

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

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Thèse de Doctorat

Présentée par :

Mme TEMMAR Amina née BEN BOUABDALLAH

En vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT** en :

Filière : Génie de l'Environnement

Option : Génie de l'Environnement

TITRE

**SYNTHÈSE D'UN SUPPORT POLYPYRROLE INTERCALÉ
DANS LA BENTONITE. APPLICATIONS A L'ÉLIMINATION
DES MÉTAUX LOURDS (Cr^{6+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+})**

Soutenue le : 15 / 05 /2016

Devant le jury composé de :

Mr. BENRACHEDI Khaled	Professeur (UMBB)	Président
Mr. LOUHAB Krim	Professeur (UMBB)	Examineur
Mr. BOUCENNA Ali	Professeur (UMBB)	Examineur
Mr. LITIM Mohamed	MCA (U. Skikda)	Examineur
Mr. ELHADI Djamel	MCA (U. Blida)	Examineur
Mr. DJELALI Nacer-Eddine	Professeur (UMBB)	Rapporteur

Année Universitaire 2015/2016

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

A la mémoire de mon cher père ;

*A celle qui m'a éclaircit le chemin de la vie et ne cesse de m'encourager ...ma
très chère mère, que dieu la protège ;*

*A mon époux MOHAMED pour ces encouragements durant la réalisation de ce
travail ;*

*A mes adorables filles Manel et Maya qui savaient toujours m'épanouir avec
leurs petits sourires ;*

A mes chères sœurs et mon frère ISLAM ;

A ma belle-famille ;

A tous mes amis (es).

Remerciements

Avant tout je dois remercier Dieu le tout puissant qui m'a permis de mener à terme ce travail;

*Ma gratitude à mon directeur de thèse **Mr. NACER- EDDINE DJELALI** Professeur à l'université de Boumerdès, département de Chimie, pour toute son aide, ses encouragements et ses conseils assez utiles et fructueux, qu'il n'a pas hésité à m'accorder et qui m'ont aidé à la réalisation de ce travail. Qu'il reçoit l'expression de remerciements les plus sincères ;*

*Je souhaite exprimer mes sincères et respectueuses reconnaissances et remerciements à Monsieur le professeur **Mr. BENRACHEDI Khaled** Pour le l'honneur qu'il me fait en présidant ce jury ;*

*Toute ma gratitude et mes remerciements au Professeur **Mr. LOUHAB Krim** d'avoir accepté à 'examiner ce travail;*

*Je remercie également **Mr. BOUCENNA Ali** Professeur à l'université de Boumerdès pour avoir accepté de juger ce travail ;*

*Je remercie vivement **Mr. LITIM Mohamed** Maître de conférences à l'université de Skikda de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail ;*

*J'exprime mes respectueux remerciements à **Mr. ELHADI Djamel** Maître de conférences à l'université de Blida d'avoir accepté d'être membre de jury.*

*Je n'oublie pas de présenter mes remerciements à Madame **JOSEE BRISSON** Professeur à l'Université Laval, Département de chimie de m'avoir facilité mon séjour à canada et pour m'avoir accueilli au sein de son groupe de recherche qu'elle n'a pas hésité à m'accorder et qui m'ont aidé à la réalisation de ce travail ;*

Je voudrais tout autant exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Résumé

Cette étude a pour objectif d'étudier le pouvoir adsorbant d'un support polypyrrole adsorbé sur la bentonite (B-Ppy) pour le traitement des eaux usées chargées en métaux lourds : le chrome (VI), le plomb (II), le zinc (II) et le cadmium (II). Le support Bentonite/Polypyrrole a été synthétisé par polymérisation in situ de pyrrole en présence de bentonite, la caractérisation du support a été testée par microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), diffraction des rayons X (XRD), l'analyse thermogravimétrique (TGA), analyse thermique différentielle (DSC), surface spécifique (S_{BET}) et la spectroscopie UV-visible, les résultats montrent que le polypyrrole est intercalé dans l'espace intérieur de la bentonite. Les surfaces de bentonite intercalées sont recouvertes par des particules de polypyrrole avec la même taille et la disposition uniforme ce qui augmente la capacité d'adsorption du support. L'adsorption des cations métalliques (chrome, plomb, zinc et cadmium) en solution aqueuse a été étudiée sur le support B-Ppy, Les essais ont été menés dans différentes conditions pour étudier l'influence des différents paramètres (pH, concentration initiale, temps de contact, ions compétitifs, potentiel Zeta, matière organique). Les meilleurs résultats ont été obtenus pour un temps de contact de 60min et une concentration initiale de 10mg/L. Les résultats obtenus ainsi que la représentation des isothermes d'adsorption selon les équations de Langmuir et Freundlich, montrent que le chrome (Cr^{6+}) est mieux fixé que le zinc (Zn^{2+}), lui-même mieux retenu que le plomb (Pb^{2+}) et le cadmium (Cd^{2+}).

Mots clés : eau usée, métaux lourds, adsorption, synthèse, isotherme, bentonite, polypyrrole.

Abstract

This study aims to investigate the adsorption capacity of a support, polypyrrole adsorbed on bentonite for the treatment of wastewater loaded metal pollutants: chromium (VI), lead (II), zinc (II) and cadmium (II). Support Bentonite / Polypyrrole was synthesized by the in situ polymerization of pyrrole in the presence of bentonite, the characterization of the support was tested by scanning electron microscopy (MEB), infrared spectroscopy Fourier transform (FTIR), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), differential thermal analysis (DSC), specific surface (S_{BET}) and the UV-visible spectroscopy, the results show that the polypyrrole is interposed in the interior space of the bentonite. The intercalated bentonite surfaces are covered by conductive polypyrrole particles having the same size and the uniform arrangement which increases the adsorption capacity of the support. The adsorption of metal

cations (chromium, lead, zinc and cadmium) in aqueous solution was studied on the B-Ppy support, tests were conducted under various conditions to study the influence of various parameters (pH, initial concentration, contact time, competing ions, Zeta potential, organic matter). The best results were obtained for a contact time of 60 minutes and an initial concentration of 10 mg/L. The results obtained and the representation of adsorption isotherms according to the equations of Langmuir and Freundlich show that chromium (Cr^{6+}) is better than zinc (Zn^{2+}) attached itself better retained as lead (Pb^{2+}) and cadmium (Cd^{2+}).

Key Words: wastewater, heavy metals, adsorption, synthesis, isotherm, bentonite, polypyrrole.

ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى استكشاف قوة الامتصاص للدعم بنتونيت/ بوليبيروول (B-pPy) وهذا لمعالجة مياه الصرف المحملة بالمعادن الثقيلة: الكروم (VI) ، الرصاص (II) ، الزنك (II) و الكاديوم (II). تم تصنيع الدعم بنتونيت/ بوليبيروول عن طريق بلورة البيروول بوجود البنتونيت. تم اختبار توصيف الدعم عن طريق مسح المجهر الالكتروني (BEM)، الأشعة تحت الحمراء (FTIR)، الأشعة السينية (DRX)، التحليل الحراري الوزني (ATG)، تحليل التباين الحراري (SDC)، المساحة الخاصة (S_{BET}) و الأشعة فوق البنفسجية (UV-visible)، بينت النتائج ان البوليبيروول قد اقتحم المساحات الداخلية للبنتونيت. مساحات البنتونيت المقتمة أصبحت مغلفة بجزيئات البوليبيروول بنفس الحجم و التوزيع الموحد و هذا ما زاد قدرة الامتصاص للدعم بنتونيت / بوليبيروول. قمنا بدراسة امتصاص الشوارد الموجبة المعدنية (الكروم ، الرصاص ، الزنك و الكاديوم) في المحلول المائي على الدعم بنتونيت/بوليبيروول (B-pPy)، اجريت اختبارات تحت ظروف مختلفة لدراسة تأثير مختلف المعايير (درجة الحموضة، التركيز الأولي، وقت الإتصال، الايونات المنافسة، إمكانية زيتا و المادة العضوية). أفضل النتائج تم الحصول عليها في زمن اتصال يعادل 60 د و تركيز أولي 10 مغ/ل. النتائج المحصل عليها كذلك تمثل ايسوترم الامتصاص باستخدام معادلات لانجميور و فروندليتش بينت أن الكروم (Cr^{6+}) ثبت أفضل من الزنك (Zn^{2+})، و هذا الأخير بدوره ثبت أفضل من الرصاص (Pb^{2+}) والكاديوم (Cd^{2+}).

كلمات البحث: مياه الصرف ، المعادن الثقيلة ، الامتصاص، تركيب ، ايسوترم ، بنتونيت ، بوليبيروول.

Abréviations

B: Bentonite

Ppy: Polypyrrole

B-Ppy: Support polypyrrole adsorbé sur la bentonite

Cr: Chrome hexavalent

Pb: Plomb

Zn: Zinc

Cd: Cadmium

Ppm : Partie par million

Ppb : Partie par billion

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

DRX : Diffraction des rayons X

IRFT : Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier

ATG : Analyse Thermogravimétrique

DSC : Analyse thermique différentielle

UV-visible : Spectroscopie ultraviolet visible

O.M.S : Organisation Mondiale de la Santé

CEC : Capacité d'échange cationique

pH : Potentiel Hydrogène

PZ (ζ): Potentiel Zéta (mV)

B.E.T : Brunauer- Emmett- Teller

S_{BET}: Surface spécifique de BET (m²/g)

SAA : Spectroscopie d'Absorption Atomique

ZPC : point de charge nulle

IEP : Point isoélectrique

HA : Acide humique

Q (q_e) : Quantité du métal fixée à l'équilibre (mg/g)

C₀ : Concentration initiale du métal (mg/L)

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L)

m : Masse d'adsorbant (g)

q_m : Capacité maximale d'adsorption

R : Coefficient de corrélation

1/n, K_f : Constantes de Freundlich

b : Constante de Langmuir

K_d (K_p) : Coefficient de partage (L.kg⁻¹)

T : température absolue en (K)

ΔQ : variation d'énergie d'adsorption en (J mol⁻¹)

K_T : Constante de Temkin en (L mg⁻¹)

X₀ : masse adsorbée par la première couche, par unité de solide

C_s : concentration de saturation

a : constante déterminé empiriquement.

t : le temps de contact (min),

k₁ : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min⁻¹).

k₂ : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g mol⁻¹ min⁻¹)

k_{int} : la constante de la diffusion intra particule en (mg g⁻¹ min^{-1/2})

DMF : N, N-déméthyleformamide

Liste des figures

Figure II.1. phénomène d'adsorption.....	32
Figure II.2. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide	34
Figure II.3. les quatre principaux types d'isothermes d'après Giles et coll	35
Figure II.4. 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	40
Figure III.1. Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate	49
Figure III.2. Structure multi-échelle de la montmorillonite	53
Figure III.3. Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la taille des polymères conjugués	58
Figure III.4. Représentation dans le modèle de bandes des différents matériaux : Isolant, conducteur (métal) et semi-conducteur	59
Figure III.5. Echèle de conductivité des matériaux - comparaison des PCI avec des matériaux inorganiques	61
Figure III. 6. Structure du polypyrrole	63
Figure III.7. Structure chimique de polypyrrole sous les formes neutre aromatique et de quinoid.....	63
Figure III.8. Structures chimiques de polypyrrole sous les formes oxydées de polaron et de bipolaron.....	64
Figure III.9. Réaction de polymérisation simplifiée du pyrrole par voie chimique	65
Figure IV.1. Synthèse du polypyrrole	72
Figure IV.2. Synthèse du composite polypyrrole adsorbé sur la bentonite.....	74
Figure IV.3. Schéma représentatif de formation du composite B-Ppy	74
Figure IV.4. Elimination des cations métalliques par adsorption	75
Figure IV.5. Le potentiel électrocinétique zêta. Cas d'une particule chargée positivement ...	78
Figure V.1. DRX de la bentonite, du Ppy et du support B-Ppy	89
Figure V.2. IRTF de la bentonite, du Ppy et du support B-Ppy	91

Figure V.3. ATG de la bentonite, du Ppy et du support B-Ppy	93
Figure V.4. DSC de la bentonite, du Ppy et du support B-Ppy	95
Figure V.5. Spectroscopie UV-visible de la bentonite, du Ppy et du support B-Ppy	96
Figure V.6. Images MEB de la bentonite activée	97
Figure V.7. Images MEB du polypyrrole.....	98
Figure V.8. Images MEB du support B-Ppy	99
Figure V.9. Image MEB de support B-Ppy après adsorption du chrome (a), du plomb (b) et du cadmium (c).....	100
Figure VI.1. Effet de la charge de bentonite sur l'adsorption du chrome	105
Figure VI.2. Effet de la charge de bentonite sur l'adsorption du zinc	106
Figure VI.3. Effet de la charge de bentonite sur l'adsorption du plomb.....	106
Figure VI.4. Effet de la charge de bentonite sur l'adsorption du cadmium	107
Figure VI.5. L'influence de la concentration initiale sur l'adsorption du chrome (Conditions: pH= 2, t = 180 min, T = 23°C, V = 600 tr/min)	108
Figure VI.6. Effet du pH sur l'adsorption du chrome (Conditions: Co = 10 mg/L, t = 180 min, T = 23°C, V = 600 tr/min).....	109
Figure VI.7. L'effet du temps de contact sur l'adsorption du chrome (Conditions: Co = 10 mg /L, t = 180 min, pH = 2, T = 23 ° C, V = 600 tr/min)	110
Figure VI.8. Étude comparative des variations du potentiel zêta de support avant et après adsorption du chrome (Conditions: Co = 10 mg/L, t = 180 min, pH = 2, T = 23 ° C, V = 600 tr /min)	111
Figure VI.9. Influence de la concentration de NaCl et CaCl ₂ sur l'adsorption du chrome (Conditions: Co = 10 mg/L, t = 60 min, pH = 2, T = 23 ° C, V = 600 tr/min)	112
Figure VI.10. Isotherme de Langmuir pour le chrome	114
Figure VI.11. Isotherme de Freundlich pour le chrome	115
Figure VI.12. L'influence de la concentration initiale sur l'adsorption du plomb (Conditions: pH= 5, t = 180 min, T = 23 ° C, V = 600 tr/min).....	116

Figure VI.13. L'effet du pH sur l'adsorption du plomb (Conditions: $C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $t = 180 \text{ min}$, $T = 23^\circ \text{ C}$, $V = 600 \text{ tr/min}$).....	117
Figure VI.14. L'effet du temps de contact sur l'adsorption du plomb (Conditions: $C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 6$, $T = 23^\circ \text{ C}$, $V = 600 \text{ tr/min}$).....	118
Figure VI.15. Étude comparative des variations du potentiel zêta de support avant et après adsorption du plomb (Conditions: $C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 5$, $T = 23^\circ \text{ C}$, $V = 600 \text{ tr/min}$).....	119
Figure VI.16. Influence de la concentration de NaCl et CaCl_2 sur l'adsorption du plomb (Conditions: $C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $t = 60 \text{ min}$, $\text{pH} = 5$, $T = 23^\circ \text{ C}$, $V = 600 \text{ tr/min}$)	120
Figure VI.17. Isotherme de Langmuir pour le plomb	122
Figure VI.18. Isotherme de Freundlich pour le plomb.....	122
Figure VI.19. L'influence de la concentration initiale sur l'adsorption du zinc (Conditions: $\text{pH} = 6$, $t = 180 \text{ min}$, $T = 23^\circ \text{ C}$, $V = 600 \text{ tr/min}$).....	123
Figure VI.20. L'effet du pH sur l'adsorption du zinc (Conditions: $C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $t = 180 \text{ min}$, $T = 23^\circ \text{ C}$, $V = 600 \text{ tr/min}$).....	124
Figure VI.21. L'effet du temps de contact sur l'adsorption du zinc (Conditions: $C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $t = 180 \text{ min}$, $\text{pH} = 6$, $T = 23^\circ \text{ C}$, $V = 600 \text{ tr/min}$).....	126
Figure VI.22. Étude comparative des variations du potentiel zêta de support avant et après adsorption du zinc (Conditions: $C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $t = 180 \text{ min}$, $\text{pH} = 5$, $T = 23^\circ \text{ C}$, $V = 600 \text{ tr/min}$)	127
Figure VI.23. Influence de la concentration de NaCl et CaCl_2 sur l'adsorption du zinc (Conditions: $C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $t = 60 \text{ min}$, $\text{pH} = 5$, $T = 23^\circ \text{ C}$, $V = 600 \text{ tr/min}$)	128
Figure VI.24. Isotherme de Langmuir pour le zinc	129
Figure VI.25. Isotherme de Freundlich pour le zinc	130
Figure VI.26. L'influence de la concentration initiale sur l'adsorption du cadmium (Conditions: $C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $t = 180 \text{ min}$, $T = 23^\circ \text{ C}$, $V = 600 \text{ tr/min}$).....	131
Figure VI.27. L'effet du pH sur l'adsorption du cadmium (Conditions: $C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $t = 180 \text{ min}$, $T = 23^\circ \text{ C}$, $V = 600 \text{ tr/min}$).....	132
Figure VI.28. L'effet du temps de contact sur l'adsorption du cadmium (Conditions: $C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $t = 180 \text{ min}$, $\text{pH} = 5$, $T = 23^\circ \text{ C}$, $V = 600 \text{ tr/min}$)	133

Figure VI.29. Étude comparative des variations du potentiel zêta de support avant et après adsorption du cadmium (Conditions: $C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $t = 180 \text{ min}$, $\text{pH} = 5$, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$, $V = 600 \text{ tr/min}$).....	134
Figure VI.30. Influence de la concentration de NaCl et CaCl_2 sur l'adsorption du cadmium (Conditions: $C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $t = 180 \text{ min}$, $\text{pH} = 5$, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$, $V = 600 \text{ tr/min}$)	135
Figure VI.31. Isotherme de Langmuir pour le cadmium.....	137
Figure VI.32. Isotherme de Freundlich pour le cadmium	137
Figure VI.33. Comparaison de la capacité d'adsorption du Cr(VI) sur la Bentonite activée et sur le support Bentonite activée-Polypyrrole (Conditions: $C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $t = 180 \text{ min}$, $\text{pH} = 2$, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$, $V = 600 \text{ tr/min}$).....	139
Figure VI.34. Comparaison de la capacité d'adsorption du Zn(II) sur la Bentonite activée et sur le support Bentonite activée-Polypyrrole (Conditions: $C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $t = 180 \text{ min}$, $\text{pH} = 5$, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$, $V = 600 \text{ tr/min}$).....	139
Figure VI.35. Comparaison de la capacité d'adsorption du Pb(II) sur la Bentonite activée et sur le support Bentonite activée-Polypyrrole (Conditions: $C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $t = 180 \text{ min}$, $\text{pH} = 5$, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$, $V = 600 \text{ tr/min}$).....	140
Figure VI.36. Comparaison de la capacité d'adsorption du Pb(II) sur la Bentonite activée et sur le support Bentonite activée-Polypyrrole (Conditions: $C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $t = 180 \text{ min}$, $\text{pH} = 5$, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$, $V = 600 \text{ tr/min}$).....	140
Figure VI.37. Quantités de métal adsorbées et désorbées pendant 5 cycles d'adsorption-désorption	141

Liste des tableaux

Tableau I.1. Normes de rejet d'effluents en Algérie	4
Tableau I.2. Normes adoptées en 1985 pour quelques pays industriels.....	5
Tableau I.3. Les effets nocifs de quelques métaux lourds sur les êtres vivants	6
Tableau I.4. Les propriétés physico-chimiques du zinc	8
Tableau I.5. Les propriétés physico-chimiques du cadmium.....	10
Tableau I.6. Les propriétés physico-chimiques du plomb	13
Tableau I.7. Les propriétés physico-chimiques du chrome.....	16
Tableau II.1. Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	33
Tableau III.1. Classification des phyllosilicates 1:1 et 2:1	50
Tableau IV.1. Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite de maghnia.....	71
Tableau IV.2. Composition chimique (en %) de la bentonite	71
Tableau V.1. Composition chimique de la bentonite et du support B-Ppy	88
Tableau V.2. Distances intercalaires de la bentonite et du support B-Ppy	90
Tableau V.3. Attributions des bandes IR de la bentonite, du Ppy et du support B-Ppy	91
Tableau V.4. Perte de masse dans différents intervalles de température	94
Tableau V.5. Surface spécifique de BET pour la bentonite et le support B-Ppy	101
Tableau VI.1. Effet d'acides humiques sur l'adsorption du chrome par le support B-Ppy.....	113
Tableau VI.2. Constantes des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour le chrome.....	115
Tableau VI.3. Effet d'acides humiques sur l'adsorption du plomb par le support B-Ppy	121
Tableau VI.4. Constantes pour les isothermes de Langmuir et de Freundlich pour le plomb	123
Tableau VI.5. Effet d'acides humiques sur l'adsorption du zinc par le support B-Ppy	129
Tableau VI.6. Constantes des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour le zinc	130
Tableau VI.7. Effet d'acides humiques sur l'adsorption du cadmium par le support B-Ppy	136
Tableau VI.8. Constantes des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour le cadmium..	138

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Première partie: Etude bibliographique

Chapitre I: La pollution des eaux par les métaux lourds

I.1. Introduction.....	3
I.2. Définition des métaux lourds	4
I.3. Les normes en vigueur	4
I.4. Toxicité des métaux lourds	5
I.5. Le zinc.....	7
I.5.1. Généralités	7
I.5.2. Propriétés physico-chimiques	8
I.5.3. Effet sur la santé	8
I.5.4. Impact sur l'environnement	9
I.6. Le cadmium	9
I.6.1. Généralités	9
I.6.2. Propriétés physico-chimiques	10
I.6.3. Effet sur la santé	11
I.6.4. Impact sur l'environnement	12
I.7. Le plomb	12
I.7.1. Généralités	12
I.7.2. Propriétés physico-chimiques	13
I.7.3. Effet sur la santé	14
I.7.4. Impact sur l'environnement	14
I.8. Le chrome	15
I.8.1. Généralités	15
I.8.2. Les propriétés chimiques	16

I.8.3. Effet sur la santé	17
I.8.4. Impact sur l'environnement	18
I.9. Procèdes de dépollution des eaux métallifères	19
I.9.1. Procèdes de transfert liquide-solide	19
I.9.1.1. La précipitation	19
I.9.1.2. L'échange d'ions.....	20
I.9.1.3. L'électrolyse	21
I.9.1.4. La coagulation-floculation	21
I.9.1.5. L'adsorption.....	22
I.9.2. Procèdes de transfert membranaire	22
I.9.2.1 L'osmose inverse	22
I.9.2.2. L'électrodialyse	23
I.9.2.3. La microfiltration	23
I.9.2.4. L'ultrafiltration	24
I.9.3. Procèdes biologiques	25
I.9.3.1. La bioremédiation	25
I.10. Conclusion	26
Références	27

Chapitre II : L'adsorption

II.1. Introduction	32
II.2. Description du phénomène d'adsorption.....	32
II.3. Nature de l'adsorption	33
II.3.1. L'adsorption chimique.....	33
II.3.2. L'adsorption physique	33
II.4. Les isothermes d'adsorption.....	34
II.4.1. classification des isothermes	34

II.4.2. Modélisation des isothermes d'adsorption	36
II.4.2.1. Isotherme de Langmuir.....	36
II.4.2.2. Isotherme d'adsorption de Freundlich.....	37
II.4.2.3. Isotherme de Temkin.....	38
II.4.2.4. Isotherme B. E. T (BRUNAUER, EMMET et TELLER).....	38
II.5. La cinétique d'adsorption	39
II.6. Les principaux adsorbants	42
II.6.1. Les charbons actifs	42
II.6.2. Les adsorbants minéraux	40
II.6.2.1. Les argiles.....	42
II.6.2.2. Les zéolithes	42
II.6.2.3. Les alumines activées	43
II.6.2.4. Les gels de silice.....	43
II.6.3. Les adsorbants à base de polymères	43
II.7. Les facteurs influençant le phénomène d'adsorption	43
II.8. Conclusion.....	45
Références	46

Chapitre III: Aperçu bibliographique sur les argiles et les polymères conducteurs

III.1. Les argiles et la bentonite.....	48
III.1.1. Introduction	48
III.1.2. Structure des argiles	48
III.1.3. Classifications des argiles	49
III.1.4. Principales familles d'argiles.....	50
III.1.4.1. Kaolinite.....	51
III.1.4.2. Illites.....	51
III.1.4.3. Smectites	51

III.1.5. Les Bentonites (montmorillonite)	52
III.1.5.1. Origine.....	52
III.1.5.2. Les différents types de bentonite.....	52
III.1.5.3. Structure et microstructure de la bentonite	53
III.1.5.4. Propriétés de la bentonite	55
III.1.5.5. Rétention des métaux lourds par la bentonite	57
III.2. Les polymères conducteurs et le polypyrrole.....	57
III.2.1. Généralités.....	57
III.2.2. Structure électronique des polymères π -conjugués	58
III.2.3. Les types de polymères conducteurs.....	59
III.2.4. Dopage des polymères conducteurs	61
III.2.5. Le polypyrrole	62
III.2.5.1. Solubilité du polypyrrole	62
III.2.5.2. Structure du polypyrrole	63
III.2.3.3. Dopage du polypyrrole.....	64
III.2.5.4. Méthodes de synthèse du polypyrrole.....	65
III.2.5.4.1. Synthèse chimique du polypyrrole.....	65
III.2.5.4.2. Synthèse électrochimique du polypyrrole.....	65
III.2.5.5. Applications du polypyrrole	66
Références	67

Deuxième partie : Etude expérimentale

Chapitre IV: Matériels et méthodes

IV. 1. Matériaux et produits chimiques.....	71
IV. 2. Activation de la bentonite par H_2SO_4	73
IV. 3. Synthèse du support B-Ppy	73
IV. 4. Elimination des cations métalliques par adsorption sur le support B-Ppy	75

IV. 4.1. La spectroscopie d'absorption atomique	75
IV. 5. Effet de différents paramètres	76
IV. 5.1. Effet de la concentration initiale	76
IV. 5.2. Effet du pH.....	77
IV. 5.3. Effet du temps de contact.....	77
IV.5.4. Effet de la variation du potentiel électrocinétique	77
IV.5.5. Effet des ions compétitifs	79
IV.5.6. Effet de la matière organique	79
IV.6. Les isothermes d'adsorption	79
Références	80

Chapitre V : Caractérisation de la bentonite, du polypyrrole et du support B-Ppy

V.1. Les méthodes de caractérisation.....	82
V.1.1. Spectrométrie de fluorescence X (XRF)	82
V.1.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)	82
V.1.3. Analyse thermique différentielle (DSC).....	83
V.1.4. Diffraction des rayons X	84
V.1.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRFT).....	85
V.1.6. Spectroscopie UV- visible.....	85
V.1.7. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	86
V.1.8. Mesure de la surface spécifique par la méthode de BET	86
V.2. Les résultats d'analyse	88
V.2.1. Résultats d'analyse par fluorescence x.....	88
V.2.2. Résultats d'analyse par DRX	89
V.2.3. Résultats d'analyse par infrarouge (IRTF).....	91
V.2.4. Résultats d'analyse par ATG.....	93
V.2.5. Résultats d'analyse par DSC	94

V.2.6. Résultats d'analyse par spectroscopie UV-visible	96
V.2.6. Résultats d'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	97
V.2.8. Résultats d'analyse de BET: Mesure de la surface spécifique	100
Références	102

Chapitre VI : Résultats et discussions

VI.1. Effet de la quantité de bentonite fixée dans le support B-Ppy sur l'adsorption des cations métalliques	105
VI.2. Résultats d'élimination des cations métalliques par le support B-Ppy	107
VI.2.1. Elimination du chrome	108
VI.2.1.1. Effet de la concentration initiale	108
VI.2.1.2. Effet du pH	109
VI.2.1.3. Effet du temps de contact	110
VI.2.1.4. Effet de la variation du potentiel électrocinétique	111
VI.2.1.5. Effet des ions compétitifs	112
VI.2.1.6. Effet de la matière organique	113
VI.2.1.7. Les isothermes d'adsorption	113
VI.2.2. Elimination du plomb par le support B-Ppy	116
VI.2.2.1. Effet de la concentration initiale	116
VI.2.2.2. Effet du pH	117
VI.2.2.3. Effet du temps de contact	119
VI.2.2.4. Effet de la variation du potentiel électrocinétique	120
VI.2.2.5. Effet des ions compétitifs	120
VI.2.2.6. Effet de la matière organique	121
VI.2.2.7. Les isothermes d'adsorption	121
VI.2.3. Elimination du zinc par le support B-Ppy	123
VI.2.3.1. Effet de la concentration initiale	123

VI.2.3.2. Effet du pH.....	124
VI.2.3.3. Effet du temps de contact.....	125
VI.2.3.4. Effet de la variation du potentiel électrocinétique	126
VI.2.3.5. Effet des ions compétitifs.....	127
VI.2.3.6. Effet de la matière organique	128
VI.2.3.7. Les isothermes d'adsorption	129
VI.2.4. Elimination du cadmium par le support B/ PPY.....	131
VI.2.4.1. Effet de la concentration initiale	131
VI.2.4.2. Effet du pH	132
VI.2.4.3. Effet du temps de contact.....	133
VI.2.4.4. Effet de la variation du potentiel électrocinétique	134
VI.2.4.5. Effet des ions compétitifs.....	135
VI.2.4.6. Effet de la matière organique	136
VI.2.4.7. Les isothermes d'adsorption	136
VI.3. Comparaison avec la bentonite seule	138
VI.4. La régénération	141
Références	142
Conclusion générale	147

Annexes

Introduction générale

Introduction générale

L'importance de l'eau dans l'économie humaine ne cesse de croître et l'approvisionnement en eau douce devient ainsi de plus en plus difficile, tant en raison de l'accroissement de la population et de son niveau de vie que du développement accéléré des techniques industrielles modernes. Sous la pression des besoins considérables et de la civilisation moderne, on est passé de l'emploi des eaux de sources et de nappes, à une utilisation de plus en plus poussée des eaux de surface. Parallèlement se sont développées les recherches des eaux souterraines, les méthodes de recyclage, et maintenant on se préoccupe de plus en plus du dessalement de l'eau de mer. Simultanément, les causes de pollution se sont étendues ; celle-ci est devenue plus massive, plus variée, plus insidieuse. De toutes les ressources renouvelables de la planète, l'eau douce est celle dont le manque est le plus implacable pour l'humanité. Collecteur de pollution difficile à purifier, chère à transporter, impossible à remplacer, l'eau est indispensable à la vie elle-même.

L'activité industrielle en matière d'extraction ou élaboration de métaux génère des effluents aqueux chargés en éléments métalliques toxiques à des concentrations variables, et rejetés quelquefois sans traitement dans le milieu récepteur. Ainsi, la pollution des eaux par les métaux lourds suscite actuellement une grande inquiétude quant à la qualité de l'eau et de l'environnement. Ce fait conduit à recourir à des critères plus adaptés pour la protection des populations exposées à une contamination par ces espèces métalliques, donc il est important de rechercher des moyens d'épuration sévères des eaux usées industrielles avant leur rejet dans le milieu naturel.

Le procédé de traitement des effluents vise à réduire leur charge polluante à un niveau jugé acceptable pour le milieu récepteur. En effet, les procédés mis en œuvre dans les installations conventionnelles sont généralement coûteux et consistent en des méthodes mécaniques, biologiques, ou physico-chimiques, tels que l'adsorption, la précipitation, l'électrolyse, l'échange d'ions, la coagulation ou les procédés d'oxydation. Parmi ces méthodes, l'adsorption est l'un des procédés le plus utilisé dans le monde en vue de réduire la concentration des ions métalliques dans les eaux usées et les réseaux d'eau potable. Par exemple, elle s'est avérée très simple et efficace pour l'élimination de certains métaux lourds véhiculés par certains effluents industriels.

Cependant la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépendent d'une façon prépondérante de la nature de l'adsorbant utilisé.

Les charbons actifs, principaux adsorbants utilisés en traitement des eaux, présentent de nombreux avantages, ils permettent l'élimination d'une large gamme de polluants dans différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les détergents ...etc. Malgré leur excellent pouvoir adsorbant, leur utilisation est habituellement limitée à cause de leur coût élevé. Ainsi, au cours des récentes décennies, la recherche des matériaux adsorbants bon marché, ayant une efficacité comparable à celle des charbons actifs comme le gel de silice, les zéolithes, les algues, la chitine, le chitosane et les matériaux argileux (bentonite, Kaolinite...), a constitué un important thème de recherche. Ces adsorbants naturels ont été étudiés avec succès pour l'élimination des polluants des cours d'eau, tels que les métaux lourds.

