type I, elle est caractéristique d'une adsorption de type monocouche. Elle implique que la surface est essentiellement composée de micropores. Une fois ces micropores sont saturés d'adsorbat, la surface externe sera insuffisante pour une adsorption supplémentaire.

IV.7.2 Linéarisation des isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption ont été étudié pour des concentrations comprises entre 5 à 20 ppm selon les deux modèles suivants : Langmuir, Freundlich (**Tableau IV.2**). Le choix du modèle va se porter sur celui qui détient le coefficient de régression le plus élevé ainsi que le calcul de la quantité adsorbée théorique.

La linéarisation des équations de ces deux modèles a conduit aux résultats regroupés dans le **tableau IV.2** et aux graphes (**Figure IV.19**, et **Figure IV.20**).

Modèle	Forme linéaire
Langmuir	$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{K_L Q_{max}} \frac{1}{C_e}$
Freundlich	$\ln(Q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e)$

La linéarisation des équations de ces deux modèles a conduit aux résultats regroupés dans le **tableau IV.2** et aux graphes suivants :

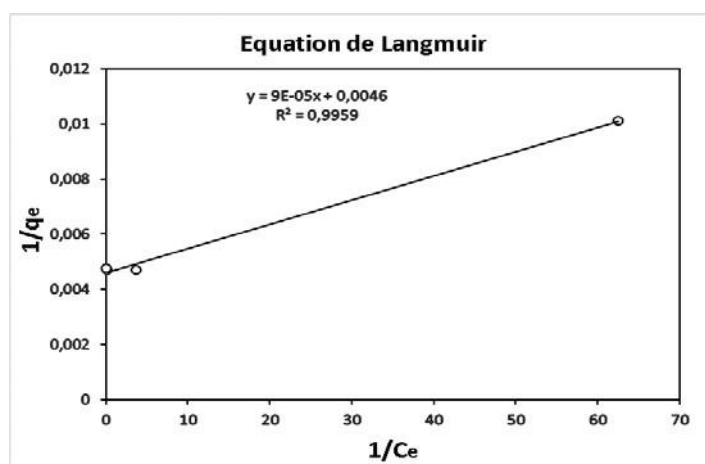


Figure IV.19 : Modèle de Langmuir pour l'adsorption du plomb sur Bnt-Na

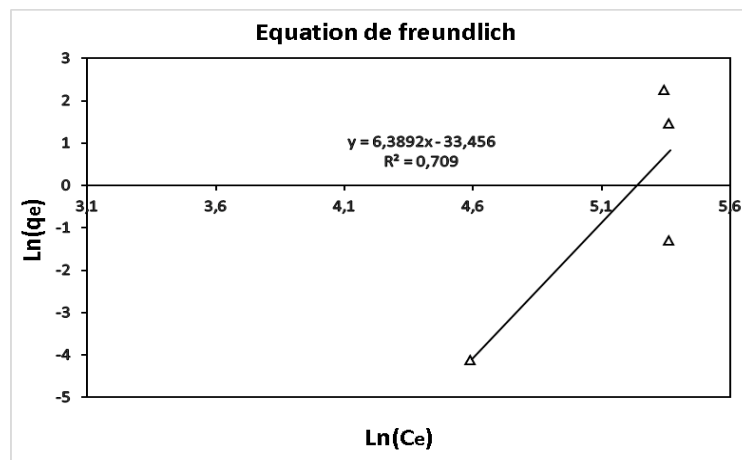


Figure IV.20: Modèle de Freundlich pour l'adsorption du plomb sur Bnt-Na

Les paramètres d'adsorption pour plomb sur Bnt-Na sont tirés à partir de ces graphes représentant ces deux modèles, les valeurs sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau IV.3 : Paramètres d'adsorption et validation des modèles étudiés pour le plomb sur Bnt-Na

Modèle		
Langmuir	Théorique	Expérimental
$Q_{\max}$ (mg/g)	217.39	214
K_L (L/mg)	51.11	
R^2	0.995	
Freundlich		
$Q_{\max}$ (mg/g)	$5,24 \times 10^{-9}$	214
K_L ($\text{mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$)	$2,97 \times 10^{-15}$	
$1/n$	6.389	
R^2	0.709	

Les résultats obtenus à partir du **Tableau IV.3** montre que les modèle Freundlich ne décrit pas les données expérimentales avec de faibles coefficients de régression de 0.709. Tandis que le modèle de Langmuir, décrit avec satisfaction les données expérimentales avec des coefficients de régression de 0.995.