L'utilisation des argiles comme adsorbants, présente aussi un intérêt dans le traitement des eaux de rejets industriels. Ceci est justifié par l'importance de la surface développée par ce matériau, par la présence de charges négatives sur la surface, par la possibilité d'échange des cations et par une large disponibilité dans la nature. Pour améliorer les possibilités de récupération et d'élimination des polluants, peu de recherches ont porté sur l'utilisation combinée des polymères conducteurs et des argiles.

Par conséquent ceci a encouragé des travaux de recherche concernés par le développement ou l'amélioration des capacités d'adsorption de composites solides. Cette étude s'inscrit justement dans cette perspective.

L'objectif principal de ce travail est d'examiner la possibilité d'altérer les propriétés de surface de la bentonite afin d'améliorer sa capacité d'adsorption. Le moyen utilisé pour atteindre ce but est l'intercalation d'un polymère conducteur (polypyrrole) dans la surface de la bentonite, afin de synthétiser de nouveaux supports solides pouvant être très efficaces comme adsorbants.

En effet, dans la présente étude le support B-Ppy a été synthétisé par polymérisation en présence de la bentonite et caractérisé par les différentes techniques de caractérisation pour montrer l'intercalation du Ppy dans l'espace intérieur de la bentonite. Des tests d'adsorption ont été effectués sur des solutions polluées par le chrome, le plomb, le zinc et le cadmium pour tester la capacité d'adsorption du support B-Ppy.

Les résultats montrent que le support préparé présente un pouvoir adsorbant appréciable vis-à-vis des cations métalliques.

*Première partie : Etude
bibliographique*

Chapitre I

La pollution des eaux par les métaux lourds

Chapitre I : La pollution des eaux par les métaux lourds

I.1. Introduction

La qualité de l'eau, à travers l'histoire, a été un facteur important pour assurer le bien-être humain. Actuellement, un des problèmes environnementaux les plus graves est la pollution de l'hydrosphère, qui est menacée, pour une grande part, par l'activité humaine. Dans les pays développés et ceux en voie de développement, la qualité de cet élément vital est en détérioration à cause des déchets des industries chimiques déversés dans la nature. Parmi les polluants pouvant contaminer les eaux, l'accent est mis, ces dernières années sur les métaux lourds [1], qui sont des micropolluants de nature à entraîner des nuisances même lorsqu'ils sont rejetés en quantités très faibles, car leur toxicité se développe par bioaccumulation.

La contamination de l'eau par les métaux lourds est un sérieux problème dû à leur accumulation dans la chaîne alimentaire et la persistance continue dans l'écosystème. L'existence des métaux lourds dans l'environnement aquatique a engendré beaucoup de soucis influençant l'homme, les plantes et la vie animale. De multiples activités humaines en sont responsables. Cette pollution provient en effet essentiellement :

- des rejets d'usines, notamment de tanneries (cadmium, chrome), de papeteries (mercure), d'usines de fabrication de chlore (mercure) et d'usines métallurgiques,

- des épandages sur les sols agricoles d'oligo-élément ou de boues résiduelles de stations d'épuration,

- des rejets sidérurgiques (fer, manganèse, chrome,...),

- des retombées des poussières atmosphériques émises lors de l'incinération de déchets (mercure), de la combustion d'essence automobile (plomb) et des poussières de minerais de fer (fer, manganèse),

- des rejets domestiques (nickel),

- du ruissellement des eaux de pluie sur les toitures et les routes (zinc, cuivre, plomb).

Les métaux considérés comme toxiques présentent des caractères en commun les rendant dangereux pour les systèmes vivants :

- la non dégradabilité au cours du temps,

- leur toxicité à faibles concentrations,

- l'accumulation au cours des transferts de matière le long de la chaîne alimentaire. [2]

I.2. Définition des métaux lourds

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, dotée d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie. L'utilisation des termes « métaux lourds » ne fait pas référence à une gamme de concentration donnée, mais d'un point de vue purement physique à une propriété intrinsèque, la densité, selon Alloway et Ayres [3] désignant les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une forte masse volumique supérieur à 5g/cm^3 . D'un point de vue purement chimique, les éléments de la classification périodique formant des cations en solutions sont des métaux.

I.3. Les normes en vigueur

L'industrialisation des pays développés et en voie de développement a multiplié les unités de production, qui rejettent des déchets sous forme solides, liquides ou gazeux souvent nocifs à l'environnement. Cette fin de siècle a été marquée sur le plan politique par l'apparition de mouvements écologiques dans tous les pays industrialisés ; l'influence grandissante de ces mouvements a forcé les gouvernements à se préoccuper de l'environnement. Des lois et des décrets ont été votés concernant la protection de l'environnement, ainsi que l'établissement de normes concernant en particulier les concentrations en métaux lourds dans les effluents industriels.

Pour l'Algérie, le décret du 10 juillet 1993 [4] a fixé les valeurs limites maximales des paramètres de rejets des installations de déversement industrielles chargés en métaux lourds comme suit :

Tableau I.1. Normes de rejet d'effluents en Algérie

Métal	Al	Cd	Cr (III)	Cr (VI)	Fe	Mg	Hg	Ni	Pb	Cu	Zn
Conc (mg/l)	5	0,3	0,2	0,1	5	1	0,01	5	1	3	5

Voici aussi les normes adoptées en 1985 pour quelques pays industriels présentés dans le Tableau I.2. [2]

Tableau I.2. Normes adoptées en 1985 pour quelques pays industriels

métal	Fe	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	Al	Sn	Cr	Hg	Normes
Conc (mg/l)	5	0,5	0,5	0,5	0,2	0,5	5	2	0,5	0,05	France
	2	2	3	5	1	1	2	-	2	0,5	Belgique
	3	0,5	0,5	1	0,2	0,5	3	1	0,5	-	Allemagne
	1	1	2	2	1	1	10	-	2	0,1	Suisse

En conclusion, la pollution doit être traitée à sa source, si possible par des mesures préventives : prédire, prévenir, traiter, contrôler et développer sont des actions nécessaires à une lutte efficace contre la pollution, surtout qu'elles permettent parfois des gains sensibles de productivité.

I.4. Toxicité des métaux lourds

La toxicité d'un élément métallique dans l'environnement dépend de la forme chimique sous laquelle il existe. L'une des caractéristiques de la toxicité des métaux est leur pouvoir de former des ligands. La disponibilité et la toxicité dépendent de la concentration des ions libres de l'élément, ainsi que de la concentration totale du métal ou de celle du complexe du métal [5].

L'eau est un vecteur transportant les métaux lourds de leurs sources jusqu'à notre corps humain en passant par les chaînes alimentaires (fruits, légumes, algues, poissons, viande animale et l'eau potable). Même si les métaux lourds sont à l'état de trace, qui ne constituent pas un réel danger dans un environnement précis, leur toxicité se développe par bioaccumulation dans les organismes jusqu'à atteindre des concentrations critiques qui les rendent dangereux.

A cet effet leur élimination des eaux usées et potables devient impérative et une priorité majeure afin d'assurer une protection à long terme de l'écosystème.

En fait, le risque sur la santé humaine est d'abord associé aux propriétés des métaux lourds et dépendent également de l'état chimique de leur forme chimique, de leur concentration, du contexte environnemental, de la possibilité de passage dans la chaîne du vivant.

Les polluants peuvent atteindre l'homme par passage à travers la peau, ingestion ou par inhalation. Le tableau I.3 donne les effets nocifs de quelques métaux lourds sur les êtres vivants:

Tableau I.3. Les effets nocifs de quelques métaux lourds sur les êtres vivants

Métal	Emploi et sources de pollution	Effets sur les plantes	Effets sur l'homme et les animaux	Réf
Cd	Traitement de surface. Traitement des minerais (Zn, Pb). Fabrication des pigments, batteries, etc Incinération des déchets, combustion des énergies fossiles.	Réduction de la photosynthèse et des activités enzymatiques, Chlorose, Nécrose.	Cancérogène, troubles rénaux, Dysfonctionnement du poumon, maladie d'Itai Itai (fragilisation des os et problème rénaux), déficience en protéines.	[6]
Cr	Traitement de surface. Préservation du bois, pigments, tannerie. Production des alliages ou de ferro-chromium.	Inhibition de la croissance des plantes.	Adsorption par la peau provoque diarrhée saignement de l'estomac, trouble de poumon, du foie, crampe.	[7]
Cu	Fabrication des fils et câbles électroniques, alliages. Pigments préservation du bois. Métallurgie de cuivre	Toxique pour les bactéries et pour les champignons, parfois affecte-la croissance des plantes.	Toxique (> 0.1 ppm) pour les poissons Effets aigus comme nausées. Vomissement.	[8]
Pb	Batterie, pigments, plomberie, alliage, verre, céramique, émission dans l'air par combustion des additifs de l'essence.	Inhibition totale de la croissance des plantes entre 3 et 10 ppm dans le sol.	Effets sur le système Nerveux et cardiovasculaire, fatigue, risque pour les enfants, Cancérogène.	[9]

Dans ce qui suit, nous donnerons des informations sommaires sur le chrome, le plomb, le zinc et le cadmium objets de l'application de nos procédés développés dans cette étude.

I.5. Le zinc

I.5.1. Généralités

Le zinc est un métal, moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux, et qui réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène. L'état d'oxydation le plus commun du zinc est +2. Le nom dérive du mot Zink en ancien allemand, ce qui signifie pointe acérée ou dent, lié à l'apparence du zinc refroidi dans un récipient de coulée. Exposé à l'air, il forme une mince couche d'oxyde imperméable.

Les sources naturelles de zinc dans l'environnement sont l'altération de roches (56%), le volcanisme (22%), et la végétation [10]. Cependant, Nriagu [11] a calculé que ces sources naturelles ne représentent qu'environ 7% des émissions totales de cet élément dans l'environnement, étant donné que la production et le traitement de minerai, et les activités industrielles représenteraient 75% et 18% respectivement, des émissions de zinc dans le milieu naturel.

Le minerai le plus utilisé est le sulfure de zinc sphalérite (ZnS). Ce sulfure le plus répandu dans la lithosphère cristallise dans le système cubique. Il peut contenir des impuretés métalliques telles que du fer : la marmatite (Zn,Fe)S, contient jusqu'à 14% de fer.

C'est un métal qui est beaucoup utilisé dans les revêtements anti corrosions sous le nom de la galvanisation (fils, câbles, feuillard d'acier, la tuyauterie...). La galvanisation consomme 47% du zinc exploité dans le monde. Les alliages de zinc, tel le zamac, pour pièces moulées (automobile, équipements ménagers, pièces industrielles...) représente 14% de sa consommation, les produits chimiques 9%, et les autres applications (dont les plaques et pièces pour toiture 11%). Il est aussi utilisé dans les produits pharmaceutiques et produits cosmétiques, il rentre aussi dans la fabrication des équipements médicaux, dans la pneumatique et tous les produits de base de caoutchouc. Le zinc est utilisé aussi en agriculture comme apport d'oligo-élément, essentiellement en zone de sols fortement calcaires. On le trouve aussi dans la nourriture des animaux.

La concentration maximale admissible de zinc dans les eaux potables est de 5 mg/l [12]. Au de la de cette limite admissible, le zinc (II) est considéré comme toxique. [13]

I.5.2. Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques du zinc sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.4. Les propriétés physico-chimiques du zinc [14]

Numéro atomique	30
Masse atomique	65,37 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1.6
Masse volumique	7,11 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	420°C
Température d'ébullition	907°C
Rayon atomique (Van Der Waals)	0.138 nm
Rayon ionique	0,074 nm (+2)
Isotopes	5
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²
Energie de première ionisation	904,5 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1723 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 0,763 V

I.5.3. Effet sur la santé

Le zinc est un élément essentiel pour la croissance et la survie du corps humain. Il est nécessaire pour de nombreux processus métaboliques structuraux et catalytiques. En revanche des fortes concentrations en zinc affectent le métabolisme des lipoprotéines qui augmentent les risques cardiovasculaires des personnes. Il provoque aussi les maladies coronariennes, hématologiques et respiratoires. Il est aussi responsable de la dégradation de pancréas [15]. Son excès provoque des effets indésirables chez les enfants et les femmes enceintes.

Dans les poissons la dose létale est comprise entre 0,5 et 5 mg/L en Zn [16]. A la dose de 150 et 650 mg, Zn est toxique chez l'homme, mais lorsque cette dose diminue au-dessous de 6g, elle est létale. Les troubles physiologiques humains causés par ce type d'intoxications dans un cas primaire, vont comprendre des nausées et troubles du système gastro-intestinal, et

seront suivis de complications dans le système respiratoire ainsi que par des affections cutanées. Enfin Zn est soupçonné d'être cancérigène pour l'homme.

I.5.4. Impact sur l'environnement

L'eau est polluée en zinc du fait de la présence de grandes quantités dans les eaux usées des usines industrielles. Ces eaux usées ne sont pas traitées de façon satisfaisante. L'une des conséquences est que les fleuves déposent des boues polluées en zinc sur leurs rives.

Des fortes concentrations de zinc nuisent sur l'écosystème et interrompent l'activité du sol car il influe négativement sur l'activité des micro-organismes et de vers de terre qui sont responsables de la décomposition de la matière organique [17]. Quand le sol des terres agricoles est pollué par du zinc, les animaux absorbent des concentrations mauvaises pour leur santé. Le zinc soluble dans l'eau qui se trouve dans le sol peut contaminer les eaux souterraines. La bioaccumulation du zinc sur la faune aquatique engendre un déséquilibre sur son écosystème (poisson, algue, champignon).

Comme tout oligo-élément, l'incorporation du zinc en quantité trop importante peut entraîner un phénomène de toxicité. En effet le caractère phytotoxique de Zn a été montré par nombreuses études qui ont souligné une diminution de la production de biomasse dans des sols amendés avec des boues riches en zinc [18, 19, 20]. Même si les végétaux arrivent à se développer sur sols pollués en Zn, les végétaux ayant poussé dans des sites contaminés présentent des concentrations importantes, certaines dépassant des normes internationales de qualité alimentaire.

I.6. Le cadmium

I.6.1. Généralités

Le cadmium est un métal bleu argenté, brillant mais qui se ternit, il est malléable et ductile et sa pression de vapeur est assez élevée. Étant un élément relativement rare dans la nature, il est extrêmement improbable qu'il puisse être présent dans l'eau potable d'une source naturelle. Toutefois, les composés du cadmium que l'on trouve dans des objets plaqués par galvanoplastie et les déchets galvanoplastiques peuvent être une source notable de pollution de l'eau. À part l'exposition professionnelle et l'inhalation de fumée de cigarette, la nourriture est la principale source d'absorption du cadmium. Le cadmium n'existe pas naturellement à l'état natif. Il est présent dans la croûte terrestre à des concentrations d'environ 1 à 2 ppm, ou il est souvent associé au zinc et au plomb. Le cadmium dans

l'environnement n'est quasiment jamais trouvé à l'état métallique, mais dans son état d'oxydation unique, c'est à dire (II).

Le cadmium est un métal qui se trouve dans la nature sous forme de traces (1 à 250 $\mu\text{g/Kg}$), la concentration moyenne de croûte terrestre est de l'ordre de 0.18 ppm [21]. Ses niveaux dans les sols se rapprochent de 0.01-1.80 ppm et en moyenne de 0.06-0.40 ppm. Les concentrations en cadmium dans l'hydrosphère s'évaluent à 0.07-1.02 ppb, en moyenne entre 0.10-0.50 ppb dans les eaux douces [22]. Les principales sources de cadmium dans l'environnement résultent d'activités telles que l'extraction des métaux non ferreux [23], les eaux usées domestiques, les effluents industriels, en particulier les rejets de l'industrie minière, de la galvanoplastie (cadmiage) et la synthèse de produits chimiques comme les insecticides, les engrais phosphatés, les solvants et les fibres textiles. Dans l'eau, il provient de l'érosion naturelle, du lessivage des sols ainsi que des décharges industrielles et du traitement des effluents industriels et des mines.

Le cadmium est utilisé dans l'industrie comme agent de vulcanisation dans l'industrie du caoutchouc et des pneumatiques, dans les traitements de surface (cadmiage), dans les accumulateurs (piles cadmium/nickel), comme stabilisant dans l'industrie des matières plastiques. Les principaux composés du cadmium utilisés dans l'industrie sont l'oxyde de cadmium (CdO), le sulfure de cadmium (CdS), le chlorure de cadmium (CdCl_2), le bromure de cadmium (CdBr_2) et le sulfate de cadmium (CdSO_4).

I.6.2. Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques du cadmium sont semblables à celles du zinc. L'ion cadmium est déplacé par le zinc métallique en solution : il est donc plus noble que le zinc. Il s'oxyde très peu à température ambiante et brûle dans l'air en donnant l'oxyde anhydre CdO , insoluble dans un excès d'hydroxyde de sodium. Il réagit avec les acides et les bases. Le cadmium est soluble dans l'acide nitrique dilué et dans les acides chlorhydriques et sulfuriques concentrés et chauds. [14]

Tableau I.5. Les propriétés physico-chimiques du cadmium

Numéro atomique	48
Masse atomique	112,4 g.mol^{-1}
Electronégativité de Pauling	1,7

Masse volumique	8,7 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	321°C
Température d'ébullition	767°C
Rayon atomique (Van Der Waals)	0.154 nm
Rayon ionique	0,097 nm (+2)
Configuration électronique	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²
Energie de première ionisation	866 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1622 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	-0,402 V

I.6.3. Effet sur la santé

L'absorption de cadmium se fait essentiellement par la nourriture. Les aliments qui sont riches en cadmium peuvent augmenter de façon importante les concentrations en cadmium du corps humains. On peut citer quelques exemples d'aliments riches en cadmium: le foie, les champignons, les moules, les mollusques, les crustacées, la poudre de cacao et les algues séchées. On est exposé à un niveau significativement plus élevé de cadmium lorsque des gens fument. Les fumées de tabac transportent le cadmium dans les poumons. Le sang le transporte à travers tout le reste du corps où il peut augmenter les effets du cadmium déjà présent du fait d'une alimentation riche en cadmium. [24]

D'autres expositions importantes peuvent se produire chez les personnes qui vivent près des sites de déchets dangereux ou des usines qui relâchent du cadmium dans l'air et chez les personnes qui travaillent dans l'industrie du raffinage des métaux. Quand on respire du cadmium, cela peut sérieusement endommager les poumons. Cela peut même entraîner la mort. Le cadmium est d'abord transporté jusqu'au foie par le sang. Là, il se lie aux protéines pour former des complexes qui sont transportés jusqu'aux reins. Le cadmium s'accumule dans les reins [25], où il endommage les mécanismes de filtration. Cela entraîne l'excrétion de protéines essentielles et de sucre hors de l'organisme et d'autres dommages aux reins. Il faut beaucoup de temps pour que le cadmium qui s'est accumulé dans les reins soit excrété du corps.

I.6.4. Impact sur l'environnement

Une grande quantité de cadmium est libérée dans l'environnement de façon naturelle. Environ 25 000 tonnes de cadmium sont libérées par an. Environ la moitié de ce cadmium est libéré dans les rivières lors de l'usure de la roche et, du cadmium est libéré dans l'air lors des feux de forêts et par les volcans. Le reste du cadmium relâché provient des activités humaines. Les flux de déchets de cadmium provenant des industries finissent principalement dans les sols. Ces flux proviennent par exemple de la production de zinc, des engrais bio-industries. Du cadmium peut aussi être rejeté dans l'air lors de la combustion des déchets (ménagers) et lorsqu'on brûle des combustibles fossiles. Une autre source importante d'émission de cadmium est la production de fertilisants non naturels à base de phosphate. Une partie du cadmium se retrouve dans le sol après que le fertilisant ait été appliqué sur les terres agricoles et le reste du cadmium se retrouve dans les eaux de surface quand les déchets provenant de la production des fertilisants sont rejetés par les entreprises de production.

Le cadmium peut être transporté sur de longues distances lorsqu'il est absorbé par les boues. Ces boues riches en cadmium peuvent polluer aussi bien les eaux de surface que les sols. Le cadmium est fortement absorbé par les matières organiques dans les sols. Quand le cadmium est présent dans les sols cela peut être extrêmement dangereux, car la consommation par l'intermédiaire de la nourriture va augmenter. Les sols acidifiés amplifient la consommation de cadmium par les plantes. C'est un danger potentiel pour les animaux qui dépendent des plantes pour survivre. Le cadmium peut s'accumuler dans leur organisme. Les vaches ont des quantités importantes de cadmium dans leurs reins de ce fait.

Les vers de terre et autres organismes essentiels du sol sont extrêmement sensibles à l'empoisonnement au cadmium. Ils peuvent mourir avec de très faibles concentrations et ceci a des conséquences pour la structure du sol. Quand les concentrations en cadmium dans le sol sont importantes, elles peuvent influencer les processus des micro-organismes du sol et menacer tout l'écosystème du sol. [26]

I.7. Le plomb

I.7.1. Généralités

Le plomb est présent naturellement dans l'environnement. Cependant, la plupart des concentrations en plomb que l'on trouve dans l'environnement sont le résultat des activités humaines. Il n'y a pas seulement l'essence au plomb qui augmente les concentrations dans l'environnement, d'autres activités telles que les procédés industriels et la combustion des

déchets solides, y contribuent aussi. L'exposition à long terme à des niveaux de plomb relativement bas ou l'exposition à court terme à des niveaux élevés peuvent affecter gravement la santé humaine. [1]

Dans les eaux naturelles, le plomb se trouve à l'état de traces. Il revêt différentes formes : Pb^{2+} , $PbCl^+$, $PbCl_2$, $PbCl_3^-$, $PbOH^+$, $PbCO_3$, PbS , $Pb(OH)_2$, PbO_2 [6]. On trouve le plomb dans l'eau de mer à des teneurs de l'ordre de $3 \cdot 10^{-5}$ ppm, mais dans les zones côtières les eaux situées en surface peuvent renfermer 10 fois plus. La quantité de plomb introduite dans les océans à partir des cours d'eau a été estimée à environ 17000 tonnes /an. La majorité du plomb véhiculé par les eaux de surface se retrouve dans les sédiments. Des concentrations de plomb plus élevées peuvent avoir lieu dans le cas de certaines industries telles que l'industrie de traitement de surface, de galvanoplastie, etc. Les tuyauteries contenant du plomb sont aussi des causes de pollution des eaux. La teneur en plomb fixée pour les eaux superficielles destinées à la production d'eau alimentaire est de 0.05 ppm, tandis que celle dans les rejets d'eaux usées est de 0.5 ppm [27].

I.7.2. Propriétés physico-chimiques

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 du chlorure, du chromate, du nitrate, des phosphates et des sulfates. [28]

Tableau I.6. Les propriétés physico-chimiques du plomb

Numéro atomique	82
Masse atomique	$207,2 \text{ g.mol}^{-1}$
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	$11,34 \text{ g.cm}^{-3}$ à 20°C
Température de Fusion	327°C
Température d'ébullition	1755°C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,154 nm

Rayon ionique	0,132 nm (+2) ; 0,084 nm (+4)
Isotopes	4
Configuration électronique	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Energie de première ionisation	715,4 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1450,0 kJ.mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation	3080,7 kJ.mol ⁻¹
Energie de quatrième ionisation	4082,3 kJ.mol ⁻¹
Energie de cinquième ionisation	6608 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 0,13 V (Pb ²⁺ / Pb) ; -1,5 V (Pb ⁴⁺ / Pb ²⁺)

I.7.3. Effet sur la santé

Le plomb est considéré parmi les métaux les plus nocifs pour la santé. Il peut pénétrer dans le corps humain par diverses façons et la plus importante c'est lors de l'ingestion de nourriture. Les aliments tels que les fruits, les végétaux, les viandes, les graines, les produits de la mer, les boissons sans alcool et le vin peuvent contenir des quantités significatives de plomb. Une exposition de courte durée à de fortes doses de plomb peut provoquer des vomissements, de la diarrhée, des convulsions, le coma ou même la mort. Cependant, même de petites quantités de plomb peuvent être dangereuses, en particulier pour les nourrissons, les jeunes enfants et les femmes enceintes [29]. Les symptômes d'une exposition prolongée à des quantités plus faibles de plomb peuvent être moins visibles, mais sont néanmoins graves. L'anémie est fréquente et les lésions du système nerveux peuvent entraîner des déficiences intellectuelles. Au nombre des autres symptômes figurent la perte d'appétit, les douleurs abdominales, la constipation, la fatigue, l'insomnie, l'irritabilité, les maux de tête, les étourdissements, les hallucinations et les dommages rénaux [1].

I.7.4. Impact sur l'environnement

Le plomb libéré dans l'atmosphère est une source majeure de contamination environnementale. Une fois déposé sur le sol et sur les plantes ainsi que dans les eaux de surface, il peut s'introduire dans la chaîne alimentaire. Les particules de plomb peuvent être transportées sur des distances considérables dans l'atmosphère, parfois jusqu'à être déposées via les précipitations.

Le plomb transporté par l'air provient des effluents industriels et de l'utilisation des essences au plomb. A cause de l'utilisation de plomb dans l'essence un cycle non naturel de plomb a été créé. Le plomb est brûlé dans les moteurs des voitures, ce qui crée des sels de plomb (chlorures, bromures, oxydes). Ces sels de plomb pénètrent dans l'environnement par l'intermédiaire des fumées d'échappement des voitures. Les particules les plus grandes retombent au sol immédiatement et polluent les sols ou les eaux de surface, les particules plus petites parcourent de longues distances dans l'air et restent dans l'atmosphère [30].

Le plomb peut être présent dans l'eau, 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.

Le plomb ne peut être détruit, il peut seulement changer de forme. Il s'accumule dans le corps des organismes aquatiques et ceux du sol. La mobilité du plomb dans le sol est très faible, il a ainsi tendance à s'accumuler dans les horizons de surface et plus précisément dans les horizons riches en matière organique et spécialement pour des sols ayant au moins 5 % de matière organique et un pH supérieur à 5. La formation de sulfure de plomb, forme très insoluble, explique également l'accumulation du plomb en surface des sols.

La quantité de matière organique présente dans le sol et le pH du sol ont une certaine influence sur l'absorption du plomb par les plantes. L'excès de plomb dans les plantes induit des troubles physiologiques et biochimiques diminuant la photosynthèse et la transpiration induisant ainsi un retard de croissance. [31] Les fonctions du sol sont perturbées par l'intervention du plomb, spécialement près des autoroutes et des terres agricoles.

I.8. Le chrome

I.8.1. Généralités

Le chrome a été découvert en 1797 par le chimiste français Nicolas- Louis Vauquelin, qui le nomma chrome (du grec chroma qui veut dire couleur), en raison des couleurs vives de ses composés. Le chrome est un métal dur, d'une couleur gris argenté, il résiste à la corrosion et au ternissement. Il est le septième élément le plus abondant sur terre.

Le chrome est amphotère et peut exister dans l'eau sous plusieurs formes : l'état de cations se trouve dans les eaux naturelles à pH acide. Seuls le chrome trivalent Cr(III) et le chrome hexavalent Cr(VI) sont communs en milieu naturel. La majeure partie du chrome d'origine naturelle est probablement trivalent, mais les déchets rejetés dans l'environnement peuvent être du Cr(III) et du Cr(VI).

Dans le milieu naturel, Cr(VI) est fortement mobile. Il est essentiellement sous la forme d'oxyanions : CrO_4^{2-} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Du fait de sa forme anionique, Cr(VI) a alors une faible affinité pour les charges négatives des colloïdes du sol. L'adsorption de Cr(VI) dépend du pH. Aux pH compris entre 2 et 7, les hydroxydes de Fe et d'Al présentent une affinité potentielle pour Cr (VI) [32].

I.8.2. Les propriétés chimiques

Le chrome est un élément chimique, métallique, de symbole Cr, il appartient au groupe 6 (ou VI b) du tableau périodique. Cet élément est un métal de transition, dur et d'une couleur gris acier argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement. Il est souvent en substitution du fer (rayons ioniques très proches Fe (III) = 0,067 nm, Cr (III) = 0,061 nm, Cr (VI) = 0,044 nm. Les traces de chrome présentes dans ces minéraux sont souvent responsables de leurs couleurs le vert de l'émeraude ou le rouge du rubis [33]

L'isotope du chrome le plus abondant est le Cr^{52} . Comme les autres métaux de transition, il existe de nombreux composés du chrome suivant le nombre de valences les plus importants sont les composés de l'état II (chromeux), de l'état III (chromiques) et de l'état VI (chromates) ; l'état II est basique, l'état III est amphotère et l'état VI est acide et basique. Cependant seuls les états d'oxydation (III) et (VI) sont présents dans l'environnement. En effet, l'état chromeux Cr (II) est instable et passe facilement à l'état chromique Cr (III) par oxydation. Cette instabilité limite l'utilisation des composés chromeux.

Tableau I.7. Les propriétés physico-chimiques du chrome

Numéro atomique	24
Masse atomique	51,996
Electronégativité de Pauling	1,6
Masse volumique	7,19 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	1875 °C

Température d'ébullition	2672°C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,127 nm
Rayon ionique	0,061 nm (+3) ; 0,044 nm (+6)
Isotopes	5
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁴ 4s ²
Energie de première ionisation	651,1 k J. mol ⁻¹
Potentiel standard	- 0,71 V (Cr ³⁺ / Cr)

I.8.3. Effet sur la santé

La forme hexavalente du chrome est la plus problématique ; le chrome (VI) est très toxique [34], mais aussi très soluble dans l'eau sous cette forme. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes. En général, le Cr(VI) est absorbé dans les cellules plus facilement que le Cr(III). Il s'accumule facilement dans les organismes vivants aquatiques.

L'intoxication au chrome peut être accidentelle par manque d'hygiène, surtout dans les lieux de travail, ou volontaire dans une tentative de suicide. L'ingestion d'un sel de chrome (VI) ou chrome (III) cause une nécrose sélective des cellules des tubes proximaux. Généralement la mort peut survenir pour des doses comprises entre 100 et 300 mg. Après ingestion, les premiers signes d'une gastro-entérite hémorragique apparaissent, suivis d'une insuffisance hépatocellulaire avec ictère et syndrome de coagulation intercellulaire disséminée.

Le chrome (III) est un nutriment essentiel pour les êtres vivants puisqu'il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline [35]. Cependant une carence peut provoquer des problèmes au cœur, des perturbations du métabolisme et du diabète.

Les dérivés du chrome peuvent conduire à des lésions caractéristiques appelées « pigeonneau » ou « rossignol ». Elles débutent par des fissures douloureuses qui s'accroissent progressivement et deviennent des ulcérations ; outre ces lésions typiques, on peut observer des dermatoses eczématiformes, et dans certains cas, il y a développement d'une dermatose de contact d'origine allergique, et plus rarement de l'acné. Des inhalations prolongées induisent

des cancers broncho-pulmonaires chez les personnes en contact dans leur vie professionnelle, principalement dans les industries de production de dichromate et pigments. Une étude sur les effets cancérigènes du chrome conduit à un principe probable d'action au niveau des cellules. Contrairement au Cr(III), le Cr(VI) traverse plus rapidement la peau et les membranes cellulaires à l'intérieur desquelles il est rapidement réduit en Cr(III). La substance agissant au niveau des sites actifs est très probablement le Cr(III). Ensuite, ce serait l'interaction directe Cr(III) et matériel génétique ou processus génétique qui serait à la base de l'effet cancérigène. [36]

I.8.4. Impact sur l'environnement

Le chrome peut être libéré dans l'environnement par diverses industries, y compris l'industrie du finissage des métaux, la sidérurgie et la production de produits chimiques inorganiques. L'utilisation intensive du chrome dans les industries a entraîné de grandes quantités d'effluents déversées dans la nature à des concentrations élevées.

Le Cr est un élément toxique pour les plantes [37], en général, les plantes absorbent uniquement le chrome (III), puisqu'il est un élément essentiel à leur croissance mais lorsque les concentrations dépassent une certaine limite, des conséquences négatives peuvent toujours se produire. La toxicité de Cr(VI) est due à son pouvoir oxydant mais aussi à la formation de radicaux libres lors de sa réduction en Cr(III) dans les cellules [38]. La toxicité de Cr(III), à forte concentration, est due essentiellement à sa capacité à se lier avec des composés organiques, ce qui conduit à une altération du métabolisme (inhibition de l'activité enzymatique). Cr(III) a également la capacité de générer des espèces possédant un oxygène actif, ce qui conduit alors à un stress oxydatif. Cette phytotoxicité peut être à l'origine de dommages au niveau des racines, d'une diminution de la croissance, d'une chlorose.

Les composés du chrome hexavalent ont donné régulièrement des résultats positifs lors de plusieurs essais de génotoxicité chez des mammifères et dans d'autres systèmes. Il provoque des lésions de l'acide désoxyribonucléique (ADN), des mutations génétiques et des transformations cellulaires. Le chrome n'est pas connu pour s'accumuler dans le corps des poissons, mais des concentrations élevées de cet élément, dues aux rejets industriels dans les eaux de surfaces peuvent endommager les ouïes des poissons nageant dans des eaux proches du point de rejet.

I.9. Procèdes de dépollution des eaux métallifères

Parmi les types de déchets métallifères, les déchets liquides chargés en métaux lourds sont les plus dangereux vu que l'eau entre dans la composition de toute entité, vivante ou non et constitue ainsi une matrice pouvant transporter ces polluants un peu partout. Aussi est-il clair que l'industrie soit responsable de la quasi-totalité des rejets des métaux lourds dans l'eau, d'où la nécessité de réduire au maximum la concentration en métaux de ces eaux résiduaires. Tel objectif est devenu possible grâce aux techniques d'élimination des métaux lourds dans l'eau.

Nous pouvons distinguer trois grands types de procédés de traitement : les procédés de transfert liquide-solide, les procédés de transfert membranaire et les procédés biologiques.

I.9.1. Procédés de transfert liquide-solide

Ils consistent à transformer les espèces métalliques solubles en espèces insolubles (précipitation, électrolyse) ou à les retenir sur une matrice solide (échange d'ion, adsorption)

I.9.1.1. La précipitation

C'est l'une des techniques d'épuration la plus couramment utilisée dans l'industrie [39], car elle est relativement simple et peu coûteuse à exploiter. La précipitation consiste en une transformation de composés métalliques fortement dissociés (sels en solution) en composés très peu solubles qui peuvent être récupérés par des techniques classiques de séparation tels que la filtration, la sédimentation ou encore la flottation. Dans un milieu naturel, les métaux précipitent principalement d'hydroxydes, de carbonates, de sulfates ou de phosphates [40]. Ce qui nécessite l'ajout d'un réactif de précipitation afin de réaliser la transformation chimique souhaitée. Les procédés classiques de précipitation chimique incluent la précipitation d'hydroxydes et la précipitation des sulfures.

La précipitation des cations métalliques par des hydroxydes se fait en présence de soude ou de la chaux. Elle se fait en fonction de pH et d'autres facteurs physico-chimiques. L'élimination des ions métalliques nécessite plusieurs étapes à différents pH, dû à l'existence d'une plage optimale de pH caractérisant chaque métal.

La précipitation par les carbonates permet d'obtenir des concentrations résiduelles plus basses en métaux que la précédente [41]. Les sulfures permettent la précipitation des ions métalliques même en présence de complexant puisque les sulfures

métalliques présentent une très faible solubilité et une très grande stabilité. La précipitation chimique est loin d'être la méthode la plus commune pour l'enlèvement des métaux des eaux.

Cette technique est limitée par la présence de complexants (cyanures, phosphates, ammoniacaux, EDTA, ...) qui inhibent la précipitation et en plus elle devient inefficace quand la concentration en métal est comprise entre 1 et 100 mg/L.

I.9.1.2. L'échange d'ions

Selon Dabraowski [42], ce procédé est surtout utilisé pour les eaux métallifères originaires des traitements métalliques de surface, tel que la galvanoplastie qui produit des eaux chargées en cyanures, en cuivre, en nickel ou en cadmium ; ou originaires d'industries électroniques et photographiques chargées en or ou en argent. Un échangeur d'ion est une résine ou matrice comportant à sa surface des ions déplaçables de même charge que l'ion que l'on désire éliminer.

Les résines échangeuses d'ions sont constituées d'une matrice polymérique (polystyrène ou polyacrylates) sur laquelle sont greffés des groupements fonctionnels. Ce sont des groupements fonctionnels qui définissent le caractère de la résine et son affinité pour tel ou tel ion [43]. On distingue ainsi les fonctions : SO_3^- qui caractérise une résine cationique fortement acide ; CO_2^- qui caractérise une résine cationique faiblement acide ; NR_3^+ qui caractérise une résine anionique fortement basique ; NR_2H^+ et NRH_2^+ qui caractérise une résine anionique faiblement basique.

Le transfert des ions présent en solution vers la résine résulte d'un échange avec des cations Na^+ ou H^+ (pour une résine cationique) ou des anions Cl^- ou OH^- (pour une résine anionique). Ces résines sont utilisées comme des procédés finisseurs situés en aval d'opération de dégrossissement tel que la précipitation [44]. Ainsi les seules résines capables de réaliser une élimination sélective des métaux lourds sont les résines chélatantes, qui par leur groupement fonctionnel complexant, présentent une affinité particulière vis-à-vis de ces métaux.

Cependant, le procédé d'échange d'ions est limité par la présence d'impuretés dissoutes et de matière organique ainsi que par les alcalino-terreux qui entrent en compétition avec les métaux lourds.

I.9.1.3. L'électrolyse

L'électrolyse permet de réduire les cations métalliques à l'état élémentaire par transfert de phase entre la solution et la cathode solide. Cette méthode s'emploie surtout pour des fortes concentrations en cations (g/L).

Souvent la solution métallique à traiter contient des impuretés sous forme d'électrolytes, causant ainsi une séparation moins efficace et donc un mauvais rendement du procédé simple. Pour surmonter ce problème on associe parfois à la cellule d'électrolyse une membrane perméable ne permettant le passage que des ions métalliques désirés [45].

En fin, il est important de signaler que cette technique ne permet pas d'atteindre les normes de rejets imposés par la réglementation, mais elle reste un complément pour des techniques plus efficaces [46].

L'inconvénient de ce procédé est la présence des réactions parasites d'oxydo-réduction qui peuvent se produire et créer des surtensions au niveau des électrodes.

I.9.1.4. La coagulation-floculation

La coagulation-floculation est un procédé de traitement physico-chimique d'épuration d'eau utilisé pour le traitement des eaux potables et usées [47]. Le processus de ce traitement facilite l'élimination des solides en suspension et des particules colloïdales. Nous l'utilisons dans l'étape d'une séparation solide-liquide : clarification, flottation ou filtration.

Dans des eaux turbides, les colloïdes ou particules forment entre elles avec l'eau un système très stable grâce à des forces attractives et répulsives en équilibre. La déstabilisation de ce système est possible par l'ajout d'un coagulant, substance chimique qui permet le changement du contenu en électrolytes du système le rendant, ainsi instable. Cette instabilité engendre l'agrégation des particules ou colloïdes en formant des floccs facilement et rapidement décantables.

Les coagulants généralement utilisés sont des sels métalliques de fer ou d'aluminium, qui permettent de neutraliser les charges de surface des matières en suspension, et donc de déstabiliser le système. Parfois on a recours à des additifs tels que l'alumine activée ou certaines argiles, qui améliorent l'agglomération des particules positivement ou négativement chargées. Les polymères organiques, poly-ioniques ou neutres sont aussi utilisés comme flocculant à l'exemple de l'amidon ou du chitosane [48].

En ce qui concerne la pollution métallique, ce procédé permet souvent d'éliminer les formes précipitées des métaux, ou celles liées aux matières en suspension en s'adsorbant sur les solides floкулés.

Par ailleurs, ce procédé présente plusieurs inconvénients tel que : la présence d'un trop grand nombre d'espaces métalliques peut nuire à l'efficacité. Le traitement de certaines espèces nécessite un prétraitement. L'efficacité du procédé repose sur l'utilisation de bonnes techniques de séparation telles que la filtration et/ou la décantation. Le procédé peut aboutir à la formation de boues toxiques, qu'il faudra traiter par la suite et surtout que les eaux traitées nécessitent souvent un réajustement de pH.

I.9.1.5. L'adsorption

Actuellement l'adsorption est reconnue comme une méthode efficace et économique pour le traitement des eaux usées chargées en métaux lourds. Le procédé d'adsorption offre une grande souplesse dans la conception et l'exploitation et dans de nombreux cas, produit des effluents de haute qualité. En outre en raison d'adsorption et parfois réversible, les adsorbants peuvent être régénérés par le procédé de désorption pour approprié.

L'élimination des métaux dissous dans l'eau par adsorption requière la mise en contact d'un matériau adsorbant avec les ions en solution ou adsorbat, au bout d'un certain temps de contact l'adsorbant retient à sa surface les ions métalliques, la rétention est assurée par différents mécanismes selon la nature du matériau : échange ionique, complexation, ou encore précipitation à la surface [49].

I.9.2. Procédés de transfert membranaire

Ces techniques mettent en œuvre un transfert liquide-liquide au travers d'une membrane. Moyennant certaines précautions, le métal accumulé dans la phase liquide réceptrice peut être recyclé, tel quel en continu, dans le procédé [50]. Les techniques d'échange membranaire sont relativement jeunes. Leur développement industriel est cependant très rapide sous le double de l'essor pris par les technologies propres et de l'amélioration constante de la qualité des membranes.

I.9.2.1 L'osmose inverse

L'osmose est le transfert de solvant (eau dans la plupart des cas) à travers une membrane sous l'action d'un gradient de concentration [51]. Nous considérons un système à

deux compartiments séparés par une membrane sélective et contenant deux solutions de concentrations différentes. Le phénomène d'osmose va se traduire par un flux d'eau dirigé de la solution diluée vers la solution concentrée.

Par l'application d'une pression supérieure à la pression osmotique, on peut inverser le flux dû à un phénomène d'osmose classique : il y a alors transfert d'un solvant d'une solution concentrée vers une solution diluée au travers d'une membrane semi – perméable.

Certes que l'utilisation de l'osmose inverse permet d'obtenir une concentration en métaux résiduelle très faible mais nécessite un pré-conditionnement de l'eau à traiter et pose des problèmes de régénération. De plus, l'osmose inverse ne permet qu'un traitement de 75% du volume d'eau à traiter. Le problème du colmatage des membranes est relativement rapide.

I.9.2.2. L'électrodialyse

L'électrodialyse est un autre procédé à membrane pour les séparations des ions à travers les membranes chargées à partir d'une solution en utilisant un champ électrique comme force motrice. Dans la plupart des procédés d'électrodialyse, les membranes échangeuses d'ions sont utilisées. Les membranes sont en fait de deux types de base : échangeuse de cations MEC et membranes échangeuse d'anions MEA. Ce procédé a été largement utilisé pour la production d'eau potable et l'eau dessalée, le traitement des effluents industriels, la récupération de matières utiles à partir d'effluents et la production de sel [52]. L'électrodialyse est également considérée comme une méthode prometteuse dans le traitement des eaux usées chargées en métaux lourds.

I.9.2.3. La microfiltration

La microfiltration consiste à éliminer d'un fluide les espèces dont les dimensions sont comprises entre 0,05 et 10 μm . Les espèces sont sous la forme de solutés ou de particules qui sont retenus à la surface de la membrane par effet d'exclusion.

Les membranes les plus utilisées sont poreuses en polyamide ou polypropylène, ou encore inorganiques (en oxyde métallique ou céramique). En flux frontal direct, la totalité du fluide est pompé à travers la membrane pendant que le rétentat s'accumule à la surface formant un gâteau dont l'épaisseur dépend du temps de filtration. Par contre, en flux tangentiel, la solution circulant parallèlement à la paroi à une vitesse comprise entre 0,5 à

5m/s imprimée par un système de pompes, cela limite la formation d'une couche obstruant les pores du simple fait du régime de l'écoulement; cela permet de travailler en continu.

La microfiltration se prête non seulement à la séparation solide-liquide [53] mais aussi liquide-liquide des émulsions huile dans l'eau [54]. L'utilisation de cette dernière pour le traitement des effluents industriels a pour but de récupérer d'un côté, les particules ou des macrosolutés, et de l'autre de restituer un fluide propre.

A titre d'exemple, citons l'emploi d'une unité de microfiltration destinée à retenir des agrégats de métaux contenus dans une eau de rinçage avant le rejet vers le milieu naturel [53]. Le perméat semble être conforme aux normes de pollution en vigueur; par contre, le rétentat est une liqueur concentrée constituée d'un mélange de métaux lourds qui ne peut pas être réutilisé et présente une énorme charge toxique : seulement la moitié du problème est traitée.

Nous voyons donc que la microfiltration permet de participer au recyclage de certains effluents à conditions que les composés puissent être séparés en fonction de leur taille et que les différences entre les composés à retenir et les autres soient importantes en raison des diamètres de pores des membranes. Le second problème de ce procédé de séparation est celui du colmatage des membranes.

I.9.2.4. L'ultrafiltration

L'ultrafiltration repose aussi sur un mécanisme de transfert de fluide à travers une membrane sous l'effet de la pression. Elle est employée pour séparer les matières dissoutes. La différence avec la microfiltration est due au plus faible diamètre de pores des membranes employées dans ces deux procédés.

La séparation est basée sur l'exclusion dimensionnelle, avec, en plus, l'intervention de la forme et de l'encombrement stérique du composé, dans la gamme de 0,5 à 4 nm. Les membranes sont le plus fréquemment asymétriques poreuses pour permettre une adaptation facile des caractéristiques membranaires aux conditions physiques et chimiques souhaitées.

Cette technique fonctionne en mode tangentiel et des pressions modérées sont nécessaires pour assurer le passage des fluides traités (de 1 à 5 bars environ). Elle est habituellement utilisée dans le cours de procédés de fractionnement, de concentration et de purification : le produit peut être le filtrat, le concentré ou même les deux.

L'ultrafiltration est utilisée dans la fabrication de produits biopharmaceutiques [55]. Dans l'industrie de l'automobile. Les métaux sous forme de traces dans les eaux usées des industries agro-alimentaires sont aussi éliminés à un grand pourcentage par l'ultrafiltration [56], qui est aussi employée comme un prétraitement dans l'industrie du textile [57].

L'inconvénient dans ce procédé est que le rétentat génère parfois des quantités importantes de boues pour lesquelles il faut trouver un mode de traitement. Leur composition est souvent complexe et mal définie. En plus de cette anomalie environnementale, il y a aussi le problème du colmatage des membranes.

I.9.3. Procédés biologiques

Ces procédés exploitent certains mécanismes de résistance développés par les microorganismes (bactéries, algues, champignons et levures), qui sont capables de fixer et d'accumuler les métaux.

I.9.3.1. La bioremédiation

La bio-remédiation est assimilée à toute technique utilisant les organismes vivants pour épurer des eaux chargées en métaux lourds, parmi ces techniques on peut citer :

a) La biosorption

Elle implique la participation de la biomasse (vivante ou non) dans le piégeage des métaux lourds [58], les mécanismes pouvant être impliqués sont :

a.1) Accumulation intracellulaire

Elle se fait grâce au transport, à travers la paroi et la membrane plasmique, des métaux et métalloïdes non essentiels pour la bactérie vers le milieu intracellulaire, ou ils sont neutralisés en composés organométalliques par des ligands comme les métallothionéines.

a.2) Bio-précipitation

C'est une précipitation des métaux en solution à l'aide de métabolites anioniques produits par le métabolisme de certains microorganismes.

a.3) Interaction extracellulaire

Dans ce cas, le microorganisme produit à l'extérieur de la cellule des substances polymériques extracellulaires caractérisés par leurs hauts poids moléculaires et leurs charges négatives qu'ils portent. Ces polymères poly-anioniques possèdent ainsi une

bonne affinité aux métaux lourds permettant ainsi leur fixation dans la matrice exopolymérique [59].

b) La phytoremédiation

Elle est définie comme étant la dépollution de sites ou d'eaux chargés en contaminants métalliques, en les éliminant complètement ou en les rendant inoffensifs. Cette technologie est utilisée beaucoup plus pour restituer des sols pollués, mais aussi pour décontaminer certains cours d'eau et certains lacs ou marécages [60].

I.10. Conclusion

Nous constatons que les techniques employées pour récupérer les métaux lourds en solution sont diverses, car toutes les techniques ne conviennent pas à tous les cas et ne satisfont pas toutes les obligations des règlements, ainsi, selon Kurniawan [61] :

- Pour potabiliser des eaux métallifères (souterraines par exemple), il convient d'utiliser des techniques pouvant réduire de faibles concentrations (50mg/L et moins) à l'ordre de milligrammes à savoir, l'électrodialyse ou l'osmose inverse.

- Pour les eaux usées métallifères qui sont généralement trop chargées (80 à 1000mg/L) d'autres techniques telles que la précipitation, l'échange d'ions ou l'adsorption sont utilisées.

Malgré ces différences entre les performances des techniques, celles-ci sont toujours efficaces et donnent de bons rendements d'élimination qu'il faut associer au rendement économique pour une application industrielle.

Toute fois pour s'assurer de l'applicabilité d'une technique à l'échelle industrielle, elle doit satisfaire aux exigences économiques assurant le traitement avec des coûts minimes.

L'adsorption, en tant que technique d'épuration, occupe une bonne place parmi les techniques précitées, et ce grâce aux avantages suivants : [61]

- L'efficacité d'élimination pour les grandes ou les faibles concentrations ;
- La possibilité de l'utilisation des adsorbants à faible coût ;
- Minimisation des boues générées par le procédé, dans le cas où l'adsorbant est réutilisable.

Références

- [1] Naseem R.O, Tahir S.S, Removal of pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. *Water. Res.* 2001, 35(16), 3982-3986.
- [2] Crine M, Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. *Tribune de l'eau.* 1993, 561, p.3-19.
- [3] Alloway B.J, Ayres D.C, Chemical principles of environmental pollution. Blackie Academic and Profesional, an imprint of Chapman and Hall. 1997,London, p.394.
- [4] Décret exécutif N°93-160 Du 10 juillet 1993 réglementant les rejets effluents liquides industriels.
- [5] Sanders B.M, Jenkins K.D, Sunda W.G, Costlow J.D, Free cupric ion activity in sea water: effects on methallothionein and growth in crab larvae. *Sci.* 1983, 222, 53-55.
- [6] Stoeppler M, Cadmium, in metals and their compounds in the environment. Edited by Merian E, VCH Weinheim, Germany, 1991, p.803-852.
- [7] Gauglhofer J, Bianchi V, Chromium, in metals and their compounds in the environment. Edited by Merian E, VCH Weinheim, Germany, 1991, p. 853-878.
- [8] Kieffer F, Metals as essential trace elements for plants, animals and humans, In: Metals and their compound in the environment. Edited by Merian E, VCH Weinheim, Germany, 1991, p.481-489.
- [9] Ewers U, Schlipkoter H.W, Chronic toxicity of metals and metals compounds in:metals and their compounds in the environment. Edited by Merian E, VCH, Weinheim, 1991, p.591-604.
- [10] Phelan J.M, Finnegan D.L, Ballantine D.S, Zoller W.H, Hart M.A, Moyers J, Airbone, aerosols measurements in the quiescent plume of Mount St. *J. Geophys. Res.* 1980, 90, 1093-1096.
- [11] Nriagu J.O, A History of global metal pollution. *Sci.* 1996, 272, 223-224.
- [12] Mohan D, Kunwar P.S, Single- and multi component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse an agricultural waste. *Water. Res.* 2002, 36, 2304-2318.
- [13] Barczak M, Skwarek E, Janusz W, Dabrwocki A, Pikus S, Functionalized SBA- 15 organosilicas as sorbents of zinc (II) ions. *Appl. Surf. Sci.* 2010, 256, 5370-5375.
- [14] John Emsley. Les éléments chimiques. 2^{ème} Ed, 1993, POLYTECH.

- [15] Pérez-Quintanilla D, Sanchez A, Del Hierro I, Fajardo M, Sierra I, Preparation characterization and Zn (2+) adsorption behavior of chemically modified MCM- 41 with 5-mercapto-1- methyltetrazol. *J. Coll. Int. Sci.* 313(2), 551-562.
- [16] Moore J.W, Ramamourthy S, Metals in water, Sediments and soil systems. Springer-verlag. 1984, New York, p.125.
- [17] Olugbenga J.O, Adriaan J.R, Andrei B.R. Effects of salinity on partitioning, uptake and toxicity of zinc in the earthworm *Eisenia fetida*. *Soil. Biol. Biochem.* 2008, 40, 2385-2393.
- [18] Giordano P.M, Mortvedt J.J, Mays D.A, Effect of municipal wastes on crop yields and uptake of heavy metals. *J. Environ. Qua.* 1975, 4(3), 394-399.
- [19] Hinesly T.D, Jones R.L, Ziegler E.R, Tayler J.J, Effects of annual and accumulative applications of sewage sludge on assimilation of zinc and cadmium by corn (*Zea mays* L.). *Environ. Sci. Technol.* 1977, 11(2), 182-188.
- [20] Koomen I, MC Grath S.P, Giller K.E. Mycorrhizal infection of clover is delayed in soils contaminated with heavy metals from past sewage sludge applications. *Soil. Biol. Biochem.* 1990, 22, 871-873.
- [21] Baboch H, Stotsky G, Effects of cadmium on the biota, influence of environmental factors. *Adv. Appl. Microbiol.* 1978, 23, 55-117.
- [22] Trevors J.T, Ctratton G.W, Gadd G.M. Cadmium transport, resistance, and toxicity in bacteria, algae, and fungi. *Can. J. Microbiol.* 1986, 32, 447-464.
- [23] Meena A.K, Kadirvelu K, Mishra J.K, Rajagopal C, Nagar PN, Adsorptive removal of heavy metals from aqueous solution by treated sawdust (*Acacia arabica*). *J. Hazard. Mater.* 2008, 150, 604–611.
- [24] Riihimaki V, Cadmium, occurrence and effects. *Work, Environ, Health*, 1972, 9, p.91.
- [25] Nagarethinam K, Gurusamy R, Comparison of cadmium adsorption on various activated carbons. *Water. Air. Soil. Pollut.* 2005, 163, 185-201.
- [26] Staessen J, Buchet J.P, Lauwerys R, Roels H, Thijs L, Fagard R, Environmental cadmium pollution and public health, the Belgian experience. *Arch, Public, Health*, 1995, 53, p.9.
- [27] Meink F, Stoff. Kohlutter H, Les Eaux Usées Industrielles. 2^{ème} Ed, 1979, MASSON.
- [28] Kabata A, Pendias, Trace elements in soils and plants, 2nd Ed, 1992, C.R.C, PRESS.
- [29] Karabulut S, Karabakan A, Denizli A, Yurum Y, Batch removal of copper (II) and zinc (II) from aqueous solutions with low-rank Turkish coals. *Sepra. Purif. Technol.* 2000, 18, 177–184.

- [30] Twardowska I, Kyziol J, Goldrath T, Avnimelech Y, Adsorption of zinc onto peat from peatlands of Poland and Israel. *J. Geochem. Explo.* 1999, 66, 387-405.
- [31] Morin G, Determination of de chemical from lead in smelter contaminated soils, Importance of adsorption process. *Am. mineralogist.* 1999, 84, 420-434.
- [32] Zachara J.M, Girvin D.C, Schmidt R.L, Resch C.T, Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in the presence of major groundwater ions. *Environ. Sci. Technol.* 1987, 21, 589-594.
- [33] Alloway B.J, Heavy metals in soils. 2nd Ed, Blackis Academic and Professional, 1995, London, p. 368.
- [34] Bojic A, Purenovic M, Bojic D, Removal of chromium (VI) from water by microalloyed aluminium composite (MAIC) under flow conditions. *Water. SA.* 2004, 30, 353-359.
- [35] Otabbong E, Chemistry of Cr in some swedish soils: transformation and changes in pH and cation exchange capacity in two soils incubated with potassium chromate. *Soil. Sci. Plant Anal.* 1990, 21(9, 10), 687- 703.
- [36] Norseth T, The coarcinogenicity of chromium. *Environ. Health. Persp.* 1981, 40, 121-130.
- [37] Zayed A.M., Terry N, Chromium in the environment: factors affecting biological remediation. *Plant. Soil.* 2003, 249: 139-156.
- [38] Chatterjee J, Chatterjee C, Phytotoxicity of cobalt, chromium and copper in cauliflower. *Environ. Pollut.* 2000, 109: 69-74.
- [39] Ku Y, Jung I.L. Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous solutions by UV irradiations with the presence of titanium dioxide. *Water. Res.* 2001, 35, 135-142.
- [40] Levasseur B, Blais J.F, Mercier G, Study of the metal precipitation from decontamination leachates of municipal wastes fly ash incinerators. *Environ. Technol.* 2005, 26(4), 421-431.
- [41].Brigatti M.F, Lugli C, Poppi L, Kinetics of heavy metal removal and recovery in sepiolite. *Appl. Clay. Sci.* 2000, 16, 45-57.
- [42] Dabrowski A, Hubicki Z, Podkoscielny P, Robens E, Selective removal of heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere.* 2004, 56, 91-106.
- [43] Mondal B.C, Das A.K, Functionalized chelating resins for selective sorption of metal ions: an overview. *J. Indian Chem. Soc.* 2004, 81(2), 95-110.
- [44] Lin S.H, Lai S.L, Leu H.G, Removal of heavy metals from aqueous solution by chelating resin in a multistage adsorption process. *J. Hazard. Mater.* 2000, 76, 139-153.

- [45] Meunier N, Drogui P, Gourvenec C, Mercier G, Hausler R, Blais J.F, Removal of metals in leachate from sewage sludge using electrochemical technology. *Environ. Technol.* 2004, 25(2), 235-240.
- [46] Lai C.L, Lin K.S, Sludge conditioning characteristics of copper chemical mechanical polishing wastewaters treated by electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.* 2006, 136(2), 183-187.
- [47] Karthik M, Dafale N, Pathe P, Nandy T, Biodegradability enhancement of purified terephthalic acid wastewater by coagulation–flocculation process as pretreatment. *J. Hazard. Mater.* 2008, 154 (13-15), 721-730.
- [48] Roussy J, Vooren M.V, Dempsey B.A, Guibal E, Influence of chitosane characteristics on the coagulation and the flocculation of bentonite suspensions. *Water. Res.* 2005,39: 3247-3258.
- [49] Wingenfelder Hansen C, Furrer G, Schulin R, Removal of heavy metals from mine water by natural zeolites. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 4606-4613.
- [50] Belkhouche N.E, Didi M.A, Villemin D, Separation of nickel and copper by solvent extraction using Di-2 ethylhexylphosphoric acid-based synergistic mixture. *Solv. Extract. Ion. Exch.* 2005, 23(5), 677-693.
- [51] Basu S, Moulik S, Studies on the application of RO in treatment of rayon plant effluent. *Desalination.* 1983, 47 (1-3), 335-342.
- [52] Sadrzadeha M, Mohammadi T, Ivakpour J, Kasiri N, Neural network modeling of Pb^{2+} removal from wastewater using electrodialysis. *Chem. Eng. Process.* 2009, 48, 1371-1381.
- [53] Squires R.C, Removal of heavy metals from industrial effluent by cross flow, microfiltration. *Water. Sci. Technol.* 1992, 25 (10), 55-67.
- [54] Menjeaud C, Treatment and regeneration of wastewater produced by, industrial laundry with inorganic membranes. *Key. Eng. Mater.* 1991, 61(62), 589-592.
- [55] Czermak P, Grzenia D.L, Wolf A, Carlson J.O, Specht R, Han B, Wickramasinghe S.R, Purification of the dengue virus by tangential flow ultrafiltration and by ion exchange membranes. *Desalination.* 2008, 224 (1-3, 15), 23-27.
- [56] Vieira M, Tavares C.R, Bergamasco R, Petrus J.C.C. Application of ultrafiltration-complexation process for metal removal from pulp and paper industry wastewater. *J. Memb. Sci.* 2001, 194 (2, 15), 273-276.
- [57] Arnal J.M, León M.C, Lora J, Gozávez J.M, Santafé A, Sanz D, Tena J, Ultrafiltration as a pre-treatment of other membrane technologies in the reuse of textile wastewaters. *Desalination.* 2008, 221 (1-3, 1), 405-412.

- [58] Couillard D et Mercier G, Précipitations sélectives des métaux solubilisés biologiquement des boues aérobies d'épuration. *Can. J. Chem. Eng.* 1992, 70, 1021-1029.
- [59] Pal A, Paul A.K, Microbial extracellulaire polymeric substances: central elements in heavy metal bioremediation. *Ind. J. Microbiol.* 2008, 48, 49-64.
- [60] Peng J.F, Song Y.H, Yuan P, Cui X.Y, Qiu G, The remediation of heavy metals contaminated sediment. *J. Hazard. Mater.* 2009, 161, 633-640.
- [61] Kurniawan T.A, Chan G.Y, Lo W.H, Babel S, Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chem. Eng. J.* 2006, 118, 83-98.

***Chapitre II : Généralités sur
l'adsorption***

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

II.1. Introduction

Malgré les récents développements dans le domaine des traitements des eaux usées, et malgré les nouvelles technologies modernes qui sont apparues dans ce domaine, l'adsorption reste encore une procédure fiable pour l'enlèvement des substances toxiques des eaux usées comme les métaux lourds [1]. En effet l'adsorption des métaux sur la phase solide est le processus chimique le plus important, affectant leur comportement et leur biodisponibilité [2]. Ajouté à cela que son utilisation est assez large en raison de sa facilité d'emploi [3].

II.2. Description du phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface spontané par lequel des molécules de gaz ou de liquide se fixent sur les surfaces des solides selon divers processus plus ou moins intenses.

Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du fluide. Elle est traduite par une augmentation de la densité du fluide à l'interface des deux phases. Elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores figure II.1

On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption.

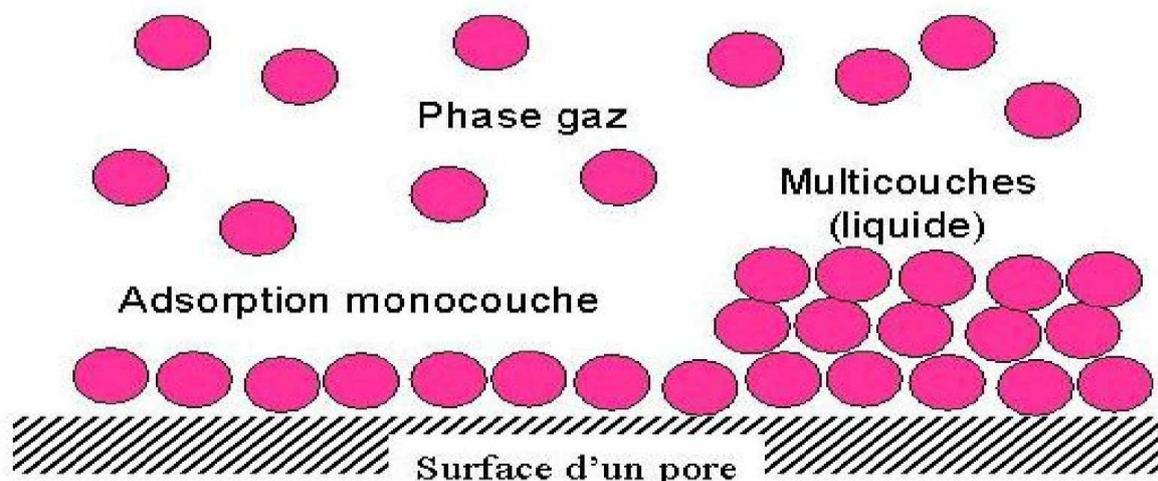


Figure II.1. Phénomène d'adsorption

II.3. Nature de l'adsorption

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption :

II.3.1. L'adsorption physique

Dite physisorption, est un phénomène réversible [4], et rapide due à l'existence des forces d'attractions intermoléculaires entre les solides et la substance adsorbée d'origine électrostatique de type "VAN DER-WAALS". Les espèces ainsi adsorbées gardent les molécules d'eau qui leur sont associées. Plusieurs couches d'atomes ou de molécules peuvent se déposer de cette manière, l'énergie mise en jeu dans ce cas est faible, elle est de l'ordre de 2 à 10 Kcal/mol. La faculté d'un matériau à retenir des cations par adsorption physique est appelée C.E.C. (capacité d'échange cationique).

II.3.2. L'adsorption chimique

Dite chimisorption est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 K cal/ mol.

Habituellement la chimisorption est une adsorption activée, mais l'existence d'une énergie d'activation n'est pas un critère nécessaire de cette adsorption, car elle peut se produire sans elle. De plus l'absence d'une énergie d'activation n'est pas un indice nécessaire, de l'adsorption physique (adsorption non activée). L'adsorption activée se distingue de l'adsorption non activée, par le fait que le système consomme une certaine, quantité d'énergie ($E_{activation}$) qui est par la suite restituée quand l'adsorption a eu lieu. En l'absence d'énergie d'activation les deux types d'adsorption sont distingués par le caractère de leur cinétique [5].