IV.7.3- Modélisation de la cinétique d'adsorption :

L'étude cinétique a été effectuée en variant la concentration du polluant dans un intervalle compris entre 5-20 ppm. Pour décrire les données expérimentales de cette adsorption au cours du temps et afin d'interpréter les données expérimentales, qui vont nous donner des informations essentielles sur l'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile purifiée, nous avons utilisé quatre modèles cinétique résumés dans le tableau suivant.

Tableau IV.4 : Formes des modèles cinétiques étudiés.

Modèle	Forme linéaire
Pseudo-premier ordre	$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - K_F t$
Pseudo-second ordre	$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$

La représentation graphique (**Figure IV.21**; et **IV22**) de ces deux modèles cinétique a permis de déterminer les différentes constantes des modèles d'adsorption. Les résultats sont résumés dans **Tableau IV.4**.

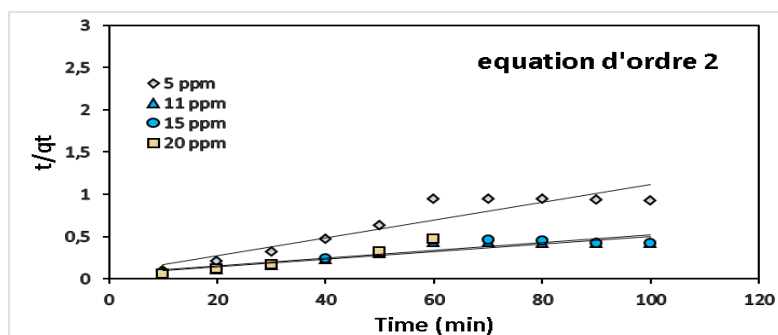


Figure IV.21 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du second ordre à différentes concentrations du plomb sur Bnt-Na

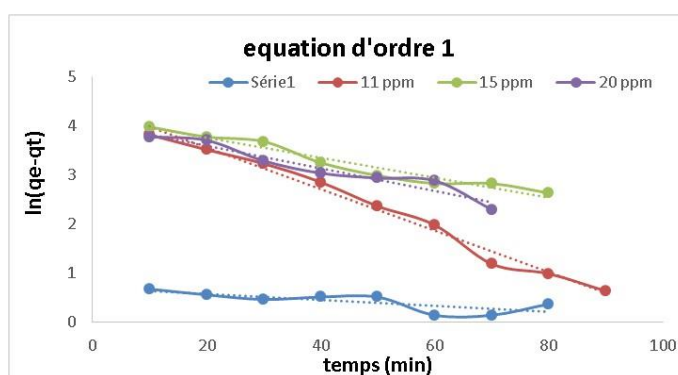


Figure IV.22 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du premier ordre à différentes concentrations du plomb sur Bnt-Na

Les résultats obtenus dans le **Tableau IV.5** présente les quatre modèles cinétiques détaillés avec les valeurs du coefficient de régression (R^2) et les quantités adsorbées à l'équilibre calculé théoriquement ($q_{\text{théorique}}$) ainsi que les valeurs des quantités adsorbées expérimentales (q_{exp}).

Tableau IV.5 : les valeurs théorique calculé selon les deux modèles cinétiques

Ordre 1	20 (ppm)	15 (ppm)	10 (ppm)	5 (ppm)
R^2	0.94	0.954	0.986	0.61
K_1 (min^{-1})	0.023	0.0203	0.0422	0.0062
$q_{\text{théorique}}$ (mg/g)	58	64	81.45	2.02
q_{exp} (mg/g)	210	214	214.7	99.68
Ordre 2				
R^2	0.243	0.820	0.860	0.867
K_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	-	-	-	-
$q_{\text{théorique}}$ (mg/g)	-	-	-	-
q_{exp} (mg/g)	-	-	-	-

À première vue, les coefficients de régression des modèles de Pseudo-premier ordre présentent des coefficients de régression qui fluctuent entre 0.61 et 0.986 pour les quatres valeurs des concentrations initiales du plomb. Mais si on compare les valeurs théoriques et expérimentales des quantités adsorbées, on peut donc constaté que sont un peu proche. Le modèle de pseudo second ordre a de faible coefficient de régression et il ne sera pas utiliser pour le calcul de quantités adsorbées. On peut donc conclure que les données expérimentales d'adsorption du plomb sont bien décrites par le modèle (d'équation cinétique) de Pseudo-premier ordre.