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

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	20 à 100 Kcal/mole
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile

Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Conduit tout ou plus à une monocouche

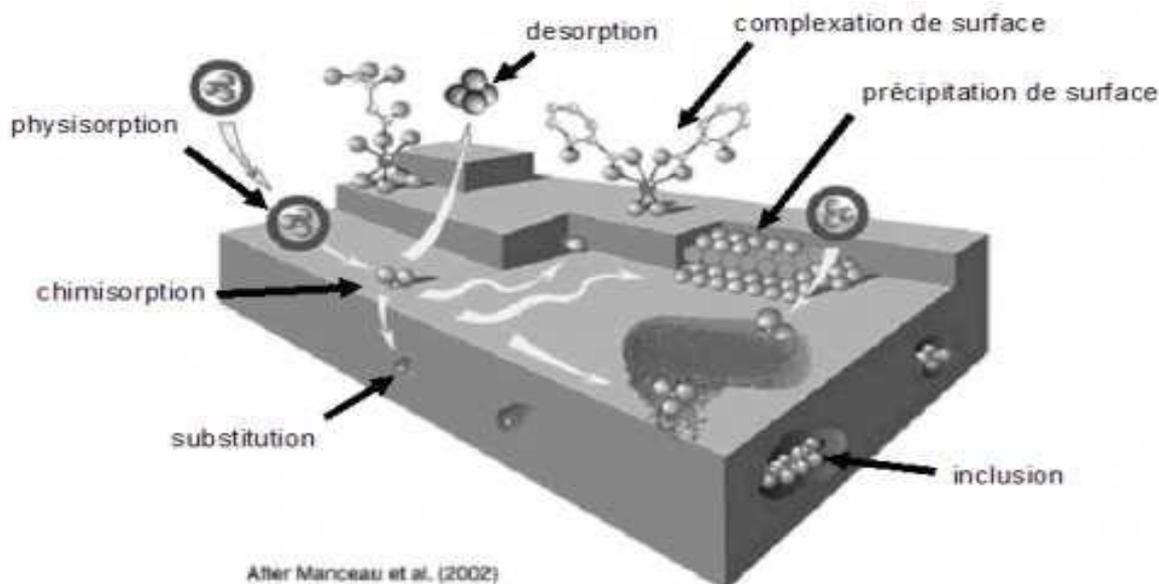


Figure II.2. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide

II.4. 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.4.1. classification des isothermes

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat- adsorbant étudié. Les isothermes ont été classées en quatre types : type-C, type-L, type-H et type-S (Figure II.3). Des isothermes plus complexes peuvent être obtenues, et sont considérées comme des isothermes hybrides des quatre types précédents [6].

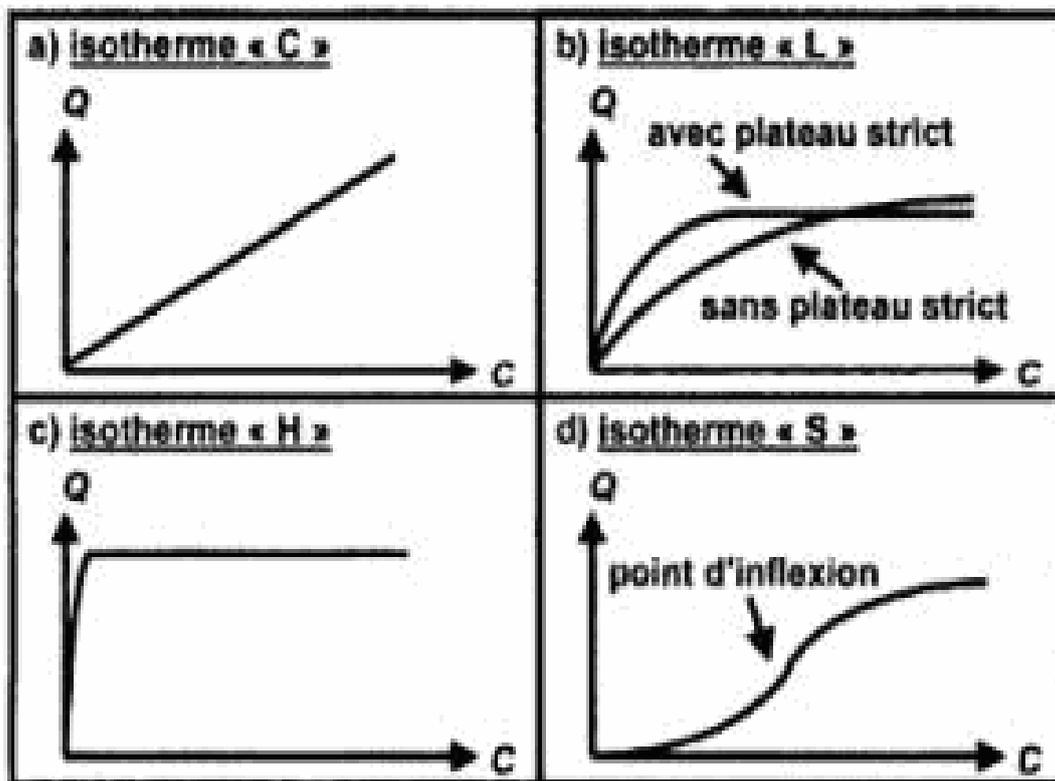


Figure II.3. Les quatre principaux types d'isothermes d'après
Giles et coll.

II.4.1.1. Isotherme de type «C»

L'isotherme de type-C (partition constante) décrit une affinité relative constante des adsorbats pour l'adsorbant. La courbe est une droite passant par l'origine (Figure II.3a). Cela signifie que le rapport entre la concentration de composé retenu sur la phase solide et subsistant en solution est constant, quelle que soit la concentration. Ce rapport est appelé «coefficient de distribution» ou «coefficient de partage» : K_d ou k_p ($L.kg^{-1}$) [7].

L'isotherme «C» est souvent utilisée comme une approximation de la réalité (par exemple pour des gammes de concentration étroites ou pour de faibles concentrations, comme celles généralement observées lors de la pollution des eaux naturelles et des sols).

Mais la simplicité de cette isotherme ne saurait être une justification à elle seule de son utilisation, sans quoi cela peut conduire à des conclusions erronées. Par exemple, si la phase solide possède une quantité limitée de sites d'adsorption, l'isotherme ne peut pas être linéaire puisqu'elle possède obligatoirement un plateau lié à la saturation du solide.

II.4.2.2- Isotherme de type «L»

Le rapport entre la concentration retenue sur la phase solide et subsistant en solution décroît quand la concentration augmente : la courbe est donc concave (Figure 24b). Ceci suggère une saturation progressive de l'adsorbant [7]. On distingue généralement deux sous-groupes (avec ou sans plateau strict de saturation). Mais il est souvent difficile de déterminer à quel sous-groupe appartient une isotherme «L» à partir de données expérimentales.

II.4.2.3- Isotherme de type «H»

L'isotherme de type-H décrit une interaction forte entre adsorbant et adsorbant et représente un cas extrême du type-L, où la pente à l'origine est très élevée (Figure 10c). Ce cas a été distingué pour représenter les nombreuses situations où le composé possède une grande affinité pour la phase solide que la pente à l'origine semble être infinie, même si une pente réellement infinie est thermodynamiquement impossible [8].

II.4.2.4- Isotherme de type «S»

Enfin, l'isotherme de type-S décrit la plupart du temps une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbant-adsorbant est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbant. La courbe est sigmoïde et possède donc un point d'inflexion (Figure 24d). Cette isotherme est toujours la conséquence de la compétition entre deux mécanismes opposés. Les polluants organiques apolaires présentent ce type d'isotherme lors de leur adsorption sur les surfaces minérales chargées. En effet, ils ont une affinité médiocre avec ces surfaces. Mais le peu de composé apolaire qui commence à être adsorbé induit la création d'une surface apolaire pour laquelle les autres molécules du même composé ont davantage d'affinité. [9] Ce phénomène d'adsorption par coopération, est également observé pour les surfactants. [10, 11] La présence d'un ligand soluble peut également conduire à ce type d'isotherme pour l'adsorption des métaux. En effet, à faible concentration, l'adsorption est limitée par la complexation en solution avec le ligand. Mais quand la concentration en métal dépasse celle du ligand, alors le métal est adsorbé sur la surface solide.

II.4.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption et de nombreux modèles sont développés pour caractériser les processus impliqués. Les isothermes les plus connues sont celles de Langmuir, Freundlich, Temkin et BET (modèle de Brunauer, Emmett et Teller).

II.4.2.1. Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour modéliser les résultats trouvés au cours de l'adsorption des métaux lourds en solution aqueuse. Il n'est théoriquement applicable que dans le cas des sites d'adsorption localisés, homogènes et sans interactions latérales entre les particules adsorbées. Il indique également que la réaction d'adsorption est réversible.

Le modèle de Langmuir est ainsi basé sur l'existence d'un équilibre dynamique entre les entités qui se fixent et celles qui quittent la surface. Celui-ci peut être défini à l'équilibre par l'équation suivante [12]:

$$q_e = b \cdot q_m \cdot C_e / (1 + b \cdot C_e) \quad (\text{II.1})$$

La linéarisation de cette équation conduit à la relation suivante :

$$C_e / q_e = 1/bq_m + C_e / q_m \quad (\text{II.2})$$

Avec

q_e : capacité d'adsorption (mg/g)

b : constante d'équilibre liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide.

q_m : exprime la quantité maximale de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche monomoléculaire.

II.4.2.2. Le modèle de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Toutefois, les expériences ont montré qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles. Elle se présente sous la forme [13]:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{II.3})$$

Avec

q_e : quantité du métal adsorbée par gramme d'adsorbant (mg/g)

C_e : concentration de l'ion métallique à l'équilibre (mg/L)

$1/n, K_f$: constantes de Freundlich qui caractérisent l'isotherme d'adsorption.

La relation de Freundlich linéarisée, s'écrit comme suit :

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (\text{II.4})$$

Cette équation empirique tient compte d'une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du solide et d'une adsorption en sites localisés. La représentation de $\log q_e$ en fonction de $\log C_e$ donne une droite dont les constantes K_f et $1/n$ sont déduites respectivement de l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite. Lorsque $1/n$ est proche de l'unité, il signifie qu'il y a une répartition constante du métal entre l'adsorbant et la phase liquide. Le coefficient d'adsorption K_f traduit le pouvoir adsorbant.

II.4.2.3. Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin repose sur l'hypothèse, que lors de l'adsorption en phase gazeuse, la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroît linéairement avec le temps de recouvrement θ . C'est une application de la relation de Gibbs dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène. Plusieurs auteurs [14] proposent d'utiliser ce modèle en phase liquide, en traçant q_e ou θ en fonction de $\ln C_e$.

$$q_e / q_{\max} = \theta = (RT/\Delta Q) \ln (K_T C_e) \quad (\text{II.5})$$

Avec

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

T : température absolue en (K)

ΔQ : variation d'énergie d'adsorption en (J mol^{-1})

K_T : Constante de Temkin en (L mg^{-1})

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/L)

q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

q_{\max} : capacité maximale théorique exprimée en (mg/g).

La linéarisation de l'équation de Temkin conduit à :

$$q_e = [q_{\max} (RT/(\Delta Q))] \ln C_e + [q_{\max} (RT/(\Delta Q))] \ln K_T \quad (\text{II.6})$$

En traçant $q_e = f(\ln C_e)$, on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer la chaleur d'adsorption ΔQ et la constante d'équilibre K_T .

II.4.2.4. Isotherme BET (Brunauer, Emmett, et Teller)

Cette théorie a été développée en 1938 par Brunauer, Emmett, et Teller dont les initiales des noms conduisent à l'abréviation BET. Ce modèle admet la formation de

multicouches d'adsorbat. Une distribution homogène des sites de la surface de l'adsorbant est l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du soluté dans son solvant, sous la forme de la concentration C_s de saturation.

On modélise la surface comme un ensemble de sites localisés. Chaque site peut recevoir une molécule. Une fois la molécule adsorbée, cette molécule peut elle-même devenir un site qui peut recueillir une autre molécule et ainsi de suite. Les sites sont indépendants les uns des autres [15].

L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante :

$$Q_e = a C X_0 / (C_s - C) [1 + (a - 1) C/C_s] \quad (\text{II.7})$$

Avec

X_0 : masse adsorbée par la première couche, par unité de solide

C_s : concentration de saturation

a : constante déterminée empiriquement.

II.5. La cinétique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Mais, peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide.

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes :

1- Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.

2- Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

3- Diffusion de surface pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.

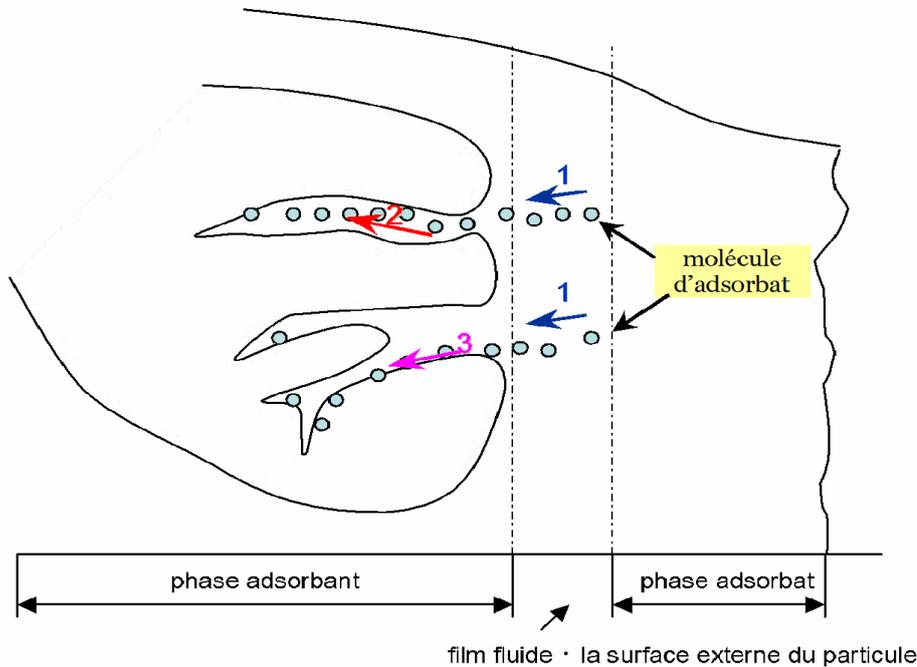


Figure II.4. Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain :
1- diffusion externe, 2- diffusion interne (dans les pores), 3- diffusion de surface

Nous présentons ci-dessous quelques modèles de cinétique d'adsorption :

❖ **Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (Modèle Lagergreen)**

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse d'adsorption à instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e , et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen [16].

$$dq_t / dt = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{II.8})$$

Avec : q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg g^{-1}), t : le temps de contact (min), k_1 : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation (II.6) donne :

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (k_1 / 2.303) t \quad (\text{II.9})$$

❖ **Modèle de la cinétique du pseudo second ordre**

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 [17]. Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

$$dq_t / dt = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.10})$$

L'intégration de l'équation (II.8) donne :

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (\text{II.11})$$

Avec k_2 constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre ($\text{g mol}^{-1} \text{min}^{-1}$), q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg g^{-1}).

La quantité d'adsorption à l'équilibre (q_e) et la constante du pseudo second ordre taux k_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t/q_t en fonction de T .

❖ **Modèle de la diffusion intra particule**

Le Modèle de diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris [18]. La molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide, et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci. En cours de route elle s'équilibre localement le long de la paroi du pore, par adsorption.

Il est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = k_{int} t^{1/2} \quad (\text{II.12})$$

Où : k_{int} : la constante de la diffusion intra particule en ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)

La constante k_{int} est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

❖ **Modèle de la diffusion homogène de surface**

La molécule s'adsorbe dès l'entrée du pore, à l'extérieur du grain, seul endroit où soit supposé régner un équilibre d'adsorption. Ensuite la molécule adsorbée « rampe » le long de la surface du pore, selon une loi de diffusion. On rencontre donc successivement deux résistances : la première est un coefficient de transfère de masse dans le film liquide, et la seconde un coefficient de diffusion superficielle [19].

II.6. Les principaux adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les alumines activées.

II.6.1. Les charbons actifs

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, etc.), par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés.

Les charbons actifs sont composés de microcristallites élémentaires de graphite qui sont assemblées avec une orientation aléatoire. Les espaces entre ces cristallites forment les pores dont la distribution des tailles est assez large et va des micropores aux mésopores et aux macropores [20].

II.6.2. Les adsorbants minéraux

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisés.

II.6.2.1. Les argiles

Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activés pour avoir de meilleures propriétés adsorbantes.

II.6.2.2. Les zéolithes

Les zéolites sont des aluminosilicates cristallins et poreux, résultant des enchaînements de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 . Ils ont généralement des structures ioniques en raison de la présence d'aluminium car chaque atome d'aluminium introduit une charge négative qui doit être compensée par un cation échangeable.

La nature des cations ainsi que leur positionnement ont une grande importance sur les propriétés d'adsorption. Il est à noter que les cations affectent les propriétés d'adsorption non seulement par obstruction partielle des micropores mais aussi par des interactions spécifiques avec les molécules adsorbées [21].

Les ions contenus dans les zéolites peuvent être substitués par d'autres types d'ions et cette modification peut changer les propriétés d'adsorption des zéolites pour les rendre plus adéquates à des applications spécifiques.

II.6.2.3. Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3, 0.5 \text{H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH , et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires, très hydrophiles et sont couramment utilisées pour le séchage.

II.6.2.4. Les gels de silice

Les gels de silice ($\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$) peuvent être obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral. Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé.

Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à 800 m^2/g [22].

Les utilisations principales des gels de silice sont le séchage, la séparation des composés aromatiques, le traitement du gaz naturel.

II.6.3. Les adsorbants à base de polymère

Les adsorbants à base de polymères organiques ont trouvé des applications pour l'élimination des composés organiques, la purification des eaux ou la fabrication des médicaments. Les polymères de base sont des polystyrènes, des esters polyacryliques ou des résines phénoliques. C'est généralement des matériaux méso-poreux.

II.7. Les facteurs influençant le phénomène d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

II.7.1. Effet de la nature de l'adsorbat

La règle de Lundelinus dit que la substance est mieux adsorbée lorsque celle-ci est moins soluble dans le solvant [23].

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction :

- de l'énergie de liaison de la substance à adsorber
- de sa structure et taille des molécules ; un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat
- de sa solubilité ; moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée
- de sa concentration

II.7.2. Effet de la nature et la structure de l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimiques, mécaniques et géométriques, les plus importantes sont les propriétés géométriques. Tous les solides sont des adsorbants potentiels. [23]

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé.

La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption.

II.7.3. Effet de la concentration

L'adsorption augmente avec l'augmentation de la substance. Toutefois, cette augmentation n'est pas proportionnelle à la concentration sur la même substance [24].

II.7.4. Effet du pH

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre, ainsi l'adsorption est à sa valeur maximale au point isoélectrique puisque les liaisons avec l'eau y sont au minimum [25].

II.7.5. Effet de la porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [26].

II.7.6. Effet de la polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour l'adsorbant ou pour le solvant avec lequel il entretient la polarité. Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat.

L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant.

II.7.7. Effet de la température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature, qui atteste de la variabilité des processus thermodynamiques. Quelques exemples sont présentés par Ramesh [27] pour des adsorbants variés et des colorants divers.

II.7.8. Effet de la surface spécifique

La surface spécifique est une mesure essentielle de la capacité de sorption de l'adsorbant. Elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant. Cette surface spécifique ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale. [23]

II.7.9. Effet de la nature des groupements fonctionnels

Bien que les propriétés précédemment situées jouent un rôle primordial, dans la capacité d'adsorption, ce sont les groupements fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant qui influent principalement sur celle-ci.

II.8. Conclusion

Le phénomène d'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliqué aux traitements des eaux usées. La modélisation des isothermes d'adsorption permet d'apporter des informations thermodynamiques sur la surface spécifique et la structure poreuse du solide, qui sont deux paramètres qui influent sur l'adsorption.

Parmi les matériaux présentant des propriétés d'adsorption figurent les argiles et les polymères conducteurs.

Références

- [1] Losi M.E, Amrhein C, Frankenberger W.T, Biodegradation and bioremediation. Bioremediation of chromate contaminated groundwater by reduction and precipitation in surface soils. *J. Environ. Qual.* 1994, 23, 1141-1150.
- [2] Puls R.W, Clark D.A, Paul C.J, Vardy G, Transport and transformation of hexavalent chromium through soils and into groundwater. *J. Soil. Cont.* 1994, 3, 203-224.
- [3] Weckhuysen B.M, Wachs C.P, Schoonheydt R.A. Surface chemistry and spectroscopy of chromium in inorganic oxides. *Chem. Rev.* 1996, 96, 3327-3349.
- [4] Manceau A, Marcus M.A, Tamura N. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. *Rev. Mineral. Geochem.* 2002, 49, 341-428.
- [5] White G.N, Dixon J.B, Wearver R.M, Kunkle A.C. Sedimentary structure in gray of Georgia. *Clays and Clay minerals.* 1992, 40, 555-560.
- [6] Giles C.H, Smith D, Huitson A, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. *J. Coll. Int. Sci.* 1974, 47, 755-765.
- [7] Limousin G, Gauder G.P, Charlet L, Szenknet S, Barthèse V, Krimissa M, Sorption isotherms: a review in physical bases, modelling and measurement. *Appl. Géochim.* 2007, 22, 275-294.
- [8] Tóth J, Thermodynamical Correctness of Gas/Solid Adsorption Isotherm Equations. *J. Colloid, Int, Sci.* 1995, 163, 299-302.
- [9] Karimi-Lotfabad S, Pickard M.A, Gray M.R, Reactions of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons on Soil. *Environ, Sci, Technol.* 1996, 30, 1145-1151.
- [10] Smith J.A, Jaffe P.R, Chiou C.T, Effect of ten quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water. *Environ. Sci. Technol.* 1990, 24, 1167-1172.
- [11] Groisman L, Rav-Acha C, Gerstl Z, Mingelgrin U, Sorption of organic compounds of varying hydrophobicities from water and industrial wastewater by long- and short-chain organoclays. *Appl. Clay. Sci.* 2004, 24 (3-4), 159-166.
- [12] Langmuir I, The adsorption of gasses on plane surface of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 1916, 40, 1361-1368.
- [13] Zhou M.L, Martin G, Taha S and Santanna F, Adsorption isotherm comparison and modelling in liquid phase onto activated carbon. *Water. Res.* 1998, 32(4), 1109-1118.

- [14] Hand D.W, Crittenden J.C, ASCE M, Thacker W.E, User-oriented batch reactors solutions to the homogeneous surface diffusion model. *J. Environ. Eng.* 1983, 109(1), 82-101.
- [15] Brunauer, The adsorption of gases and vapors. Oxford University Press, 1944.
- [16] Allen S.J, Mckay G, Khandar K.Y.H, Equilibrium adsorption for basic dyes into lignite. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1989, 45, 291-302.
- [17] Ho Y.S and Mckay G, Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chem. Eng. J.* 1998, 70(2), 115-124.
- [18] Wu F.C, Tseng R.L, Juang R.S, Kinetics of color removal by adsorption from water using activated clay. *Environ. Technol.* 2001, 22, 721-729.
- [19] Crittenden J.C and Weber W.J, A predictive model for design of fixed- bed adsorbers. *J. Environ. Eng.* 1978, 104, 185-197.
- [20] Yavuz O, Altunkaynak Y, Guzel F, Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water. Res.* 2003, 37, 948-952.
- [21] Spark K.M, Wells J.D, Johnson B.B. Characterizing trace metal adsorption on kaolinite. *Europ. J. Soil. Sci.* 1995, 46, 633-640.
- [22] Moreno-castilla C, Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon materials. *Carbon.* 2004, 42, 83-94.
- [23] Edeline F, L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux. 1998, Ed. CEBEDOC, sprl.
- [24] José S, Rojo F, Rodr, Estimation of toxicity of ionic liquids in Leukemia Rat Cell Line and Acetylcholinesterase enzyme by principal component analysis, neural networks and multiple lineal regressions. *J. Hazard. Mater.* 2009,164, 182–194.
- [25] Stephen Inbaraj B, Chiu C.P, Chen B.H, Effects of temperature and pH on adsorption of basic brown 1 by the bacterial biopolymer poly(c-glutamic acid). *Bioresour. Technol.* 2008, 99, 1026–1035.
- [26] Ubago Perez R, Carrasco Marin F, Fairen Jimenez D, Moreno Castilla, Granular C and monolithic activated carbons from KOH- activation of olive stones. *Microp. Misop. Mater.* 2006, 92, 64-70.
- [27] Ramesh A, Lee D.J, Wong J.W, Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbent. *J. Coll. Int. Sci.* 2005, 291, 588-592.

Chapitre III

Aperçu bibliographique sur les argiles et les polymères conducteurs

Chapitre III : Aperçu bibliographique sur les argiles et les polymères conducteurs

III.1. Les argiles

III.1.1. Introduction

En général, le terme argile se réfère à des composés naturels, qui sont sous forme de minéraux en grains de faible taille (de l'ordre du μm), des poudres essentiellement, possédant des propriétés plastiques quand ils contiennent suffisamment d'eau, ou au contraire devenant durs lorsqu'ils sont séchés. Les argiles qui se présentent sous forme de feuillets de silicates, sont souvent assimilées aux composés phyllosilicates (silicates lamellaires) [1].

Grâce à leurs propriétés, les argiles sont utilisables pour différentes applications. Outre la fabrication de matériaux de construction, elles sont utilisées, à titre d'exemple, pour l'élaboration de matériaux polymères ou encore le raffinage d'huile alimentaire, la cosmétique ou la médecine. Grâce à leurs propriétés micro et macroscopiques, les argiles, jouent aussi un rôle important dans le stockage des déchets. A cet égard, les argiles ont des propriétés intéressantes pour constituer une barrière imperméable autour des déchets. Au contact des eaux souterraines, la barrière argileuse va se saturer progressivement. Donc, par leur faible perméabilité, leur capacité d'échange de cations permettant le rôle de "piège" face aux pollutions métalliques, les argiles soient sous forme modifiées soient à l'état brut sont d'excellents matériaux utilisés pour centres de stockage de déchets [2].

III.1.2. Structure des argiles

Les cristallites d'argile sont formées par empilements de feuillets bidimensionnels silicatés tétraédriques condensés avec des octaèdres d'oxyde métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Ainsi les différents groupes de minéraux argileux sont distingués par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques (Figure III.1).

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- . Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédriques (O^{2-}). Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique.

Selon Luckham et Rossi [3] ces éléments s'organisent planairement pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet.

L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} ou un autre ion atomique trivalent, la structure est dénommée dioctaédrique [4]. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique [4]. Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ($\text{Si}^{4+} - \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$) et/ou octaédrique ($\text{Al}^{3+} - \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ ou $\text{Mg}^{2+} - \text{Li}^+$). Ces substitutions entraînant un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.

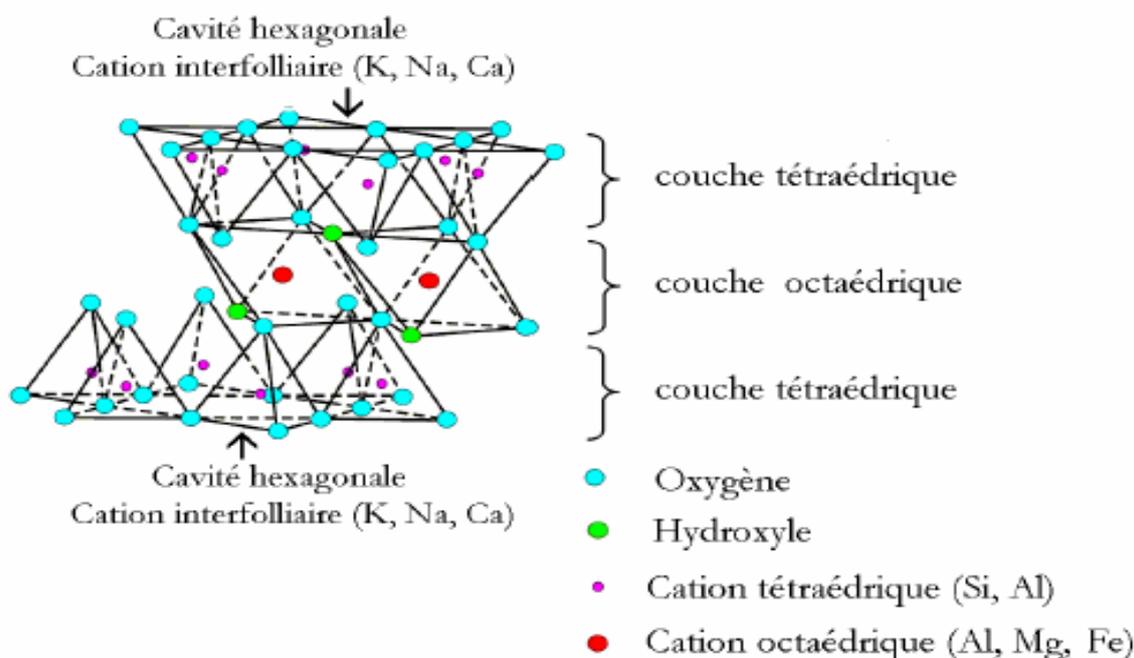


Figure III.1. Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate [3]

III.1.3. Classifications des argiles

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. Elles sont classées en quatre groupes.

***Minéraux à 7 Å :** Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de type T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å. Dans ce groupe d'argiles figurent les minéraux de type Kaolinite et les familles voisines dickite, nacrite et halloysite.

***Minéraux à 10 Å :** Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de type T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

Dans ce groupe d'argiles figurent les minéraux de type smectites et les familles voisines talcs, vermiculites et micas.

***Minéraux à 14 Å :** Ce troisième type de feuillet est constitué par deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques. Son épaisseur est d'environ 14 Å. [5] La structure consiste en couches alternées de feuillets T:O:T et d'une couche octaédrique non liée (couche de brucite, $Mg(OH)_2$, avec substitution Mg-Al) ou de type 2:1:1. Cette couche octaédrique interfoliaire neutralise les charges portées par les feuillets T:O:T. Le minéral type de ces phyllosilicates est la chlorite.

***Minéraux interstratifiés :** Les minéraux interstratifiés sont formés d'empilement régulier ou irrégulier de feuillets de deux types différents. Ainsi lorsque l'un des feuillets est de type smectites. Le comportement s'avérera gonflant. C'est le cas de la montmorillonite-Kaolinite, la saponite chlorite, la montmorillonite-meca et l'illite-montmorillonite.

III.1.4. Principaux types d'argiles

Parmi l'ensemble des argiles citées dans le tableau III.1, Les trois familles les plus importantes sont les kaolinites, les illites et les smectites.

Tableau III.1. Classification des phyllosilicates 1:1 et 2:1 [6]

Feuillet	Charge par maille	Dioctaédriques	Trioctaédriques
1:1	0	Kaolinite $(Si_4)(Al_4)O_{10}(OH)_8$	Antigorite $(Si_4)(Mg_3)O_{10}(OH)_8$
	#0		Berthierines $(Si_{4-x}Al_x)(Mg^{2+}_{6-x}M^{3+}_x)O_{10}(OH)_8$
	#0	Pyrophyllite $(Si_8)(Al_4)O_{20}(OH)_4$	Talc $(Si_8)(Mg_6)O_{20}(OH)_4$
2:1	0.4 à 1.2	SMECTITES	
		Montmorillonite $(Si_8)(Al_{4-y}Mg_y)O_{20}(OH)_4, M_y^+$ Beidellite $(Si_{8-x}Al_x)Al_4 O_{20}(OH)_4, M_x^+$	Hectorite $(Si_8)(Mg_{6-y}Li_y)O_{20}(OH)_4 M_y^+$ Saponite $(Si_{8-x}Al_x)(Mg_6)O_{20}(OH)_4, M_x^+$
	1.2 à 1.8	Illites $(Si_{8-x}Al_x)(Al_{4-y}M^{2+}_y)O_{20}(OH)_4$ K^+_{x-y}	Vermiculites $(Si_{8-x}Al_x)(Mg_{6-y}M^{3+}_y)O_{20}(OH)_4$ K^-_{x-y}
	2	MICAS	
		Muscovite $(Si_6Al_2)(Al_4)O_{20}(OH)_2 K^+_2$	Phlogopite $(Si_6Al_2)(Mg_6)O_{20}(OH)_2 K^+_2$
	4	Margarite $(Si_4Al_4)(Al_4)O_{20}(OH)_2 Ca^{2+}_2$	Clintonite $(Si_4Al_4)(Mg_6)O_{20}(OH)_2 Ca^{2+}_2$

III.1.4.1. Les Kaolinites

Les kaolinites sont des argiles dites peu gonflantes. Une particule d'argile est formée d'un empilement de plusieurs feuillets. Chaque feuillet à une épaisseur approximative de 7 Å et est composée d'une couche de silice et d'une couche d'alumine. La formule structurale varie peu du fait de l'absence de substitutions tétraédriques et de rares substitutions octaédriques: $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Le contact entre les feuillets se fait suivant un plan contenant des ions d'hydroxyles OH^- de l'octaèdre et des ions d'oxygène O^{2-} du tétraèdre [7]. Les liaisons interfoliaires, résultant de l'effet combiné de liaisons d'hydrogène et de la force de Van Der Waals, confèrent un lien assez fort. Les feuillets sont alors soudés les uns aux autres par des forces de liaisons très importantes rendant la kaolinite peu sensible au gonflement [8].

III.1.4.2- Les Illites

Ce sont des phyllosilicates 2:1, les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables. L'illite a une capacité d'échange cationique faible, et il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires. [9]

III.1.4.3. Les Smectites

Ce sont des phyllosilicates constituées par une couche octaédrique encadrée par deux couches tétraédriques. La constitution minéralogique la plus importante de cette famille est la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite. Cette famille d'argile est composée de particules plates d'une grande extension latérale avec des diamètres allant de quelques microns [3]. Ces particules sont-elles mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires, formant spatialement une structure de type « jeu de cartes ». L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace interfeuillet associé est d'environ 14 Å. La charge élevée de ces argiles due essentiellement à la substitution isomorphique cationique dans les couches octaédriques (Al^{3+} par Fe^{2+} ou Mg^{2+}) et/ou dans les couches tétraédriques (Si^{4+} par Al^{3+} ou Fe^{3+}), entraînant un déficit de charges dans le feuillet, qui devient négativement chargé [10]. Cette charge est donc permanente, négative et dépendante de pH. Ainsi, des cations compensateurs viennent se loger dans l'espace interfoliaire afin de combler le déficit de charge [10]. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire,

et le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative. Cette possibilité de gonflement conduit à désigner ces argiles par le terme « argiles gonflantes ».

III.1.5. Les Bentonites (montmorillonite)

III.1.5.1. Origine

Les bentonites sont des argiles d'origine volcanique, constituées principalement de montmorillonite; l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux [11], qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton. Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France).

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [12].

La bentonite est une roche tendre, friable, onctueuse au toucher, sa teinte est blanche, grise ou légèrement teinte de jaune.

III.1.5.2. Les différents types de bentonite

❖ Bentonites calciques

Elles constituent la plus grande part des gisements exploités dans le monde. Elles contiennent essentiellement des ions (Ca^{2+}) en position interfoliaire. Ces argiles présentent un taux de gonflement de 3 à 7 fois le volume initial [13].

❖ Bentonites sodiques

Ce sont des argiles rares. Leur ion interfoliaire ou échangeable est Na^+ . Elles ont un pouvoir de gonflement très élevé (12 à 18 fois).

❖ Bentonites permutées

Ce sont des bentonites calciques et dopées par des ions Na^+ .

❖ Bentonites activées

Bentonites permutées activées par des adjuvants tels que les polymères hydrosolubles.

III.1.5.3. Structure et microstructure de la bentonite

❖ Structure

Selon HOFMAN, la montmorillonite est constituée d'une couche d'octaèdres comprise entre deux couches tétraèdres. Les sommets des octaèdres sont formés de quatre atomes d'oxygène et deux hydroxydes reliés à l'atome central d'aluminium par des liaisons de coordinence. Les tétraèdres ont par contre leurs sommets occupés par des atomes d'oxygène reliés à l'atome central du silicium. Les atomes d'oxygène aux sommets du tétraèdre et d'octaèdre sont reliés par une liaison covalente. La projection horizontale de la maille donne des paramètres $a = 5,19 \text{ \AA}$, $b = 9,98 \text{ \AA}$ et le cristal anhydre à une hauteur ou une distance réticulaire de $9,6 \text{ \AA}$. La structure de la montmorillonite est obtenue en substituant dans le réseau pyrophyllite, un certain nombre d'ions d'aluminium dans la couche octaédrique par les ions de magnésium Mg^{2+} ou de fer Fe^{2+} , il en résulte ainsi un déficit de charges positives qui sont compensées par la fixation d'un cation H^+ , Na^+ , Ca^{2+} qui se placent dans l'espace interfoliaire des feuillets.

❖ Microstructure

Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation. Nous présentons dans cette partie les différentes caractéristiques de cette structure multi-échelle. Ces différentes unités structurales sont représentées schématiquement sur la figure suivante.

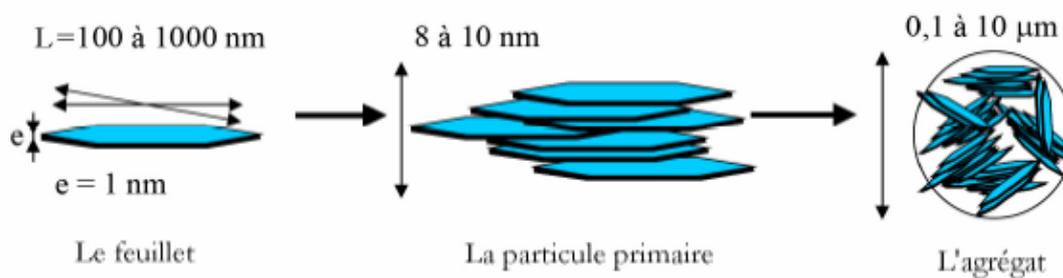


Figure III.2. Structure multi-échelle de la montmorillonite

a) Le feuillet élémentaire

Les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Le feuillet représente 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 considérées comme 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 [14]. Comme nous l'avons dit plus haut, 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.

b) La particule primaire

Les particules constituent le premier niveau d'organisation. Elles sont caractérisées par un empilement de feuillets identiques parallèlement à leur plan de base. Les forces de cohésion entre feuillets sont plus faibles que celles existant au sein du feuillet. La montmorillonite est généralement constituée par l'association de plusieurs particules primaires, dont l'extension latérale est particulièrement importante [15]. La particule primaire se compose en maximum de dix feuillets empilés grâce à des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets, l'épaisseur est environ de 8 à 10 nanomètres pour la taille de particule primaire qui est restée à peu près constante c'est-à-dire que lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire est augmenté et il y a moins de feuillets dans une particule [16]. D'autre part, la montmorillonite présente des substitutions isomorphes de type dioctaédrique [3]. 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. Ils présentent un désordre dans le plan latéral mais sont tous perpendiculaires à la direction z. Cela a été bien confirmé dans le cas des montmorillonites calciques fortement hydratées en utilisant l'analyse de la diffusion aux petits angles et la microscopie électronique à transmission.

c) L'agrégat

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont d'une taille qui varie de 0,1 à 10 microns comme il est montré sur la figure III.2 [102]. Il s'agit d'un assemblage de particules dont l'arrangement est gouverné par le type de forces résultant des interactions entre particules (et du degré de compaction). En effet, lorsque

les forces répulsives sont dominantes, les particules s'orientent parallèlement et la structure est dite dispersée. Ces particules s'assemblent au sein d'agrégats, plus au moins denses selon la texture et le nombre des particules, ainsi que les distances entre celles-ci. L'agrégat qui est constitué de plusieurs particules primaires est nommé unité morphologique ; le dernier niveau d'organisation est constitué par les super-agrégats, où se regroupent les agrégats. Selon la quantité d'eau présente au sein du système et la nature de l'argile considérée, l'organisation sera plus ou moins variée. Il en résulte différents types de structuration comme, par exemple, dans le cas de la montmorillonite, qui possède des unités morphologiques très déformables. Ces déformations sont probablement plus aisées que dans les autres phyllosilicates, même si elles sont relativement limitées du fait que les particules possèdent une certaine rigidité [3]. On en conclut que l'organisation de la microstructure de la bentonite (du feuillet à l'assemblage d'agrégats) ne peut être interprétée que si l'organisation de l'espace poral est prise en considération. La dimension, la forme et la distribution des espaces poreux dépendent de la granulométrie de l'argile, de son caractère gonflant et aussi du fluide interstitiel et des contraintes auxquelles la bentonite est soumise.

III.1.5.4. Propriétés de la bentonite

III.1.5.4.1. Propriété de gonflement

Parmi les propriétés les plus importantes de la bentonite est son gonflement dans l'eau en formant une masse visqueuse et gélatineuse. Pour qu'une argile soit vraiment une bentonite au sens commercial du terme, elle doit au moins se gonfler cinq fois l'équivalent de son volume au contact de l'eau. Son gonflement est dû à son adsorption de l'eau par la structure de sa molécule qui s'effectue entre les feuillets et écarte les uns des autres. L'adsorption de l'eau par la bentonite est un processus exothermique qui se traduit par la formation des liaisons d'hydrogènes entre les molécules d'eau et les groupements hydroxyles de la montmorillonite et l'hydratation des cations échangeables [17]. Ce gonflement est un processus réversible. Cela veut dire qu'une bentonite gonflée après son séchage à des températures modérées pourra être ensuite gonflée l'essentiel que l'eau adsorbée est pure ne contient pas d'impuretés.

III.1.5.4.2. Propriétés colloïdales

La stabilité de l'état colloïdale de la bentonite est due, tout d'abord, à la taille de ses particules environ 2 μm et aussi à sa charge négative. En effet, ces particules de bentonite sont dotées de charges négatives importantes. En conséquence, elles se repoussent les unes

des autres lorsque elles flottent dans l'eau et elles demeurent en mouvement constant, qui s'appelle mouvement Brownien. Elles s'entourent d'un certain nombre d'ions de charges opposées et se disposent régulièrement dans l'espace en formant une double couche de matière à maintenir l'électro-neutralité du système. Les ions positifs se rassemblent autour de la particule solide chargée négativement et se répartissent en deux couches : une couche fixe de faible épaisseur liée au solide, et l'autre couche diffuse et mobile qui forme une sorte de nuage. Le pH, la force ionique et la température influent sur la stabilité de l'état colloïdale de la bentonite. L'augmentation de la température diminue l'épaisseur de la double couche qui devrait réduire la stabilité colloïdale. Les particules hydratées se déplacent dans l'eau librement et sont soumises à des forces d'attraction moléculaire qu'elles subissent et aux forces de répulsion dues à la charge négative qu'elles portent. Si les forces électrostatiques de répulsion l'emportent, les particules restent séparées et peuvent donner une suspension stable, l'argile est alors défloculée. La stabilité de la suspension dépend de la charge de particules, la nature de l'atmosphère ionique, le pH et la température [18].

III.1.5.4.3. Cations échangeables

Une des propriétés les plus anciennement connues des argiles est leur aptitude à retenir des cations. Ces propriétés d'échange sont liées à la structure des minéraux argileux en particulier à l'existence d'espaces interfoliaires entre les feuillets. Les argiles peuvent fixer pratiquement tous les cations, d'une manière générale l'affinité des argiles pour ces cations est d'autant plus grande que leur valence et leur masse molaire est plus élevée. Dans le cas de la montmorillonite, les cations compensateurs ont la propriété d'être échangeables par d'autres cations du milieu dans lequel se trouve l'argile. Cette propriété est quantifiée par la capacité d'échange cationique. La capacité d'échange cationique représente la quantité de cations qu'une argile est susceptible de retenir ; elle s'exprime en milli-équivalent pour 100g d'argile. Pour la montmorillonite, la CEC varie de 80 à 150 méq/100g. Des études ont montré l'existence de deux groupes de cations compensateurs [19, 20], les cations qui permettent d'obtenir la dispersion maximum pour la montmorillonite mais également pour tous les phyllosilicates présentant des propriétés d'hydratation : Na^+ , Li^+ , K^+ et Ag^+ , et les cations qui ne permettent qu'une hydratation limitée à quelques couches d'eau : Cs^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} .

III.1.5.4.4. Propriétés d'adsorption

Les montmorillonites ont des propriétés d'adsorption marquées en raison de leur grande surface spécifique. Comparé à d'autres types d'argile, la bentonite possède

d'excellentes propriétés de sorption et sites de sorption disponibles au sein de son espace intercalaire ainsi que sa surface externe et sur ses bords [21]. La bentonite est largement appliquée dans de nombreux domaines de la technologie d'adsorption, notamment dans l'élimination des polymères [22], des colorants [23] et des métaux lourds [24].

La finesse des particules confère aux argiles leur propriété colloïdale. D'autre part des cations peuvent être fixés à la surface du feuillet, ceci sera d'autant plus important que la granulométrie de l'argile sera fine.

III.1.5.5. Rétention des métaux lourds par la bentonite

La grande capacité d'échange cationique des bentonites (montmorillonites) qui est de 80 à 150 meq /100g [11], ainsi que leur grand pouvoir gonflant leur confèrent une capacité de confinement importante des métaux lourds.

Les phyllosilicates, en particulier les montmorillonites présentent deux types de sites pouvant éventuellement interagir avec les ions en solution. Le premier type correspond aux sites d'échange présent sur les surfaces basales d'une densité de (80 à 120 meq/100g). [10] Le second type de sites est situé sur les bordures des cristaux, là où les liaisons sont rompues. Il s'agit de groupement hydroxyles de type silanol (-SiOH) et aluminol (-AlOH). [25]

La densité de sites de bordure est généralement comprise entre 2 et 5 sites/ nm². Nombreuses études ont signalé que pour les montmorillonites, les densités de sites de bordure sont environ 10 à 20 fois inférieures à celles des sites d'échange [10, 25, 26].

III.2. Les polymères conducteurs et le polypyrrole

III.2.1. Généralités

Le domaine des polymères conducteurs a connu un véritable essor depuis la découverte à la fin des années 70 du premier polymère conducteur intrinsèque. Les polymères conducteurs possèdent des propriétés physico-chimiques et électrochimiques très intéressantes, ils ont ouvert de nouvelles perspectives dans le domaine des matériaux. Ils peuvent être synthétisés par voie chimique ou électrochimique et sont utilisés dans divers applications électrochimiques, électroniques,etc.

Les polymères conducteurs désignent des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges (électrons ou trous). Leur particularité est de posséder une structure π -conjuguée permettant la délocalisation des électrons le long du squelette macromoléculaire. Un système π -conjugué se traduit par une alternance de simples et doubles liaisons, ce qui a

pour conséquence importante d'induire une rigidité significative de la chaîne et de rendre par là même les matériaux à base de polymère π -conjugués insolubles et infusibles. Cette caractéristique a limité l'intégration de ces polymères dans les avancées technologiques. Néanmoins, les recherches de ces dernières années ont permis d'améliorer la solubilité, les possibilités de mise en œuvre, la structure et les propriétés de transport électronique.

III.2.2. Structure électronique des polymères π -conjugués

La structure électronique des polymères π -conjugués peut être décrite par une structure de bande [27]. Pour expliquer cette structure de bande, partons du cas le plus simple du polyacétylène comme illustré sur la Figure III.3. Pour la molécule d'éthylène, l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital) et l'inoccupée de plus basse énergie (LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital) sont respectivement les orbitales liantes π et anti-liantes π^* . L'ajout de motifs conduit à une augmentation du nombre d'orbitales moléculaires de type π ainsi qu'à une diminution de la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO due à un plus fort recouvrement orbitélaire. Quand le nombre de motifs est élevé, les niveaux liants et anti-liants discrets sont de moins en moins discernables et le système peut être décrit par deux bandes énergétiques séparées par une bande interdite ou gap énergétique : la bande issue de la HOMO est appelée Bande de Valence (BV) et celle issue de la LUMO, Bande de Conduction (BC).

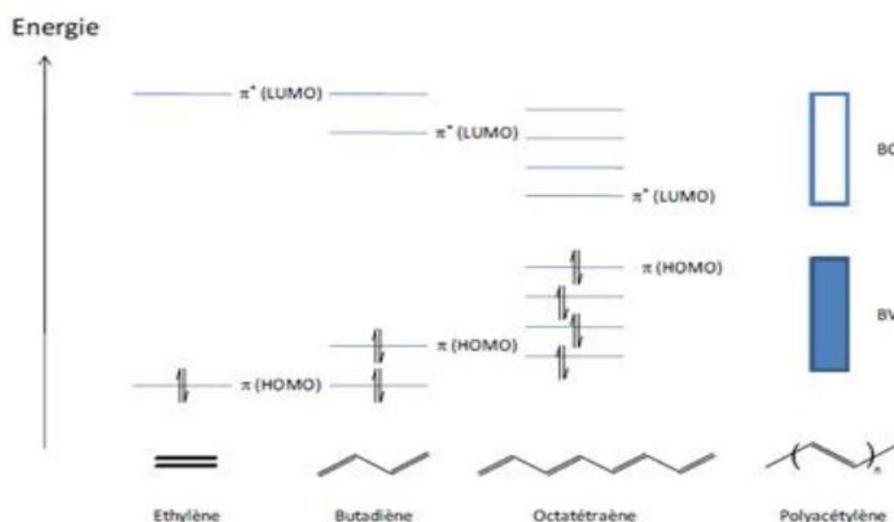


Figure III.3. Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la taille des polymères conjugués

Le principe des bandes est identique pour les autres polymères π -conjugués même si la difficulté à les déterminer précisément s'accroît avec la complexité de l'architecture de la

chaîne macromoléculaire π -conjuguée considérée. Le modèle de la théorie des bandes permet de distinguer les matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants par la largeur de leur gap (Figure III.4). En effet, les isolants possèdent un gap large ($>3\text{eV}$) qui ne permet pas le passage des électrons, les semi-conducteurs ont un gap faible qui permet un saut de la BV à la BC par simple excitation thermique des électrons, tandis que les métaux n'ont pas de gap et les deux bandes peuvent être partiellement remplies.

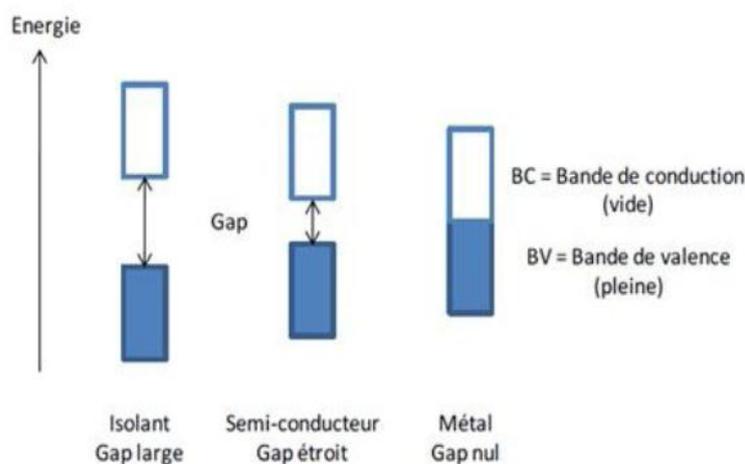


Figure III.4. Représentation dans le modèle de bandes des différents matériaux : Isolant, conducteur (métal) et semi-conducteur

Dans cette classification, les polymères conducteurs non dopés sont des semi-conducteurs à grand gap ou des isolants. Des modifications chimiques de la structure du polymère permettent de moduler la valeur du gap ainsi que la position des bandes grâce à l'ajout de charges. Ce processus chimique qui, par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, est appelé dopage, il permet d'obtenir de fortes conductivités, comparables dans certains cas à celles des métaux.

III.2.3. Les types de polymères conducteurs

Suivant la nature et de la conductivité, il existe deux types de polymères conducteurs

- Polymères conducteurs électroniques.
- Polymères conducteurs ioniques.

III.2.3.1. Polymères conducteurs électroniques

Durant plusieurs décennies, les polymères n'étaient connus que pour leurs propriétés isolantes. Ils étaient utilisés comme matériaux d'emballage. L'idée qu'ils puissent conduire l'électricité aurait été considérée comme absurde jusqu'à une découverte majeure dans les

années 70. En dépit de la parution de plusieurs articles de l'équipe australienne de Weiss [28, 29] en 1963 sur la conductivité du polypyrrole de l'ordre de 1 S.cm^{-1} et sur les conséquences du dopage à l'iode, la découverte des polymères conducteurs est habituellement attribuée à Shirakawa, Mac Diarmid et Heeger récompensés par le prix Nobel en 2000 pour la découverte et le développement des polymères conducteurs [30]. Tout a commencé par l'obtention accidentelle en 1967 de polyacétylène sous forme de film. Une concentration trop élevée en catalyseur Ziegler-Natta a donné un film au lieu d'une poudre noire. Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa découvrent plus tard qu'il est possible de moduler la conductivité électronique de ce polyacétylène par dopage faisant passer le polymère de l'état d'isolant à l'état de conducteur.

En raison du déplacement d'électrons dans une partie plus ou moins étendue de la substance, il existe deux types de polymères conducteurs :

III.2.3.1.1. polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Ils sont constitués d'une matrice de polymères isolants mélangés à des charges conductrices telles que les poudres métalliques ou du carbone. On obtient alors un polymère dit "charge", la conduction étant assurée par le perchlorate des particules introduites [31].

III.2.3.1.2. polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Ce sont des polymères conjugués dont le squelette est constitué d'une succession de liaisons simples et doubles engendrant un système d'électrons fortement délocalisés. Ils peuvent être oxydés ou réduits, c'est-à-dire dopés sous une forme qui est conductrice de façon relativement réversible, en même temps un anion ou cation (dopant) s'insère dans le polymère pour assurer la neutralité électrique. La conductivité des PCI dopés dépend de la longueur de conjugaison, de type de dopage et du taux de dopage. La conductivité de certaine PCI peut donc être comparable à celle des métaux (figure III.5). Parmi tous les PCI, la conductivité maximale rapportée à ce jour est de l'ordre de 10^7 Sm^{-1} ce qui est comparable à celle du cuivre ($5,7 \cdot 10^7 \text{ Sm}^{-1}$). Ce record a été atteint avec du Polyacétylène par Théophilou N et al [32], puis par Jun Tsukamoto et al [33].

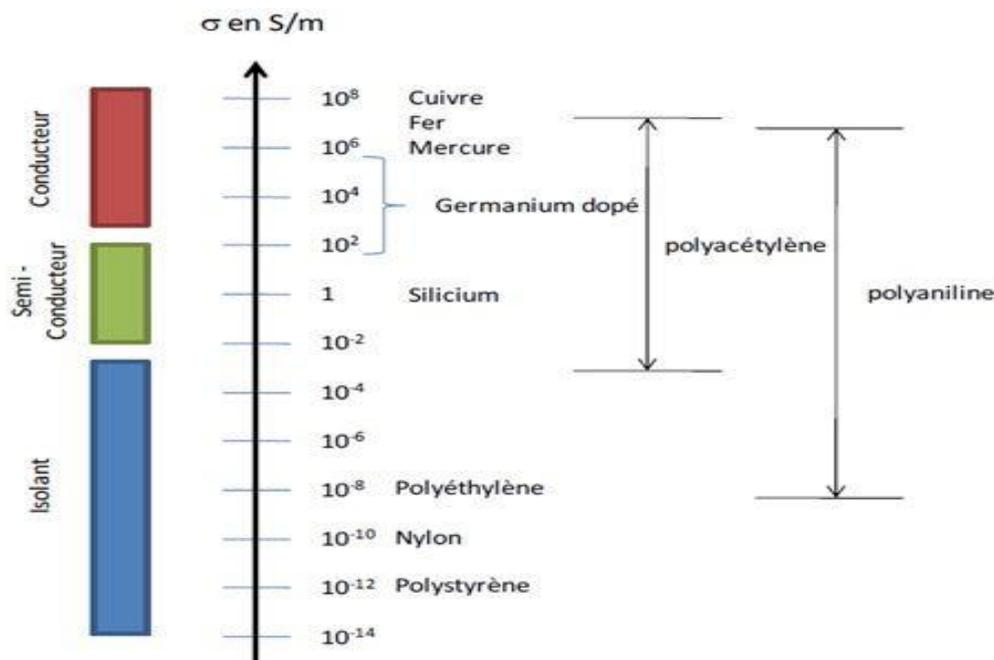


Figure III.5. Echèle de conductivité des matériaux - comparaison des PCI avec des matériaux inorganiques

III.2.3.2. Polymères conducteurs ioniques

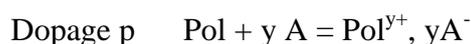
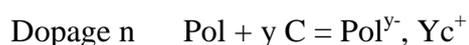
Les polymères conducteurs ioniques sont des complexes du type polymères / sels. La conduction est assurée par des ions nobles. La présence d'hétéroatomes tels que O, S, P, N dans une macromolécule permet des interactions avec des cations. La mobilité de la chaîne favorise le mouvement des porteurs de charge. Pour réaliser un système bon conducteur ionique, il faut une bonne solvatation du sel et une bonne mobilité des macromolécules [31]. Quelques exemples de ce type de matériaux sont les métalloprotéines, les membranes échangeuses d'ions.

III.2.4. Dopage des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs à l'état neutre sont des semi-conducteurs. Leur transformation en conducteurs organiques nécessite l'introduction de porteurs de charges mobiles à travers d'une réaction dite « dopage ». Dans le cas des polymères conducteurs on distingue deux types de dopage : le dopage redox et le dopage acido-basique. Le dopage redox peut être soit de type p, soit de type n. Le dopage de type p correspond à une oxydation du système π , c'est-à-dire le retrait d'électrons accompagné d'une transformation des chaînes polycations. La neutralité électrique est assurée par l'insertion de la quantité correspondante d'anions dans la matrice polymère. Le dopage de type n consiste en une réduction du

polymère neutre en le transformant en polyanion, avec l'insertion de cations provenant du dopant. En règle générale les polymères dopés p sont plus stables que les polymères dopés n, qui peuvent se décomposer en présence de faibles quantités d'eau ou d'autres sources de protons. Le polyacétylène et le poly(p-phénylène) sont de bons exemples de polymères « amphotériques », c'est-à-dire des polymères qui peuvent facilement être dopés de type p et de type n, dans les polymères hétérocycliques, le dopage p se produit plus facilement, tandis que le dopage n, quand il est induit électrochimiquement, nécessite des potentiels d'électrodes très élevés (négatifs) et n'est pas totalement réversible [34]. Les configurations de porteurs de charges créées lors du dopage dépendent de la nature des liaisons dans les chaînes polymères et de leur symétrie. Généralement on distingue la formation de solitons [35], de polarons et de bipolarons. Le soliton est caractéristique des systèmes générés comme le polyacétylène. Il se présente comme un défaut séparé de deux parties de la chaîne. En fonction du spin, on distingue entre deux types de solitons : un soliton chargé dans le spin est nul, et un soliton neutre dans le spin est de $\frac{1}{2}$. Pour un taux de dopage important. Les solitons peuvent former une bande de solitons qui assure le transport électronique. Le polaron possède un spin $s = \frac{1}{2}$, c'est une charge pouvant être positive ou négative dans la chaîne polymère délocalisée. Le bipolaron résulte de l'introduction d'une deuxième charge dans la chaîne et que cette charge n'aboutit pas à la création du deuxième polaron. Il possède donc une charge double et un spin nul. [36, 37].

Les dopages n et p peuvent être respectivement illustrés comme suit :



Où C et A (cation, anion) représentent le réactif chimique qui dope le polymère.

III.2.5. Le polypyrrole

Parmi les polymères conducteurs, le polypyrrole est un des polymères les plus souvent étudiés grâce aux multiples applications dues à sa conductivité électrique élevée, sa propriété d'échange d'ions, sa stabilité de l'environnement, non toxique, sa synthèse simple et non coûteuse [38].

III.2.5.1. Solubilité du polypyrrole

Quel que soit la méthode de synthèse chimique ou électrochimique, la solubilité du polypyrrole est limitée en raison de sa structure rigide et de sa forte réticulation. Le

polypyrrole est insoluble dans la plupart des solvants organiques [39]. Toutefois des travaux effectués ont montrés que le polymère se solubilise faiblement dans la pyridine, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, pour donner des solutions fortement colorées en noir.

III.2.5.2. Structure du polypyrrole

Le polypyrrole est formé d'unités de pyrrole couplées aux positions 2 et 5 (Figure III.6), cette structure fournit un degré maximal de conjugaison et par conséquent la conductivité la plus élevée [40]. Cependant, il existe des unités de pyrrole liées aux positions 2 et 3, ce qui introduit des défauts dans l'architecture de la chaîne linéaire et hypothétique du polymère, des défauts qui réduisent la longueur des chaînes latérales et donc la conductivité du polymère. Les unités de pyrrole peuvent se regrouper de façon désordonnée parce que l'oxydation initiale des monomères de pyrrole produit des cations radicalaires qui sont très réactifs. Bien que les liaisons 2,5 soient théoriquement favorisées, les liaisons 2,3, qui sont moins souhaitables, ne requièrent pas beaucoup plus d'énergie.

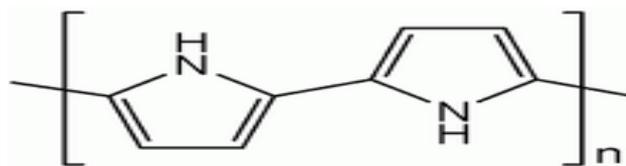


Figure III.6. Structure du polypyrrole

Le polypyrrole a aussi des structures de résonance qui ressemblent aux formes aromatiques ou de Quinoid.

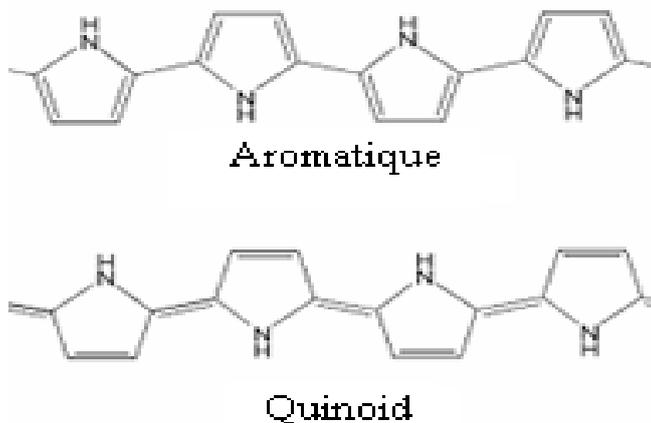


Figure III.7. Structure chimique de polypyrrole sous les formes neutre aromatique et de quinoid

III.2.5.3. Dopage du polypyrrole

La conductivité électrique des polymères conducteurs intrinsèques est liée à la présence d'un grand nombre d'électrons π conjugués permettant une délocalisation des fonctions d'onde correspondantes et donc la mobilité de porteurs de charges. Ceux-ci, de type polaron et/ou bipolaron sont présents en nombre beaucoup plus important que dans le cas des semi-conducteurs; ils portent des charges positives compensées par des anions, appelés dopants (ou contre ions), insérés dans le polymère. La valeur du taux de dopage varie en fonction de la nature de l'agent oxydant, des concentrations en réactifs et de la nature du solvant. Les dopants typiques utilisés sont les anions suivants : AsF_6^- , BF_4^- , ClO_4^- , $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$, CF_3SO_3^- , PF_6^- , Cl^- [41]. Dans le cas du polypyrrole le dopant peut être soit le contre-ion (Cl^-) du sel métallique, soit un anion plus encombrant comme le dodécylbenzènesulfonate (DBS) [42]. Les polypyrroles dopés avec des produits organiques sont en général plus stables, notamment ceux dopés avec des ions arylsulfonates. Une conductivité stable est obtenue lorsqu'on utilise des dopants qui migrent peu, c'est à dire avec un fort encombrement stérique [43].

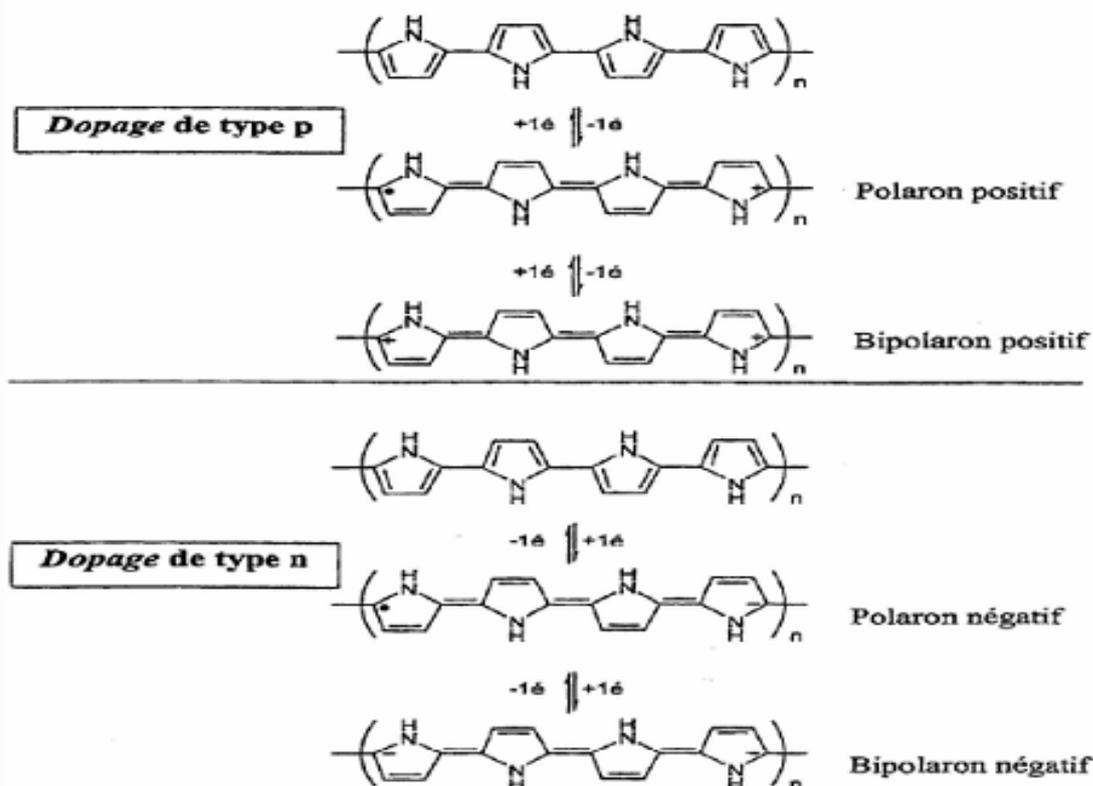


Figure III.8. Structures chimiques de polypyrrole sous les formes oxydées de polaron et de bipolaron

III.2.5.4. Méthodes de synthèse du polypyrrole

La synthèse du polypyrrole à partir du pyrrole se fait par polymérisation de ce dernier, par voie chimique ou électrochimique [44]. La méthode chimique donne l'avantage et la possibilité d'une production de masse à des coûts très faibles, par contre, les méthodes électrochimiques produisent des matériaux dotés d'une meilleure conductivité.