Référence Bibliographique

- ^[1] Lakhache.S, Adsorption de Blue Méthylène sur des argiles brute et sodée, Mémoire de Master, Université Saïda.
- ^[2] Zennaki.A, Préparation de composites argiles/polymère, Application à l'adsorption des colorants, Mémoire de Master, Université Tlemcen.
- ^[3] Bennani.A.Karim, Badia.M, Mohsine.H, Bakasse.M, Yaacoubi.A, Élimination du colorant basique "Bleu de Méthylène" en solution aqueuse par l'argile de Safi », Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 23, n° 4, 2010, p. 375-388.
- ^[4] Benguella B, Valorisation des argiles algérienne: application à l'adsorption des colorants textiles en solution. Thèse de doctorat, Université de Tlemcen 2009.
- ^[5] Mohamed BAGANE, Sami GUIZA, Elimination D'un Colorant Des Effluents De L'industrie Textile Par Adsorption, Ann. Chim. Sci. Mat, 2000, 25, pp. 615-626
- ^[6] B. Zohra, K. Aicha, K.S. Fatima, B. Nourredine, D. Zouhir. 2008 «Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide, Chemical Engineering Journal 136, 295–305 ».

Conclusion générale :

L'objectif de ce travail est de valoriser une argile de la région locale (ouest de l'Algérie) et en même temps de comparer les capacités maximales d'adsorption du plomb, sur l'argile brute et l'argile purifiée sodique.

Les résultats expérimentaux pour les deux argiles ont montré que le processus d'adsorption dépend faiblement du pH de la solution d'où on a choisi de travailler dans un milieu à pH naturel (5,8).

Une augmentation excessive de la masse de l'adsorbant peut diminuer l'adsorption. En effet, L'adsorption est favorisée à des faibles masses des argiles étudiées ($m=0,005g$).

L'adsorption est performante aux faibles concentrations (5ppm), effectivement lorsque la concentration du plomb croît, devient de plus en plus difficile pour ce dernier, de trouver un site de fixation sur les deux argiles.

L'effet de la température est négligeable pour l'adsorption du plomb sur les deux argiles; d'où le fonctionnement à des températures ambiantes reste le meilleur choix.

L'établissement des isothermes d'adsorption a prouvé que le modèle de Langmuir est le plus convenable à l'adsorption du plomb sur l'argile purifiée et sodique. D'où, La capacité d'adsorption maximale, déterminée à partir de l'isotherme de Langmuir est très importante, elle est égale à $217mg.g^{-1}$.

L'étude cinétique de l'adsorption du plomb sur l'argile purifiée a montré que le processus d'adsorption est très rapide; plus de 90 % de la quantité adsorbée du plomb est atteinte pendant les dix premières minutes pour une concentration de 5ppm du pb.

Le mécanisme d'adsorption peut être décrit par modèle de Pseudo-premier ordre.

Les résultats expérimentaux ont montré que les meilleurs rendements d'adsorption correspondent au cas d'argile traitée sodique. Effectivement, les valeurs maximales des rendements obtenus pendant 10 min et à une concentration initiale du plomb=5ppm sont les suivantes :

$R \text{ pour Bnt-Na} > R\% \text{ pour Bnt-Brute}$;

Ces propriétés supérieures d'adsorption de l'argile purifiée et sodifiée par rapport à celle du brute vis-à-vis du plomb peuvent être dues à :

- sa texture poreuse particulièrement intéressante, montré dans les images de MEB, et de DRX ;
- son type gonflant qui est de 10% ;
- sa composition chimique en surface.
- son pH_{PZC} (3,5) qui est nettement inférieure à celui de brut (5,8), donnant ainsi un large intervalle de pH favorisant ainsi, la fixation des cations métalliques pb^{2+} (plomb).