III.2.5.4.1. Synthèse chimique du polypyrrole

Les synthèses chimiques les plus souvent utilisées conduisent à l'obtention d'une poudre noire. Ces synthèses consistent à polymériser le pyrrole en solution. Le solvant idéal est celui dans lequel l'oxydant et le monomère sont solubles et qui permet d'obtenir un polymère de bonne qualité, tel que l'eau, les alcools et l'éther. Il est préférable de choisir un métal de transition comme amorceur (un oxydant). Les composés à métaux de transition les plus utilisés sont à base de fer (III), tels que FeCl_3 [45] ou $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, et de cuivre (II), tels que CuBr_2 ou CuCl_2 . En pratique, Fe^{3+} est principalement utilisé sous la forme FeCl_3 qui n'induit pas de réaction secondaire et dont la forme réduite Fe^{2+} est facilement éliminable du polymère [46].

On peut obtenir du polypyrrole par simple mélange de deux solutions aqueuses concentrées de pyrrole et de chlorure ferrique, qui donne après quelques minutes une poudre noire caractéristique du polypyrrole : la polymérisation et l'oxydation sont simultanées, le polymère obtenu est sous une forme dopée. La réaction suivante est un schéma simplifié correspondant à la réaction de polymérisation de pyrrole en présence de FeCl_3 .

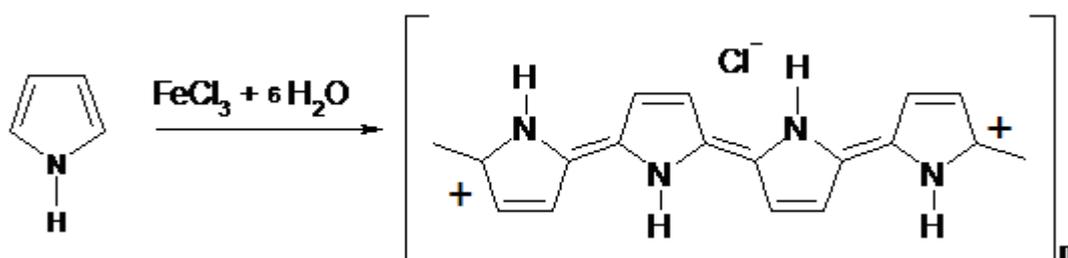


Figure III.9. Réaction de polymérisation simplifiée du pyrrole par voie chimique

III.2.5.4.2. Synthèse électrochimique du polypyrrole

L'électropolymérisation a été particulièrement utilisée ces dernières années comme procédé de synthèse de polymères isolants ou semi-conducteurs d'une manière satisfaisante. [47]. Pour les polypyrroles, la procédure d'oxydation électrochimique est la plus utilisée pour

former un film mince uniforme de polypyrrole. La solution d'électrolyse contient simplement le monomère et un sel et/ou un acide servant d'électrolyte support. La couche mince croît à la surface de l'électrode dans son état conducteur, ce qui permet le transfert de charge nécessaire à la poursuite du processus de croissance. Des épaisseurs de plusieurs millimètres peuvent être obtenues par des techniques galvanostatique, potentiostatique ou potentiodynamique [48]. L'électropolymérisation donne l'avantage de former des films polypyrrole d'une forte conductivité, la possibilité de greffage direct du polypyrrole sur un substrat conducteur et la réalisation d'une première caractérisation in situ du polymère. Les films de polypyrrole préparés par une méthode électrochimique sont extrêmement souples et stables aussi bien dans l'air que dans l'eau. En revanche, l'électropolymérisation anodique est considérablement affectée par de nombreux facteurs tels que la nature et la composition de l'électrolyte, la taille et la forme des électrodes, ainsi que la géométrie de la cellule de réaction. Il est difficile d'établir une relation claire entre les conditions de synthèse et les propriétés du polypyrrole obtenu. De plus la polymérisation in situ est limitée par la taille des électrodes ce qui présente un inconvénient pour une production de masse.

III.2.5.5. Applications du polypyrrole

Le domaine des applications du polypyrrole est extrêmement vaste, il a été utilisé dans la fabrication et le développement des biosenseurs, des piles rechargeables, des batteries, des films d'emballage antistatiques, des écrans électromagnétiques, des textiles et des tissus conducteurs, du plaquage électrique, et des catalyseurs [49, 50]. De plus le polypyrrole trouve d'importants potentiels pour des applications dans les domaines de la médecine et spécialement dans la fabrication de biomatériaux électriquement conducteurs.

Références

- [1] Bailey S.W, Summary of Recommendations of AIPEA Nomenclature Committee. *Clays and Clay Minerals*. 1980, 28, p.73.
- [2] Egloffstein T.A, Natural bentonites-influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonites used in GCLs. *Geot. Geom.* 2001, 19, 427-444.
- [3] Luckham P.F, Rossi S, Colloidal and rheological proprieties of bentonite suspensions *ADV. J. Coll. Int. Sci.* 1999, 82, 43-92.
- [4] Laribi S, Fleureau J.M, Grossiord J.L, Kbir-Ariguib, Comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays *Rheol. Acta.* 2005, 44, 262- 269.
- [5] Messersmith P.B, Giannelis E.P, Synthesis and barrier properties of poly (ε-caprolactone) - layered silicate nanocomposites. *J. Polym. Sci. Part A*, 1995, 33, 1047-1057.
- [6] Bish D.L, Von Dreele R, Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite. *Clays and Clay Minerals*. 1989, 37, 289-296.
- [7] Brindley G.W, Discussion and recomandations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates. *Clay and Clay Minerals*. 1996, 14, 27-34.
- [8] Pédro G, Les minéraux argileux dans Pédologie (2 - Constituants et propriétés du sol). Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris, 1994, 665, p.47-64.
- [9] M'bodj O, Ariguib N.K, Ayadi M.T, Magnin A, Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xanthan. *J. Coll. Int. Sci.* 2004, 273, 675-684.
- [10] Tombacz E, Liborz, Illés E, Majzika and Klumppe, The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles. *Org. Geochem.* 2004, 35, 257-267.
- [11] Besq A, Malfoy C, Pantet A, Monnet P, Righi D, Physicochemical characterization and flow properties of some bentonite muds. *App. clay. Sci.* 2003, 23, 275- 286.
- [12] Abdelouahab C, Ait Amar H, Obretenov T.Z, Gaid A, Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north- western Algeria. *Anal.* 1988, 16, 292- 299.
- [13] Koch D, Bentonites as a basic material for technical base liners and site encapsulation cutoff walls. *Appl. Clay. Sci.* 2002, 21, 1-11.
- [14] Le Pluart L, Duchet J, Sautereau H, Halley P, Gerard J.F, Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors. *Appl. Clay. Sci.* 2004, 25, 207-219.

- [15] Ben Rhaïem, Tessier H.D, and Pons C.H. Comportement hydrique et évolution structurale et texturale des montmorillonites au cours d'un cycle de dessiccation-humectation; I, Cas des montmorillonites calciques. *Clay Minerals*. 1986, 21, 9-29.
- [16] Mathieu-Sicaud A, Mering J, Etude au microscope de la montmorillonite et de l'hectorite saturées par différents cations. *Bull. Soc. Franc. Miner. Crist.* 1951, 74, 439-455.
- [17] El-Batouti M, Sadek O, Assaad F.F. Kinetics and thermodynamics studies of copper exchange on Na- montmorillonite clay mineral. *J. Coll. Int. Sci.* 2003, 259, 223- 227.
- [18] Sandra G.G, Mats J.S.W. Temperature effect on the stability of bentonite colloids in water. *J. Coll. Int. Sci.* 2006, 298, 694- 705.
- [19] Faisandier, Pons K.C.H, Tchoubar D, Thomas F, Structural organization of Na- and K-montmorillonite suspensions response to osmotic and thermal stresses. *Clay and Clay Minerals*. 1998, 46, 636-648.
- [20] Touret O, Pons C.H, Tessier D, Tardy Y, Etude de la repartition de l'eau dans des argiles saturées Mg^{2+} aux fortes teneurs en eau. *Clay Minerals*. 1990, 25, 217–233.
- [21] Tabak A, Afsin B, Aygun S.F, Koksal E, Structural characteristics of organomodified bentonites of different origin. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2007, 87, 375-381.
- [22] Alemdar A, Oztekin N, Gungor N, Ece O.I, Erim F.B, Effects of polyethyleneimine adsorption on rheology of bentonite suspensions. *Bull. Mater. Sci.* 2005, 28(3), 287-291.
- [23] Benguella B and Yacouta-Nour A, Adsorption of bezanyle red and nylomine green from aqueous solutions by natural and acid-activated bentonite. *Desalination*. 2009, 235, 276-292.
- [24] Tahir S.S and Naseem R, Removal of Cr(III) from tannery wastewater by adsorption onto bentonite clay. *Sep. Purif. Technol.* 2007, 53, 312-321.
- [25] Brad Bury M.H, Daeyens B.A, Mechanistic description of Ni and Zn sorption of Ni-montmorillonite. *J. Contam. Hydro.* 1997, 27 (Part II), 223-248.
- [26] Avena M.J, De Pauli C.P, Proton adsorption and electro kinetics of an argentinean montmorillonite. *J. Coll. Int. Sci.* 1998, 202, 195- 204.
- [27] Jayakannan M, Anilkumar P, Sanju A, Synthesis and characterization of new azobenzenesulfonic acids doped conducting polyaniline. *Europ. Polym. J.* 2006, 42, 2623-2631.
- [28] McNeill R et al, Electronic Conduction in Polymers. I. The Chemical Structure of Polypyrrole. *Aust. J. Chem.* 1963, 16(663), 1056-1075.
- [29] Bolto B.A. McNeill R, Weiss D.E, Electronic Conduction in Polymers. III. Electronic Properties of Polypyrrole. *Aust. J. Chem.* 1963, 16(6), 1090-1103.

- [30] Chiang C.K, Fincher C.R, Park Y.W, Heeger A.J, Shirakawa H, Louis E.J, Gau S.C, MacDiarmid A.G, Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* 1979, 39,1098-1101.
- [31] Etienne S et David L, Introduction à la physique des polymeres. Paris, 2002.
- [32] Naarmann H, Theophilou N, New process for the production of metal-like, stable polyacetylene. *Syn. Met.* 1987, 22, 1-8.
- [33] Tsukamoto, Takahashi A, Kawasaki K, Structure and electrical properties of polyacetylene yielding a conductivity of 5 S/m. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1990, 29, 125-130.
- [34] Jürgen Heinze, Electronically conducting polymers. *Top. Cur. Chem.* 1990, 152, 1- 47.
- [35] Su W.P, Schrieffer J.R, Heeger A.G, Soliton excitations in polyacetylene. *Phys. Rev.* 1980, 22 (part B), 2099-2111.
- [36] Jean Luc Bredas, Bryan Street G, Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. Evolution of the conducting state of polyaniline from localized to mesoscopic metallic to intrinsic metallic regimes. *Syn. Met.* 1995, 69, 251- 254.
- [37] Joo J, Oh E.J, Min G, MacDiarmid A.G, Epstein A.G, Evolution of the conducting of polyaniline from localized to mesoscopic metallic to intrinsic metallic regimes. *Syn. Met.* 1995, 69, 251-254.
- [38] Lin J, Tang Q, Wu J, Sun H, Synthesis, characterization, and properties of polypyrrole/expanded vermiculite intercalated nanocomposite. *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, 110, 2862–2866.
- [39] Nascimento G.M, Souza M.A, Spectroscopy of nanostructured conducting polymers. Eftekhari. Ed, Nanostructured conductive polymers, 2010, p. 355-356.
- [40] Sadki S, Schottland P, Brodie N, Sabouraud G, The mechanism of pyrrole electropolymerization. *Chem. Soc. Rev.* 2000, 29, 283-293.
- [41] Li S, Qiu Y, Guo X, Influence of doping anions on the ion exchange behavior of polypyrrole. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, 114, 2307-2314.
- [42] Armes S.P, Optimum reaction conditions for the polymerization of pyrrole by iron (III) chloride in aqueous solution. *Syn. Met.* 1987, 20, 365-371.
- [43] Münstedt H, Ageing of electrically conducting organic materials. 1988, 29, p.296- 302.
- [44] Anuar K, Zarina B, Ekramul H.N.M.M, Effects of preparation temperature on the conductivity of polypyrrole conducting polymer Proc. *Indian Acad. Sci. (Chem. Sci).* 2002, 114 (2), 155-162.
- [45] Yiqing L, Gaoquan S, Chun L, Yingqiu L, Thin Polypyrrole films prepared by chemical oxidative polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 70, 2169-2172.

- [46] Planche M.F, Thieblemont J.C, Mazars N, Bidan G, Kinetic study of pyrrole polymerization with iron (III) chloride in water. *J. Appl. Polym. Sci.* 1994, 52, 1867-1877.
- [47] Adamcova Z, Dempirova L, Film-Forming Electropolymerization. *Prog. Org. Coat.* 1989, 16, 295-320.
- [48] Heinze J, Electronically conducting polymers. *Top. Curr. Chem.* 1990, 152, 1-47.
- [49] Campbell T.E, Hodgson A.J, Wallace G.G, Incorporation of erythrocytes into polypyrrole to form the basis of a biosensor to screen for rhesus (D) blood groups and rhesus (D) antibodies. *Electroanalysis.* 1999, 11 (4), 215-222.
- [50] Mollahosseini A, Noroozian E, Electrodeposition of a highly adherent and thermally stable polypyrrole coating on steel from aqueous polyphosphate solution. *Syn. Met.* 2009, 159, 1247-1254.

*Deuxième partie : Etude
expérimentale*

Chapitre IV

Matériel et méthodes

Chapitre IV : Matériel et méthodes

Ce chapitre présente les procédures expérimentales concernant d'abord l'activation de la bentonite, la synthèse du composite Bentonite - Polypyrrole et ensuite celle suivie pour l'élimination de cations métalliques (chrome, plomb, zinc et cadmium) en solution. La nature et les propriétés des matériaux ainsi que les caractéristiques de l'équipement utilisés sont aussi données dans cette section.

IV. 1. Matériaux et produits chimiques

VI. 1.1. La bentonite

L'argile que nous avons utilisée est une bentonite riche en montmorillonite et provenant du Nord – Ouest de l'Algérie. Elle provient du gisement de Hammam Boughrara (Maghnia). C'est une bentonite sodique, de couleur blanche. Les tableaux IV.1 et IV.2 présentent quelques caractéristiques de cette bentonite.

Tableau IV.1. Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite de maghnia

Bentonite	Surface spécifique (m ² /g)	pH	Cations échangeables (meq /100g)			
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
Maghnia	80	6,2	30,6	12,8	36,2	9,5

Tableau IV.2. Composition chimique (en %) de la bentonite

Proportion (%)	Bentonite de Maghnia
SiO ₂	58,61
Al ₂ O ₃	21,18
Fe ₂ O ₃	2,22
CaO	1,23

MgO	5,33
Na ₂ O	1,50
K ₂ O	1,05

La bentonite a été activée par l'acide sulfurique H₂SO₄ dans le but d'augmenter la surface spécifique, la porosité et l'acidité de la surface.

Avant l'activation chimique, cette bentonite est une roche blanche, pour avoir une poudre fine, elle doit subir des opérations suivantes:

- Concassage de la roche bentonitique en morceaux en utilisant un mortier,
- Le broyage de petites parties concassées jusqu'à obtention de poudre blanche très fine,
- Tamisage de la poudre de bentonite à l'aide de 4 tamis de différents diamètres (400µm, 250µm, 100µm, et 63µm).

IV. 1.2. Le polypyrrole

Le polymère utilisé est le polypyrrole, c'est un polymère conducteur à l'état dopé, il est synthétisé par voie chimique à partir du monomère pyrrole qui est fournie par Sigma-Aldrich, ce dernier se présente sous forme de liquide incolore à une température ambiante et a une odeur modérée et une faible toxicité.

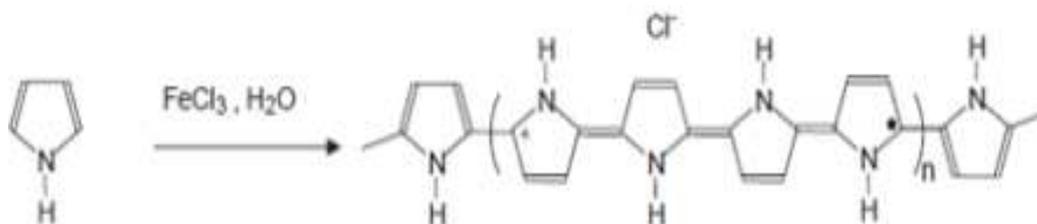


Figure IV.1. Synthèse du polypyrrole

IV. 1.3. Les sels métalliques

Les sulfates de zinc utilisés sont fournis par le Laboratoire de chimie, de l'université de Boumerdès. Ils sont hydratés sous la forme ZnSO₄ .7H₂O. Ces sels sont solubles dans l'eau.

Les nitrates de plomb fournis par le Laboratoire de chimie, sont très solubles dans l'eau et se présentent essentiellement sous forme de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Les nitrates de cadmium fournis par le Laboratoire de chimie, sont sous forme de cristaux blancs et leur solubilité dans l'eau est de 1500g/L. Ils sont hydratés sous la forme $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Pour le cas du chrome, les bichromates de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ fournis par le Laboratoire de chimie, sont très solubles dans l'eau

IV. 2. Activation de la bentonite par H_2SO_4

Dans un ballon dicol de 500ml, muni d'un réfrigérant, d'un agitateur (barreau magnétique) et d'un thermomètre, on introduit 10g de la bentonite sèche et 250ml de H_2SO_4 (2N). Le mélange est alors chauffé jusqu'à environ 100°C , température que le maintien constante tout le processus d'activation au moyen d'un bain marie. La bentonite activée est par la suite filtrée puis lavée avec de l'eau distillée jusqu'à disparition complète de traces de l'acide et séchée à 105°C , puis broyée et tamisée.

IV. 3. Synthèse du support B-Ppy

Le support B-Ppy a été synthétisé chimiquement par la technique de polymérisation comme indiquée dans les figures IV.2 et IV.3. Pour obtenir une meilleure dispersion une masse connue de bentonite (varie de 0,2 pour 20% à 2g pour 71,4%) a été mise dans un ballon tricol, puis nous avons versé 37,5 ml d'eau distillée comme milieu de synthèse et 0,75 ml de pyrrole prélevé grâce à une pipette de précision. Le mélange a été agité pendant 2 jours pour une meilleure insertion du monomère à l'intérieur des feuillets de bentonite. Au milieu réactionnel obtenu, nous avons ajouté sous agitation à 23°C et pendant 15 minutes 7,4g (0,0275) de chlorure ferrique ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dissous dans 12,5ml d'eau distillée pour la polymérisation du pyrrole, le mélange réactionnel est maintenu sous agitation modérée pendant 2 heures. Le produit obtenu est filtré puis lavé avec l'eau distillée et l'acétone. Il est ensuite séché à 95°C dans une étuve jusqu'à l'obtention d'une poudre fine de couleur noir. Enfin le support synthétisé est stocké dans un dessiccateur, prêt pour l'utilisation.

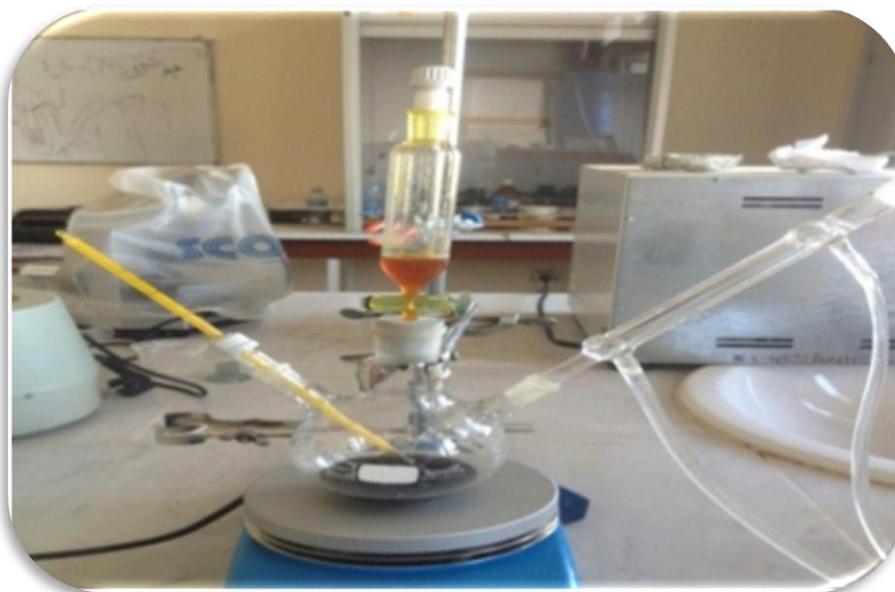


Figure IV.2. Synthèse du composite polypyrrole adsorbé sur la bentonite

Donc la préparation du support Bentonite -Polymère conducteur se fait par une intercalation de polypyrrole synthétisé chimiquement dans les surfaces de bentonite comme montré par la figure suivante.

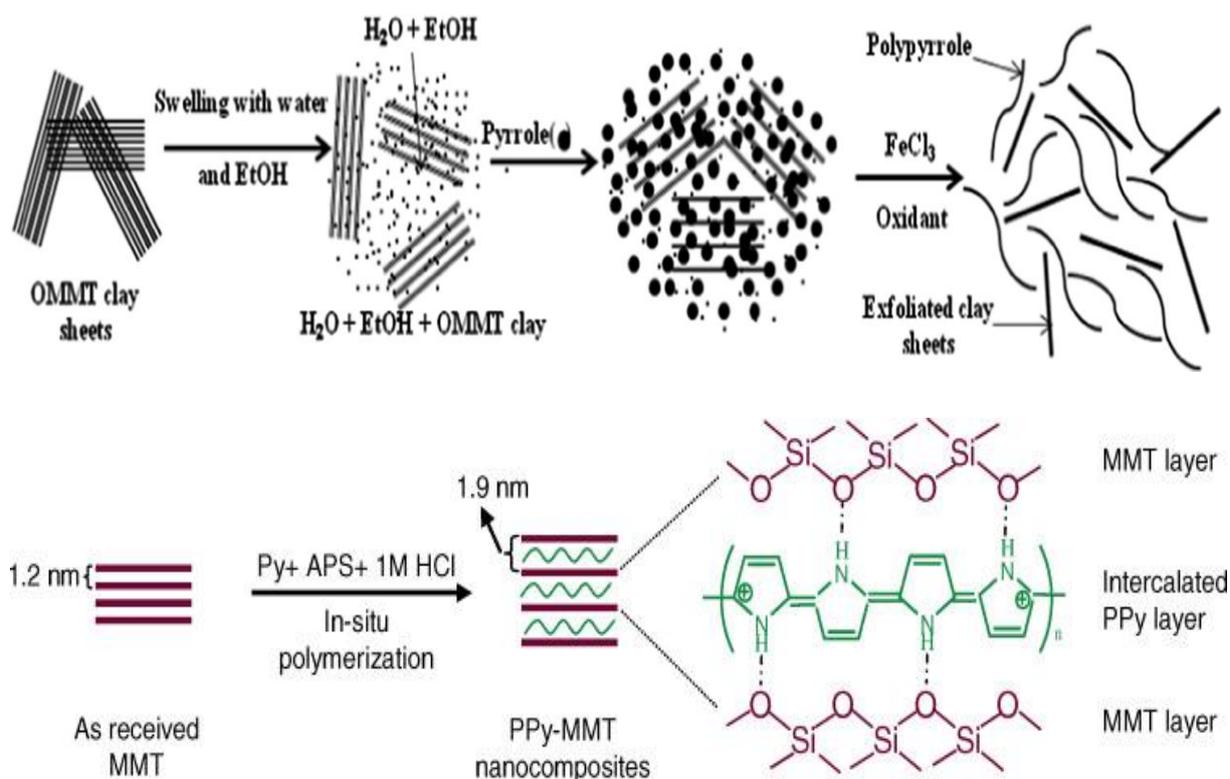


Figure IV.3. Schéma représentatif de formation du composite B-Ppy [1, 2]

IV.4. Elimination des cations métalliques par adsorption sur le support B-Ppy en BATCH

Les essais en batch sont largement utilisées dans la dépollution. Ils étaient initialement conçus pour déterminer certains paramètres physico-chimiques comme le pH et la capacité d'échange cationique, et dont le principe consiste à mettre en contact une phase solide avec une phase liquide dans un réacteur, sous agitation et pendant un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre. En effet, 0,2g de support sont introduits dans un erlen de 50 ml de la solution à étudier. Cette dernière est fermée avec du parafilm, et placée sur une plaque d'agitation à température ambiante. Le temps de contact varie de 5 min à 180 min. La séparation solide/liquide est réalisée par filtration gravitaire. Le filtrat recueilli est placé dans des tubes à essai en verre et dosé par spectroscopie d'absorption atomique SAA. Ces analyses de dosage ont été effectuées sur un spectrophotomètre (SOLAR, Thermo Elemental) au laboratoire UR/MPE (Unité de Recherche Matériaux, Procédés et Environnement) de l'université de Boumerdès.

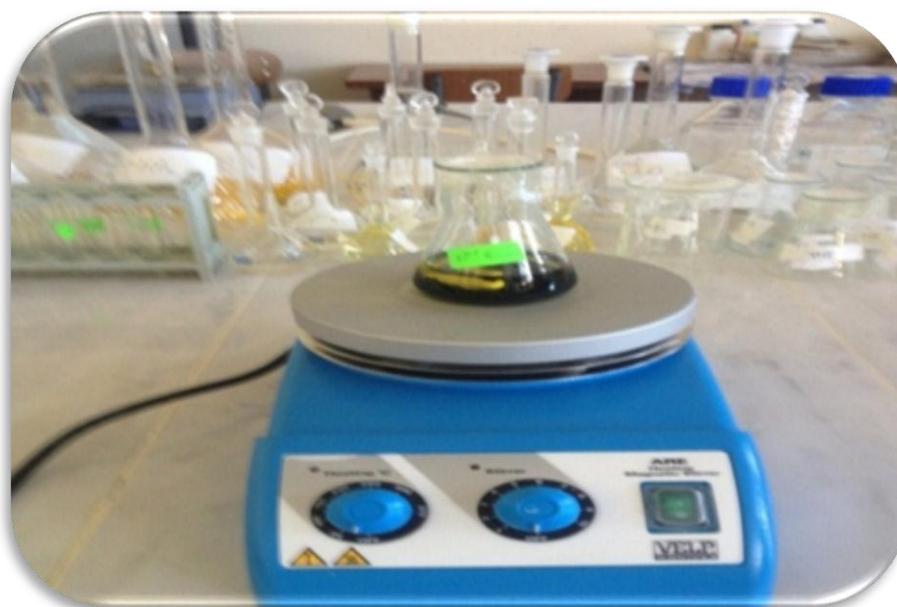


Figure IV.4. Elimination des cations métalliques par adsorption

IV. 4.1. La spectroscopie d'absorption atomique

La spectroscopie d'absorption atomique SAA est une technique d'analyse précise, la plus employée. Elle consiste à créer un plasma contenant des atomes libres d'éléments à doser, à l'état excité et à l'état fondamental, et à balayer ce plasma par un faisceau lumineux de même longueur d'onde que celle émise par les atomes excités. L'intensité du faisceau est

mesurée avant et après passage à travers les atomes à l'état fondamental et la quantité d'énergie absorbée est directement proportionnelle au nombre d'atomes présents.

L'application de SAA à l'analyse quantitative élémentaire nécessite :

- Un flux de photons de longueur d'onde comprise entre deux valeurs λ_1 et λ_2 et centrée sur une valeur λ_0 fonctions de l'élément à analyser (un générateur de photons ou source d'émission) ;
- Un dispositif qui convertit l'élément à l'état d'atomes (un générateur d'atomes ou source d'atomisation) ;
- Un dispositif optique sélecteur de radiation (monochromateur) ;
- Un ensemble électrique de mesure qui permet d'évaluer les grandeurs des flux absorbés (détecteur).

Le principe de fonctionnement de l'appareil est alors le suivant : la source de photons émet une raie étroite du spectre de l'élément à doser. Cette radiation est modulée avant de traverser la vapeur atomique provenant de l'échantillon où elle est partiellement absorbée par les atomes de l'élément étudié. Elle est ensuite isolée par le monochromateur et envoyée sur un détecteur photoélectrique. Le signal émis par ce dernier est transmis à un amplificateur accordé à la fréquence de modulation. Seul le signal dû à la radiation provenant de la source est amplifié. La radiation parasite émise par la flamme n'est pas modifiée et ne donne aucun signal à la sortie de l'amplificateur. C'est la mesure de ce signal amplifié qui permet de connaître la valeur de l'intensité avant et après absorption [3].

IV. 5. Effet de différents paramètres

Divers tests ont été effectués pour permettre d'évaluer la capacité de support en fonction de plusieurs paramètres: le pH, la concentration initiale, le temps de contact, le potentiel électrocinétique, les ions compétitifs et la matière organique. En maintenant tous les paramètres constants sauf un seul, l'influence de ces paramètres sur la quantité éliminée, peut être déterminée.

IV. 5.1. Effet de la concentration initiale

L'étude des équilibres d'adsorption permet d'apprécier les capacités du support à adsorber diverses molécules. L'équilibre thermodynamique est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbât. Cet équilibre est

aussi étroitement lié à la concentration initiale de l'adsorbât. Il est ainsi important de déterminer l'optimum nécessaire pour étudier cette adsorption [4].

Des valeurs de concentrations de 1, 5, 10, 15 et 20 mg/L ont été préparées à partir des solutions mères de 1 g/L.

IV. 5.2. Effet du pH

Le pH de la solution est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant et la structure de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption [5]. Par conséquent, il doit être examiné en détail. Ainsi, les études de l'adsorption des métaux lourds étudiés sur le support B-Ppy sont effectuées pour des valeurs de pH comprises entre 1 et 10. Cette étude a pour but d'examiner l'évolution de l'adsorption du soluté associée aux différentes formes chimiques présentes en fonction du pH. Ce dernier est ajusté, en utilisant des solutions d'acide chlorhydrique (0.1mol.L^{-1}) ou d'hydroxyde de sodium (0.1mol.L^{-1}).

IV. 5.3. Effet du temps de contact

Le temps de contact est l'un des facteurs les plus importants du point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux polluées [6]. L'examen de cet effet consiste à la mise en contact, en batch du polluant à étudier et le support B-Ppy en suivant les variations de la phase liquide. Les résultats sont exprimés sous la forme d'une courbe donnant la quantité du métal adsorbée, Q , par gramme de support en fonction du temps. Cette dernière est directement obtenue à partir des dosages par SAA (spectroscopie d'absorption atomique).

IV.5.4. Effet de la variation du potentiel électrocinétique

Le potentiel zêta (PZ) ou potentiel électrocinétique est la différence du potentiel qui apparaît entre la surface des particules dispersées et la phase dispersante qui les contient. Ce potentiel a une valeur maximale à la surface de la particule et décroît avec la distance à partir de la surface, cette décroissance est affectée par les caractéristiques de la couche diffuse, ainsi que par le nombre et le type des ions dans la solution chargée [7]. Le PZ permet de caractériser la charge électrique de la surface de la particule en fonction de son environnement. Il mesure aussi l'importance de la répulsion ou de l'attraction entre les particules, en donnant une description détaillée du mécanisme de la dispersion permettant ainsi le contrôle de la dispersion électrostatique. Plus ce potentiel sera élevé, plus les forces de répulsion entre les particules seront importantes, ce qui amène en pratique à une dispersion des particules. Au contraire, lorsque le potentiel s'approche de la neutralité, les forces

d'attraction seront prédominantes par rapport aux forces de répulsion. La charge électrique d'une particule dépend du pH, de la force ionique, de la composition de l'électrolyte et de la constante diélectrique de la solution. Lorsque la charge des particules est nulle, les interactions électrostatiques sont nulles et la charge ne doit plus dépendre de la force ionique.

Le point isoélectrique (IEP) ou point de charge nulle ou PZC (Point of Zero Charge), est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique nul appelé pH_{PZC} . Si le pH de la solution est supérieure au pH_{PZC} , la surface est négative, elle devient positive pour les valeurs de pH inférieures au pH_{PZC} .

La mesure du potentiel zêta est un paramètre extrêmement important dans un grand nombre de secteurs, notamment, les céramiques, la pharmacie, la médecine, le traitement des minéraux et le traitement des eaux ainsi que les boissons en générale. A titre d'exemple d'application, le potentiel zêta trouve son utilité dans de nombreux secteurs industriels utilisateurs de grandes quantités d'eau qui se retrouvent généralement contaminées au cours du processus de production et dont un traitement est nécessaire.

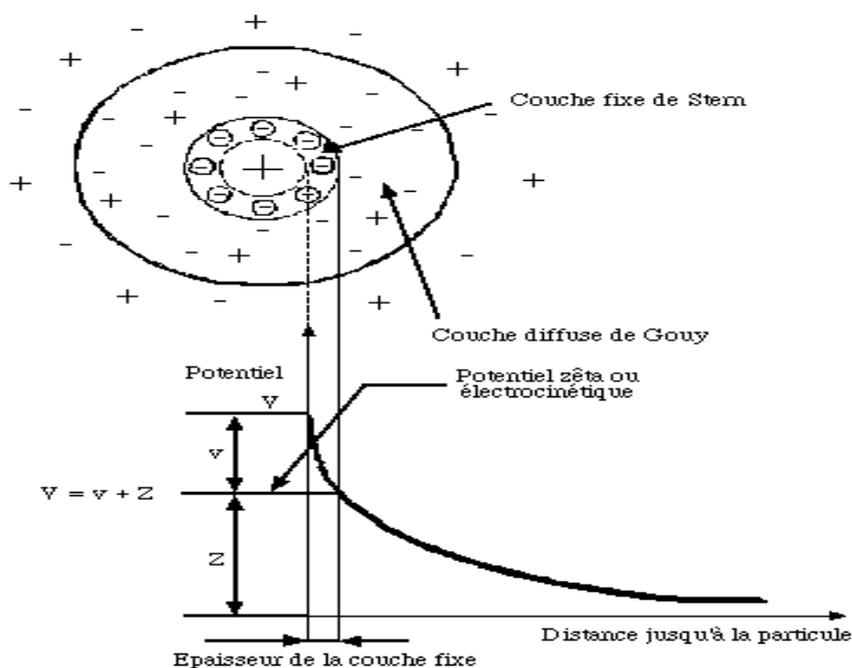


Figure IV.5. Le potentiel électrocinétique zêta. Cas d'une particule chargée positivement

Les mesures du potentiel zêta ont été effectuées au laboratoire UR/MPE (Unité de Recherche Matériaux, Procédés et Environnement) de l'université de Boumerdès. Le zétamètre utilisé est de type Malvern (2000). Il est composé d'une unité de mesure, dans laquelle on injecte l'échantillon, et une cellule où on applique un champ électrique pour déplacer les charges électriques contenues dans l'échantillon. Cette unité est pilotée par un

micro-ordinateur utilisant un logiciel de marque « zétasizer Advanced ». L'appareil effectue l'analyse automatique trois fois et affiche les résultats sous forme de pic.

IV.5.5. Effet des ions compétitifs

Il est connu que les eaux usées contiennent, à des concentrations variables, des ions organiques et inorganiques, principalement des cations et des anions tels que les nitrates, les chlorures, les sulfates, les carbonates et les hydrogénocarbonates, etc [8]. Ainsi dans le but de mieux comprendre l'influence de ces ions sur le processus de rétention des métaux lourds par le support B-Ppy, des expériences ont été effectuées en ajoutant à chaque solution, des sels tels que NaCl (0,1M) et CaCl₂ (0,1M).

IV.5.6. Effet de la matière organique

La présence de la matière organique surtout les acides humiques et les acides fulviques dans les eaux, influencent considérablement l'adsorption des métaux lourds sur le support utilisé comme adsorbant. Les acides humiques et fulviques sont responsables de la coloration de l'eau, possèdent des propriétés d'échangeurs d'ions et des propriétés de complexation. Elles peuvent être un véhicule pour la plupart des substances toxiques (métaux lourds, pesticides...) [9].

Les acides humiques sont présents dans toutes les eaux naturelles, c'est pour cela que nous les avons utilisés comme ligands organiques pour tester, leur influence sur cette adsorption. Les acides humiques utilisés sont fournis par le laboratoire de chimie de l'université de Boumerdès.

IV.6. Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont réalisées afin d'évaluer la capacité d'adsorption de support. L'isotherme d'adsorption est fondamentalement importante pour désigner les types d'adsorption. Les études d'équilibre d'adsorption donnent la capacité d'adsorption à l'équilibre qui est souvent décrite en terme d'équation d'isotherme d'adsorption de Freundlich, ou celle, aussi bien connue, de Langmuir. Ces deux équations sont caractérisées par certaines constantes dont les valeurs expriment les propriétés de surface ainsi que l'affinité du support solide, pour l'espèce à adsorber.

Références

- [1] Katlego Z.S, Madhumita B, Segametsi S, Maurice S.O, Arjun M, Exfoliated polypyrrole-organically modified montmorillonite clay nanocomposite as a potential adsorbent for Cr(VI) removal. *Chem. Eng. J.* 2013, 222, 186-197.
- [2] Mohammad rezaul karim, Jeong hyun yeum, In situ intercalative polymerization of conducting Polypyrrole/Montmorillonite nanocomposites. *J. Polym. Sci. Part B*, 2008, 46, 2279-2285.
- [3] Pinta Mairice, Spectroscopie d'absorption atomique, Vol 2, Ed. Masson, 1971.
- [4] Aarfane A, Salhi A, El Krati M, Tahiri S, Monkade M, Lhadi EK, Bensitel M, Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium. *J. Mater. Environ. Sci.* 2014, 5 (6), 1927-1939.
- [5] Mellah A, Harik D, Haouchine O, Study of the effect of concentration on the adsorption of two drugs (phenobarbital and ibuprofen) on powdered activated carbon F400. *J. Mater. Environ. Sci.* 2014, 5, 2413-2417.
- [6] Ghaedi M, Hossainian H, Montazerzohori M, Shokrollahi A. Shojaipour F, A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. *Desalination.* 2011, 218, 226-233.
- [7] Hunter, Robert J, Zeta potential in colloid science, Principles and applications. Ottewill R.H, Rowell R.L, Academic Press, 2002.
- [8] Cavet R, Le sol - Propriétés et fonction. Tome 1, Ed. France Agricole, 2003.
- [9] Ayele J, Fabre B, Mazet M, Influence de l'origine et de la nature des substances humiques sur l'adsorption de l'atrazine sur charbon actif en poudre. *Rev. Sci. l'eau.* 1993, 6, 381-394.

Chapitre V

Caractérisation de la bentonite, du polypyrrole et du support B-Ppy

Chapitre V : Caractérisation de la bentonite, du polypyrrole et du support

B-Ppy

Les techniques de caractérisation ont pour but de déterminer la composition d'un échantillon et de doser les éléments le constituant. Elles existent depuis longtemps mais ont considérablement progressé depuis le développement de l'informatique et de l'électronique. Aujourd'hui, les méthodes d'analyse sont beaucoup plus accessibles grâce à des logiciels fonctionnels donnant des informations directement exploitables par des personnes non spécialistes. L'analyse n'est plus uniquement le fait des laboratoires de recherche et de développement mais à l'heure actuelle, elle est largement utilisée dans l'industrie des procédés. En entreprise, l'analyse permet de contrôler l'efficacité des procédés du début à la fin du processus de fabrication.

La plupart des méthodes de caractérisation sont basées sur un même principe qui consiste d'une part, à envoyer une sonde sur un échantillon afin de créer une interaction sonde-échantillon et d'autre part, à analyser la réponse obtenue. Donc la sonde joue le rôle d'une excitation qui peut être un faisceau de particules énergétiques, un rayonnement électromagnétique, un champ électrique ou magnétique, un palpeur mécanique, etc.

Plusieurs méthodes physico-chimiques d'analyse ont été utilisées sur des échantillons de bentonite activée, de Ppy et du support B-Ppy afin de caractériser au mieux ces matériaux, nous citerons en particulier :

- 1- Spectrométrie de fluorescence X (XRF)
- 2- Diffraction des rayons X (DRX)
- 3- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRFT).
- 4- Microscopie électronique à balayage (MEB)
- 5- Analyse thermogravimétrique (ATG)
- 6- Analyse thermique différentielle (DSC)
- 7- Spectroscopie ultraviolet visible (UV- visible)

Les caractérisations effectuées relèvent d'avantage de propriétés physico-chimiques de ces matériaux, les principales propriétés recherchées étaient : la composition, la température de dégradation, la température de transition vitreuse, la température de fusion, la structure, la cristallinité, et la morphologie des matériaux synthétisés. Ainsi, la composition chimique a été

déterminée par spectrométrie de fluorescence X (XRF), la morphologie a été déterminée par microscopie électronique à balayage (MEB), la température de dégradation a été déterminée en utilisant l'analyse thermogravimétrique (TGA). La transition vitreuse ainsi que les températures de fusion ont été déterminées par la méthode de calorimétrie différentielle à balayage (DSC). La cristallinité et la forme cristalline ont été mesurées en utilisant la diffraction des rayons X. La structure chimique de matériaux a été déterminée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Finalement les propriétés optiques ont été déterminées par la spectroscopie UV- visible.

V.1. Les méthodes de caractérisation

V.1. 1. Spectrométrie de fluorescence X (XRF)

La spectrométrie de fluorescence X (XRF) est une technique d'analyse non destructive permettant de déterminer la composition d'un échantillon. Cette analyse est basée sur le phénomène de fluorescence X. Lorsqu'un matériau est irradié par des rayons X, une partie des rayons va conduire à l'ionisation des atomes constituant le matériau en arrachant un électron d'une orbitale atomique interne, de basse énergie (de la couche K, par exemple). L'atome est alors dans un état excité instable. La désexcitation de l'atome se fait par la transition électronique d'un électron d'une orbitale atomique, de plus haute énergie (de la couche L ou M, par exemple), vers la lacune électronique créée lors de l'excitation de l'atome. Cette désexcitation s'accompagne de l'émission d'un photon X, dont l'énergie est caractéristique de l'atome émetteur. L'intensité du signal émis par un élément dans un échantillon étant proportionnelle à sa teneur dans la partie de l'échantillon irradiée par les rayons X, un étalonnage de l'appareil permet alors d'effectuer des analyses qualitatives et quantitatives de compositions.

Les analyses de XRF ont été effectuées à la Division Laboratoire du groupe SONATRACH à Boumerdès sur un spectromètre de fluorescence X à dispersion en énergie (Fischerscope X-Ray XDV-SDD). Chaque mesure est effectuée avec un faisceau de rayons X irradiant une zone de 3 mm de diamètre, pendant une durée de 60 secondes, et permet de mesurer la composition et l'épaisseur des échantillons. Le nombre de mesures varie selon la taille de l'échantillon.

V.1. 2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour

une température ou un profil de température donné. Cette mesure permet de caractériser la composition du matériau.

Les analyses ATG ont été effectuées au laboratoire de chimie de l'université Laval au Canada à l'aide de l'appareil TGA/SDTA851e/SF/1 100°C de la compagnie Mettler Toledo. L'appareil utilisé est équipé d'une balance MTI qui permet d'analyser des échantillons dont la masse ne dépasse pas 1g en poids et avec une précision du microgramme. Des échantillons d'environ 1 mg étaient introduits dans le creuset en alumine (oxyde d'aluminium). L'appareil est limité à une température maximale de 1100°C et est utilisé en parallèle avec le programme STARe qui permet d'exploiter l'appareil et de fixer les limites de températures de la méthode d'analyse. Le programme permet aussi la visualisation en direct des données obtenues et leur traitement. L'appareil prend un certain temps à se stabiliser après le démarrage. On doit augmenter le débit d'azote qui est de 20mL par minute en arrêt à un débit de 40mL par minute lorsque l'appareil est en fonction pour bien le purger. Un des avantages de cet appareil est qu'il ne nécessite pas de l'étalonner régulièrement. Dans le cas où cette opération devrait se faire, des standards d'indium et d'aluminium seront utilisés pour étalonner l'appareil. Même s'il est possible de chauffer le four à près de 1100°C, comme le creuset en «alumine» est utilisé pour les différentes mesures, il ne devait pas être chauffé au-delà de 800°C. Le creuset a une capacité d'environ 1mg dépendamment des caractéristiques physico-chimiques du composé, ce qui est bien en-dessous des capacités maximales de l'appareil.

V.1.3. Analyse thermique différentielle (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (differential scanning calorimetry ou DSC) est une technique d'analyse thermique, Elle mesure les échanges énergétiques nécessaires à assurer le maintien d'une montée ou d'une descente en température programmée à vitesse constante. Par ce moyen, il est possible d'observer un certain nombre de transformations physiques comme la fusion, la cristallisation, et la transition vitreuse. Ces transformations sont caractérisées respectivement par leurs températures et leurs énergies (enthalpies ou capacités calorifiques).

Les analyses DSC ont été réalisées au laboratoire de chimie de l'université Laval au Canada. L'appareil utilisé pour effectuer ces analyses est le DSC823e de la compagnie Mettler Toledo. Il est utilisé avec le logiciel STARe. L'appareil nécessite une alimentation en azote, liquide contrôlée par le logiciel. L'azote liquide est contenu à l'intérieur d'un Dewar de 50L. De plus, l'appareil nécessite une purge avec de l'azote très sec dit «PP» ou pré-purifié. Un

débit de 80mL/min est nécessaire pour la purge alors qu'il en nécessite 200mL/min pour le séchage. Les échantillons sont déposés sur une céramique contenant 56 thermocouples, en présence d'une capsule de référence vide. Les capsules utilisées sont en aluminium et ont une capacité de 40 uL. Étant donné que nous utilisons des capsules en aluminium pour cet appareil, nous ne pouvons pas chauffer les échantillons au-delà de 600°C pour éviter de faire fondre l'aluminium. De plus, afin d'éviter le dépôt de produits de décomposition sur l'électronique de l'appareil, les mesures de TGA serviront à limiter les températures des mesures effectuées, un maximum de 10% de dégradation étant normalement acceptable. Dans le présent travail, les valeurs des températures de fusion sont prises comme étant les valeurs maximales de l'endotherme de fusion, et les transitions vitreuses sont établies comme étant la valeur moyenne de la transition.

V.1.4. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) a pour origine un phénomène de diffusion cohérente des photons incidents par un très grand nombre d'atomes. Ces atomes étant arrangés de façon périodique en un réseau, les rayons X diffusés de façon cohérente par rapport aux faisceaux incidents (les faisceaux diffractés) ont des relations de phase entre eux, relations qui peuvent être destructives ou constructives suivant les directions. Les directions constructives correspondant aux faisceaux diffractés, et leurs positions sont définies par la loi de Bragg :

$$2d \sin\theta = n\lambda.$$

Où d est la distance entre deux plans d'atomes, θ l'angle de diffraction, n , l'ordre de diffraction (normalement égal à un) et λ la longueur d'onde de l'onde incidente.

La diffraction des rayons X a été effectuée au laboratoire de chimie de l'université Laval au Canada sur un appareil de la compagnie Bruker. Le générateur Kristalloflex 760 est équipé d'un tube émettant une longueur d'onde de type $K\alpha$ provenant du cuivre avec une longueur d'onde de 1,5418 Ångstrom, filtrée par du nickel. Les mesures ont été effectuées à grand angle (mode WAXS, «Wide angle X-ray scattering»). Un détecteur bi-dimensionnel Hi-Star de la compagnie Bruker a été utilisé, et le logiciel GADDS a servi à l'acquisition des données. Aucun traitement n'a été effectué sur les échantillons pour les rendre plus cristallins, ils ont été utilisés tel que synthétisés. Les échantillons étaient introduits dans un capillaire de verre spécial de 0,5 mm de diamètre (Charles Supper Co, Natick, MASS). Les clichés obtenus ont ensuite été analysés en utilisant le logiciel GRAMS/AI 8.0 (ThermoGalactic,

ThermoElectron, Madison, WI). Le cliché de diffraction d'un capillaire vide a été soustrait du cliché obtenu dans tous les cas.

V.1.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRFT)

La spectroscopie infrarouge permet de détecter la vibration du moment dipolaire d'une liaison chimique, c'est une méthode d'analyse quantitative qui permet l'identification des groupements présents dans une molécule organique par la bande de vibration ou de rotation des liaisons. Cette technique est rapide et non destructive pour l'échantillon.

Les analyses ont été effectuées au laboratoire de chimie de l'université Laval au Canada. Les spectres ont été récoltés avec un spectromètre infrarouge Magna-850 (Thermo Nicolet, Madison, WI) à transformée de Fourier muni d'un détecteur MCT (mercure de tellure cadmium) refroidit à l'azote liquide ainsi qu'une lame séparatrice en bromure de potassium. Les expériences en transmission ont été réalisées avec des pastilles KBr. Nous avons utilisé aussi un accessoire ATR diamant « le Golden-GateTM » (Specac Ltd., London, U.K.). Le logiciel qui contrôle le spectromètre est OMNIC (ThermoElectron, Madison, WI). Paramètres d'acquisition des spectres : Les spectres étaient enregistrés à une résolution de 4 cm⁻¹ et comptent l'accumulation de 128 interférogrammes. Une apodisation Happ-Ganzel ainsi qu'un 'zero-filling' de facteur 2 ont été appliqués sur chacun des spectres. Le logiciel utilisé pour le traitement des spectres est le même que celui utilisé pour le traitement des clichés de diffraction des rayons X : GRAMS/AI 8.0 (ThermoGalactic, ThermoElectron, Madison, WI).

V.1.6. Spectroscopie ultraviolet-visible UV- visible

La spectroscopie UV- visible est une méthode utilisée pour l'étude quantitative des solutions ou films très minces de métaux de transition et des composés organiques fortement conjugués. Son principe repose sur la transition d'un électron d'un état fondamentale vers un état excité par excitation grâce à une interaction avec une onde électromagnétique. Le passage d'un état électronique à un autre état électronique d'énergie plus élevée nécessite l'absorption d'énergie sous forme de photons.

Les analyses UV- vis ont été effectuées au laboratoire de chimie de l'université Laval au Canada. Les spectres d'absorption UV-vis ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Varian Cary 500 Scan UV-vis-NIR. Une cuvette de verre ayant un parcours optique de 1 cm est utilisée. Les spectres d'excitation et d'émission de fluorescence sont enregistrés grâce à un spectrofluorimètre Varian Cary Eclipse avec une lampe au xénon

de 450W comme source d'excitation. Des cellules de quartz ayant un parcours optique de 1 cm sont utilisées et la longueur d'onde d'excitation est de 343 nm.

V.1.7. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste sur l'émission d'un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet des électrons et des photons. Ainsi, un faisceau d'électrons primaire frappe la surface de l'échantillon et les photons réémis sont remplacés par tout un spectre de particules ou par rayonnements : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons des rayons X. Ces particules ou rayonnements apportent différents types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon. La qualité des images obtenues en microscopie électronique à balayage dépend grandement de la qualité de l'échantillon analysé. Ainsi, Les photographies obtenues en microscopie électronique à balayage PHILIPS ESEM XL 30 équipé d'un analyseur EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) avec des grossissements différents, ont été réalisées au laboratoire de physique à l'université de Tizi-Ouzou.

Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique, dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompe à vide.

V.1.8. Mesure de la surface spécifique par la méthode de BET

Cette méthode est basée sur une théorie d'adsorption isotherme en multicouches de gaz qui a été développée par Braunauer, Emmett et Teller en 1838. Elle consiste à déterminer le volume d'azote liquide nécessaire pour former une monocouche de molécule de ce gaz à la surface de l'échantillon dans le but de déterminer la surface spécifique. Les mesures de cette dernière sont réalisées sur un appareil de type micrométrique. Le gaz d'absorption utilisé est l'azote et les mesures sont effectuées à 77°K, température à laquelle l'azote est liquide, avant chaque mesure les échantillons sont dégazés afin de désorber les molécules à la surface du support.

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise. Le principe physique pour la détermination de l'air massique est basé sur l'adsorption de gaz à basse température. Le phénomène d'adsorption est réalisé grâce à des forces dites faibles ou secondaires (forces de Van der Waals) à la surface du solide ; ces forces agissent vers l'extérieure, notamment sur des molécules de gaz qui entourent l'échantillon à analyser, elles se manifestent toujours à des températures basses quelle que soit la nature chimique des corps en présence.

Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement, il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbée en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche c'est-à-dire la surface spécifique de la poudre ou du solide. L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide dite équation BET est la suivante :

$$P / [V (p_0 - p)] = [1 / (V_M C)] + [(C-1) / (V_M C)] * p/p_0 \quad (VI.1)$$

P : pression d'équilibre (kPa)

P₀ : pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'essai (kPa)

V : volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression p (L)

V_M : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface de solide d'une monocouche moléculaire d'adsorbat (L)

C : constante caractéristique du système gaz-solide étudié (sans dimension)

L'équation BET permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche V_M, une fois ce volume connu, la surface spécifique de l'échantillon est obtenue par l'équation :

$$S_{BET} = (V_M m N_a \sigma / 22414) \quad (VI.2)$$

S_{BET} : surface totale de l'échantillon (m²/g)

m : masse d'échantillon (g)

N_a : Nombre d'Avogadro (6,0224 10²³ mol⁻¹)

σ : surface occupée par une molécule d'adsorbat (m²)

V_M : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une monocouche moléculaire d'adsorbat (L)

22414 : volume occupé par une mole de gaz (L mol⁻¹)

Les échantillons sont classiquement placés dans une cellule de mesure plongeant dans l'azote liquide. Nous déterminons à l'aide de l'hélium, le volume mort, à savoir celui du port échantillon non occupé par l'échantillon lui-même. L'adsorbat utilisé est l'azote, à la température d'ébullition de celui-ci sous pression atmosphérique. Cette méthode emploie des mesures volumétriques pour déterminer les quantités de gaz adsorbées en fonction de la pression d'équilibre. Concrètement l'isotherme est déterminée par l'introduction séquentielle de quantités connues de gaz d'adsorption dans le porte échantillon. A chaque étape, l'adsorption du gaz par l'échantillon se produit et la pression dans le volume isolé chute jusqu'à ce que l'adsorbat et le gaz restant soient en équilibre.

L'application de la loi de Boyle Mariotte permet de déterminer la quantité d'azote adsorbée pour chaque pression d'équilibre, par différence entre la quantité de gaz introduite initialement et celle restante effectivement gazeuse. Ces mesures successives de quantités adsorbées et de pressions d'équilibre permettent de construire l'isotherme d'adsorption ainsi l'équation de BET correspondante et la valeur de la surface spécifique de l'échantillon.

Les analyses de la mesure de surface spécifique de bentonite activée et de support B-Ppy ont été réalisées, au laboratoire de traitement des eaux de la Division Laboratoire du groupe Sonatrach.

V.2. Les résultats d'analyse

V.2.1. Résultats d'analyse par fluorescence x

La composition chimique est déterminée par fluorescence x. Cette méthode de dosage consiste à prélever une quantité précise de l'échantillon à analyser puis de le mettre à l'étuve à 110°C. Celle-ci est chauffée à 1000°C pour transformer les constituants de l'échantillon en oxydes dont les teneurs sont évaluées en pourcentages massiques.

L'analyse a été réalisée sur plusieurs échantillons et les résultats sont montrés dans le tableau suivant.

Tableau V.1. Composition chimique de la bentonite et du support B-Ppy

% éléments chimiques											
Désignation	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	Cr ₂ O ₃
Bentonite	56,32	16,10	1,59	0,39	2,52	0,055	0,67	0,66	0,013	0,072	0,018
B-Ppy	25,70	5,78	1,12	<0,01	0,43	0,021	<0,01	0,17	<0,001	0,015	0,001

% éléments chimiques (Suite)											
Désignation	SO ₃	ZrO ₂	SrO	Rb ₂ O	PbO	ZnO	CuO	NiO	BaO	PAF	Total
Bentonite	0,09	0,0306	0,0111	0,0234	0,0051	0,0107	0,0357	0,0064	0,3623	20,04	99,03
B-Ppy	0,02	<0,001	0,0017	<0,001	0,0034	0,0029	0,0486	0,0131	0,0304	65,71	99,06

N.B.

- Le résultat de l'échantillon bentonite est quantitatif.
- Le résultat de l'échantillon B-Ppy est semi quantitatif.
- L'échantillon B-Ppy contient une concentration très importante en Chlore qui est incluse dans la perte au feu (PAF).

V.2.2. Résultats d'analyse par DRX

La figure V.1 représente le diagramme de diffraction des rayons X de bentonite, de Ppy et de support B-Ppy.

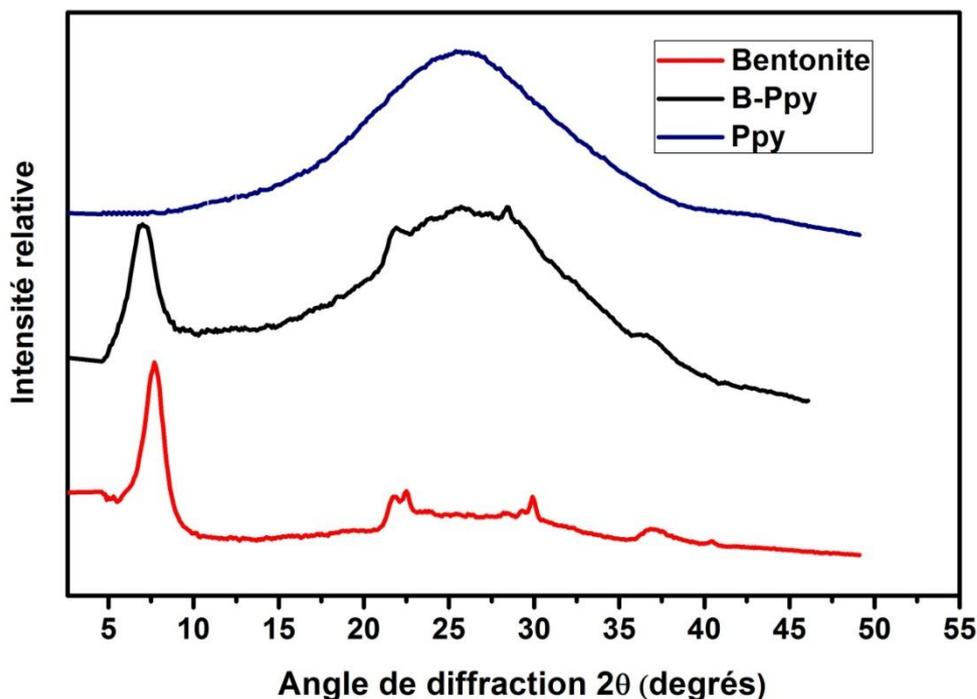


Figure V.1. DRX de la bentonite, du Ppy et du support B-Ppy

L'analyse de nos résultats et ceux de la littérature [1, 2, 3, 4] nous a permis d'établir le tableau de données suivant :

Tableau V.2. Distances intercalaires de la bentonite et du support B-Ppy

Bentonite		Support B-Ppy		Phase et indices de Miller de la réflexion
2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	
7,6	13,4	7,4	15,5	Montmorillonite (001)
22,10	4,02	22,10	4,02	Quartz (402)
29,97	2,99	28,3	3,19	Montmorillonite (005)
36,55	2,45	36,55	2,45	Quartz (117)
40,34	2,23	40,34	2,23	Quartz (111)

Le diagramme de diffraction des rayons X de Ppy pure présente une large diffraction amorphe à environ $2\theta = 15^\circ$ - 35° . Ce pic large, centré autour de 26° , Correspond à la diffusion de chaînes de polypyrrole nu à la distance réticulaire [5, 6, 7].

Le diagramme de DRX de la bentonite a montré des pics cristallins à $7,6^\circ$, $22,10^\circ$, $29,97^\circ$, $36,55^\circ$, et $40,34^\circ$ qui correspondent respectivement à la Montmorillonite (001), Quartz (402), Montmorillonite (005), Quartz (111), et Quartz (200), ces pics sont vu dans le composite mais on observe que les pics cristallins de la montmorillonite à $2\theta = 6,92^\circ$ et $2\theta = 29,97^\circ$ se déplacent vers des angles plus faibles pour le support B-Ppy [8], ce qui correspond à une distance entre les plans d'atomes qui augmente, en raison de l'intercalation de Ppy entre les couches de la bentonite (Montmorillonite). Le succès de l'intercalation est principalement vérifié par la mesure de la distance réticulaire des plans (001) et (005) de la structure de la Montmorillonite, qui a été calculée à l'aide de la loi du Bragg. La distance réticulaire passe de $13,4 \text{ \AA}$ ($2\theta = 7,6^\circ$) et de $2,99 \text{ \AA}$ ($29,97$) dans la bentonite à $15,5 \text{ \AA}$ ($2\theta = 7,4^\circ$) et $3,19 \text{ \AA}$ ($2\theta = 28,3^\circ$) dans le support B-Ppy respectivement. Cette augmentation est due à l'intercalation des couches de la bentonite par le polypyrrole [1].

V.2.3. Résultats d'analyse par infrarouge (IRTF)

La figure V.2 présente les spectres infrarouge de la bentonite, du Ppy et du support B-Ppy.

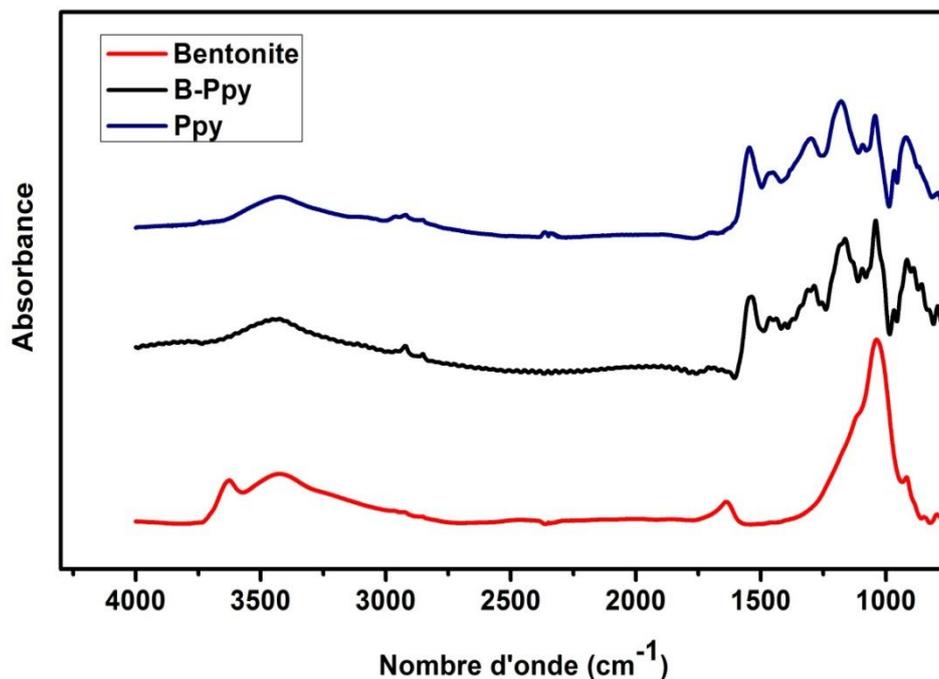


Figure V.2. IRTF de la bentonite, du Ppy et du support B-Ppy

L'examen de nos résultats et ceux de la littérature [1, 9, 10, 11] fait apparaître des bandes d'absorption présentées dans le tableau suivant :

Tableau V.3. Attributions des bandes IR de la bentonite, du Ppy et du support B-Ppy

Échantillon	ν (cm ⁻¹)	Attribution	Mode de vibration
Bentonite	3626	ν O-H	vibrations d'élongation
	3440	δ H-O-H	vibrations de déformation
	1634	ν H-O-H	vibrations d'élongation
	1041	ν Si-O-Si	vibrations d'élongation
	914.2	δ Al-Al-OH	vibrations de

			déformation
	848.6	δ Al-Mg-OH	vibrations de déformation
Ppy	3434	ν N-H	vibrations d'élongation
	1554	ν C=C aromatique	vibrations d'élongation
	1468	ν C-N	vibrations d'élongation
	1294	ν C-H aromatique	vibrations d'élongation
	860, 770	δ C-H aromatique di-substitué	vibrations de déformation
B-Ppy	3434	ν N-H	vibrations de d'élongation
	1554	ν C=C aromatique	vibrations d'élongation
	1468	ν C-N	vibrations d'élongation
	1041	ν Si-O-Si	vibrations d'élongation
	1294	δ C-H aromatique	vibrations de déformation
	860, 770	δ C-H aromatique di-substitué	vibrations de déformation

Le spectre de la bentonite montre des bandes d'absorption situées entre 3200–3800 cm^{-1} , 1600- 1700 cm^{-1} , et entre 300- 1200 cm^{-1} . Les bandes à 1634 cm^{-1} et 3626 sont attribuées aux vibrations d'élongation du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée, la bande située à 3440 caractérise les vibrations de déformation des molécules H_2O . La bande forte à 1041 cm^{-1} et les bandes à 914,2 et 848,6 cm^{-1} correspondent à ν Si-O-Si, δ Al-Al-OH, et δ Al-Mg-OH respectivement, bandes caractéristiques de la bentonite [1, 12].

Pour le spectre de Ppy, les bandes d'absorption à 1554, 1468, 1294, et 1189 cm^{-1} sont attribuées à la chaîne du Ppy [13, 14]. La bande à 1554 cm^{-1} est affectée à l'anneau de pyrrole, à savoir, la combinaison C = C et C-C vibrations d'élongation. Le pic à 1468 cm^{-1} est associé

à la vibration d'élongation C-N. Le pic à 1294 cm^{-1} est attribué aux vibrations de déformation de C-H [15]. Une large bande forte à environ 3434 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation N-H du Ppy [1].

Le spectre de support B-Ppy montre des pics d'absorption caractéristiques associés à des chaînes de polypyrrole et de bentonite ce qui confirme l'intercalation de Ppy dans les couches intermédiaires de la bentonite [13, 15].

V.2.4. Résultats d'analyse par ATG

Les analyses thermogravimétriques des échantillons ont été effectuées en utilisant un analyseur thermogravimétrique TGA/SDTA851e/SF/1 100° . La vitesse de chauffage utilisée est de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, l'intervalle de température entre 50 et 850°C sous une atmosphère d'azote + air (avec un débit de $20\text{ mL}/\text{min}$).

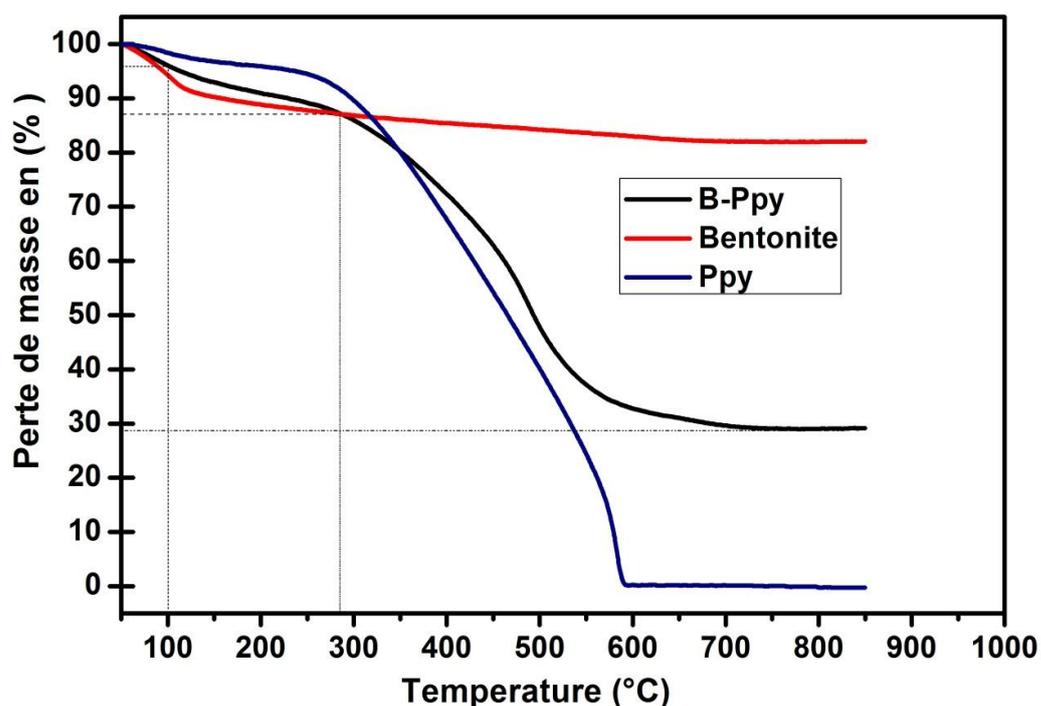


Figure V.3. ATG de la bentonite, du Ppy et du support B-Ppy

La quantité de polypyrrole intercalée dans la bentonite peut être déduite à partir des courbes ATG. Le tableau V.4 montre une comparaison entre la perte de masse de la bentonite activée, du polypyrrole et du support bentonite-polypyrrole en fonction de la température, ainsi que le pourcentage de polypyrrole intercalé dans la bentonite.

Tableau V.4. Perte de masse dans différents intervalles de température

Échantillon	Perte de masse (%)				(%) de polymère intercalé
	T < 100°C	T : 100-300°C	T:300-700°C	T : 700-850°C	
Bentonite	6	7	5	0	–
Ppy	0,9	8,1	91	0	–
B-Ppy	4	9	58	0	58%

Pour la courbe de la bentonite, on remarque une perte de poids de 6% dans le domaine de température < 100°C, une perte de 7% entre 100–300°C et une perte de 5% entre 300 et 700°C. La première est due à l'évaporation de l'eau d'adsorption des couches intercalaires de la bentonite. La deuxième et la troisième sont dues au départ de l'eau de constitution de la structure de la bentonite (OH des couches octaédriques) [1, 13].

Pour le Ppy pure, une perte de poids due à l'élimination d'eau est observée entre 100–300°C, suivie d'une autre plus importante entre 300–700°C (91%) due à la dégradation thermique du polypyrrole [9, 16].

Pour le support bentonite-polypyrrole, une dégradation de courbe similaire à celle du Ppy est observée entre 300 et 700°C. Cette perte est due à la décomposition des molécules du polypyrrole intercalé entre les couches de la bentonite, puis on observe une stabilité thermique 700 et 850°C ce qui confirme la présence de la bentonite dans le support. L'augmentation de la stabilité thermique de support peut résulter de l'effet de la structure de la bentonite et les interactions entre bentonite-Ppy (interactions interfaciales entre la chaîne de polymère chargée positivement et la surface d'argile chargée négativement). En conséquence, les plaquettes de la bentonite ont un effet de blindage et ralentissent le taux de décomposition de support [17, 18].

VI.2.5. Résultats d'analyse par DSC

La figure V.4 montre les thermogrammes DSC de la bentonite, du Ppy, et du support B-Ppy dans la plage de température de 30 à 350°C.

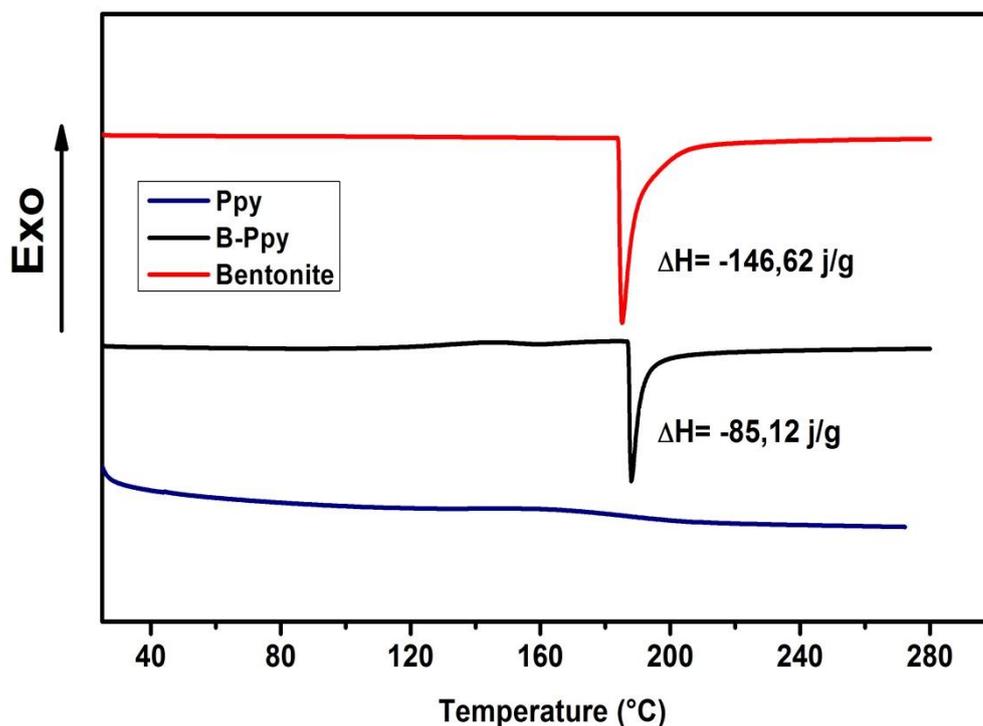


Figure V.4. DSC de la bentonite, du Ppy et du support B-Ppy

D'après la littérature [17, 19, 20, 21] et les résultats obtenus dans la figure V.4, la comparaison des températures de fusion des trois échantillons permet de tirer les conclusions suivantes:

La courbe de Ppy montre un petit pic endothermique à 190°C qui n'est pas observable dans le deuxième cycle de chauffage, ce pic est attribué à la perte d'humidité à la température de dégradation du Ppy. Une variation dans ce pic endothermique pour le composite peut être due à de petites différences dans la quantité de la teneur en humidité et / ou des molécules de solvant d'origine [22].

La courbe DSC de la bentonite présente un pic cristallin fortement endothermique à une température de fusion de 186°C, ce pic est assigné au SiO₂ de la montmorillonite [23].

La courbe DSC de support B-Ppy présente un pic endothermique similaire au pic de fusion observé sur la courbe DSC de la bentonite à 189°C, mais on constate une variation de la température de fusion entre les deux pics, ceci pourrait être dû à des interactions plus fortes entre la bentonite et le Ppy. La variation de la température de fusion est un comportement connu dans les nanocomposites polymère / argile et a été rapportée pour plusieurs types de

polymère / argile nanocomposites [9]. La raison est toujours attribuée aux interactions entre les couches de polymère-argile.

A partir des résultats obtenus dans la courbe de DSC, on peut aussi calculer le pourcentage du polypyrrole intercalé dans la bentonite.

146,62 \longrightarrow 100% de bentonite

85,12 \longrightarrow X%

$$X\% = 85,12 \times 100 / 146,62 = 58,05\%$$

Le pourcentage du polypyrrole intercalé est égale à 58,05%, ces résultats sont similaires à ceux obtenus par TGA.

VI.2.6. Résultats d'analyse par spectroscopie UV-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible a permis d'observer les propriétés optiques des solutions des poudres de bentonite, de Ppy, et de support B-Ppy dans le DMF (N,N-déméthyleformamide) [1], et les résultats sont montrés dans la figure V.5.

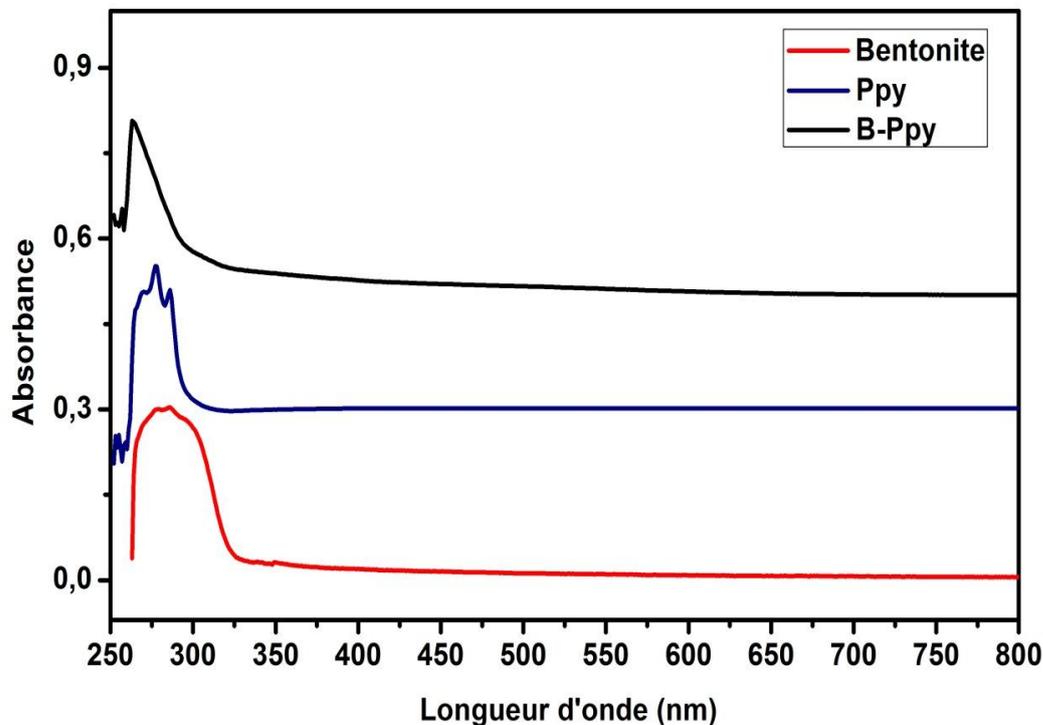


Figure V.5. Spectroscopie UV-visible de la bentonite, du Ppy et du support B-Ppy

La bentonite activée montre la présence d'une bande large centrée à environ 282 nm qui est assignée au (O^{2-} , OH^- ou $OH_2 \longrightarrow Fe^{3+}$) une bande de transfert de charge du fer présent dans la couche octaédrique de la bentonite [24].

Pour le polypyrrole pure, une bande électronique se trouve à environ 279 nm, cette bande provient de la transition $\pi-\pi^*$ de ses segments conjugués [25, 26].

Pour le support B-Ppy, la bande électronique se déplace vers une longueur d'onde plus basse que celle du polypyrrole ($\lambda = 265$ nm), ceci est dû aux interactions entre la bentonite et le Ppy [1].

V.2.7. Résultats d'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'observation des échantillons par microscopie électronique nous permet de visualiser d'éventuelles modifications de la morphologie des échantillons. Les figures V.6, V.7, V.8 et V.9 présentent les images MEB avec des agrandissements différents de la bentonite activée, du polypyrrole, et du support B-Ppy avant et après adsorption des cations métalliques (Cr^{+6} , Pb^{+2} et Cd^{+2}).

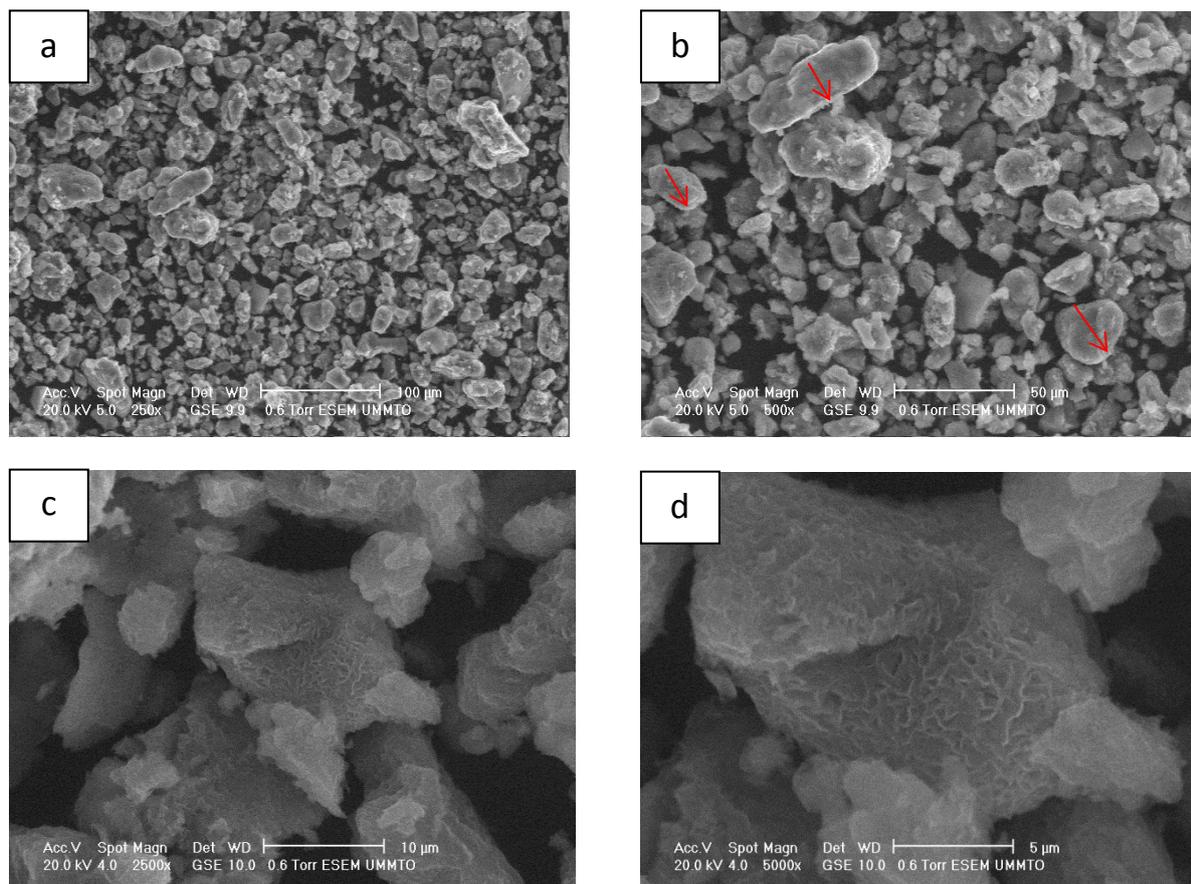


Figure V.6. Images MEB de la bentonite activée

La figure V.6 représente les photos MEB de bentonite présent respectivement à 100, 50, 10 et 5 μ m.

Les photos (a) et (b) de la figure V.6 présentent une large distribution des tailles des grains à faible diamètre (inférieure à 50 μ m approximativement), ce qui reflète une granulométrie très fine de la bentonite, on remarque aussi, la disposition sous forme de feuillets dans les particules de bentonite, ainsi qu'une présence importante de macropores, observée dans les images obtenues avec des agrandissements de 2500 et 5000 (images c et d)..

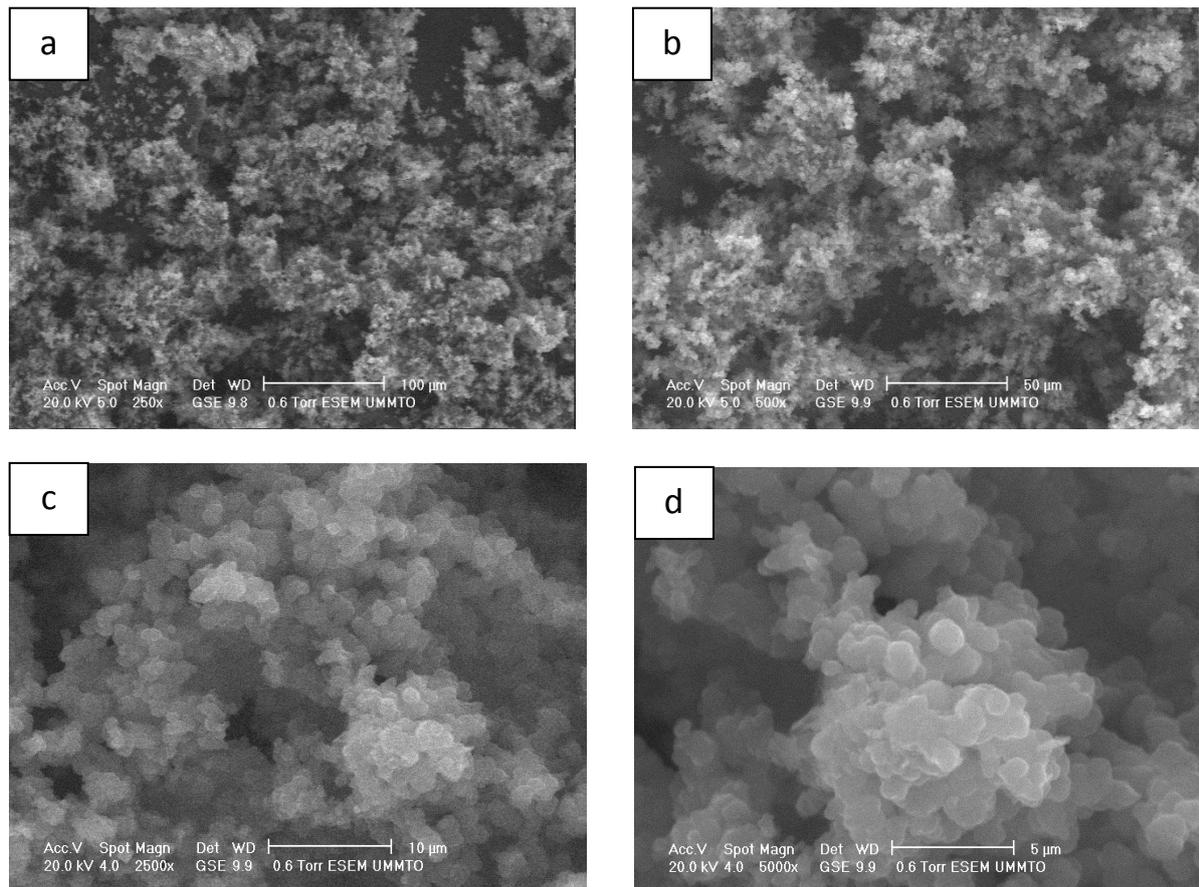


Figure V.7. Images MEB du polypyrrole

Les micrographies de polypyrrole révèlent la présence de particules globulaires sous forme d'agglomérats de couleur blanchâtre, répartis d'une manière non uniforme, dans l'image d avec un agrandissement de 5000, les particules sont plus denses.

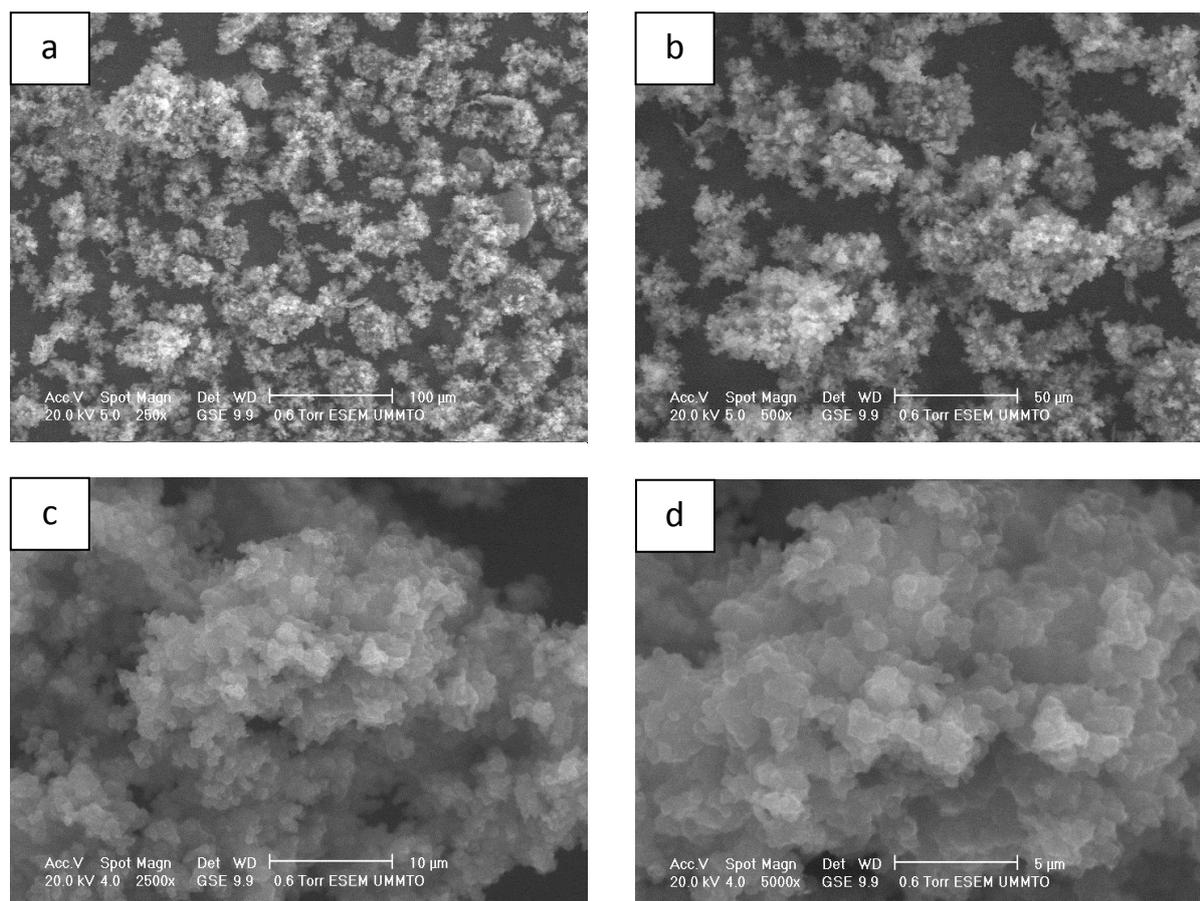


Figure V.8. Images MEB du support B-Ppy

Les micrographes de support B-Ppy représentés sur la figure V.8 présentent un changement significatif de morphologie, où on observe une structure plus ordonnée et plus dense, et des agrégats de petites tailles avec une forte densité de granules par unité de surface comparée au schéma V.7 du polypyrrole ou les agrégats sont de plus grandes tailles avec moins de densité par unité de surface. Cela montre que l'augmentation en taux de charge dans le support augmente la compacité des échantillons qui deviennent plus denses.

On remarque aussi que les particules d'argile ne sont pas observées à la surface du support. Cela indique que, lors de la polymérisation, les particules de bentonite sont revêtues par le polymère, qui peut être facilité par une interaction attractive entre la surface de bentonite et le Ppy. Ce dernier est peut-être lié à la surface par une liaison hydrogène entre les groupes amine des chaînes de Ppy et l'oxygène de la surface de bentonite. Ce motif morphologique a également été observé par d'autres chercheurs [17, 27].

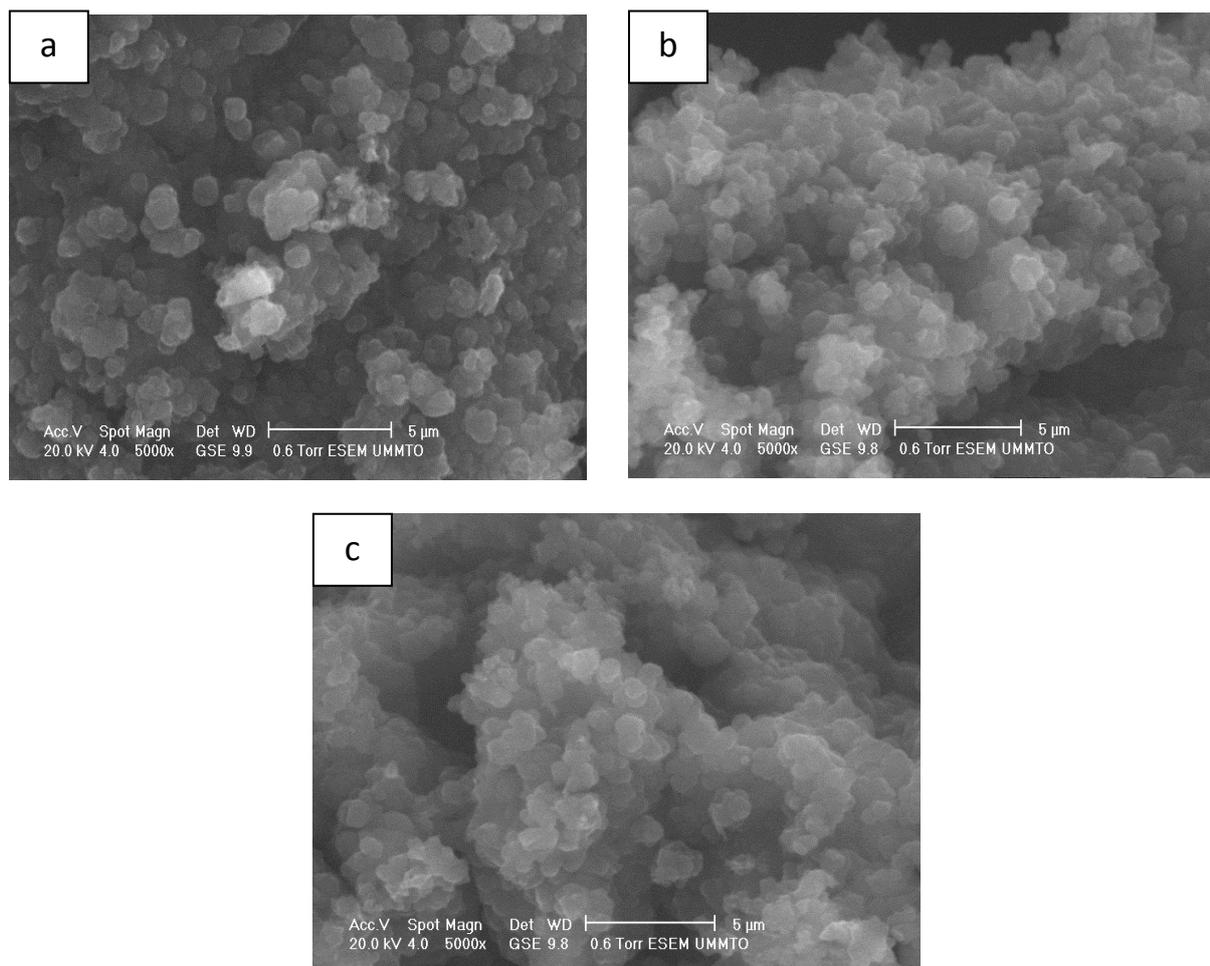


Figure V.9. Images MEB de support B-Ppy après adsorption du chrome (a), du plomb (b) et du cadmium (c)

Les photographies (a), (b) et (c) de la figure V.9 représentent la morphologie de support après fixation du chrome, du plomb et du cadmium respectivement. Nous observons des agglomérats plus denses que ceux du support avant adsorption, nous constatons aussi que la taille des particules est élargie pour les trois cations métalliques, mais elle est plus grande dans le cas du chrome que celle du plomb et du cadmium. Ceci veut dire que le chrome s'est fixé sur la surface du support en plus grande quantité par rapport à celle du plomb, et celui-ci est mieux fixé que le cadmium.

V.2.8. Résultats d'analyse de BET: Mesure de la surface spécifique

La surface spécifique est un paramètre important pour la caractérisation de solides poreux ou pulvérulents, qui interviennent dans des processus basés sur le transfert de matière. Différentes méthodes de mesure de cette surface spécifique existent, mais la technique de BET s'est avérée la plus fiable et est devenue une procédure standard. Les résultats de BET de bentonite activée et de support B-Ppy sont montrés dans le tableau suivant :

Tableau V.5. Surface spécifique de BET pour la bentonite et le support B-Ppy

Adsorbant	Bentonite	Support B-Ppy (40% bentonite, 60% polypyrrole)
S_{BET} (m²/g)	25,4 ± 0.1	220,2 ± 0.1

Les valeurs obtenues indiquent que la surface spécifique de support est beaucoup plus importante que celle de la bentonite activée, cette différence de surface est due à l'intercalation de polypyrrole dans la bentonite ce qui augmente sa surface spécifique. Ces résultats confirment l'affinité de support B-Ppy.

Références

- [1] Yeum J.H, Karim M.R, In Situ Intercalative Polymerization of Conducting Polypyrrole/Montmorillonite Nanocomposites. *J. Polym. Sci.* 2008, 46(part B), 2279-2285
- [2] Meltem Ç, Müserref Ö, Synthesis, characterization, and properties of conducting polypyrrole/Na-montmorillonite nanocomposites. *J. Therm. Compos. Mater.* 2011, 25, 505-520.
- [3] Kim J.W, Liu F, Choi H.J, Hong S.H, Joo J, Intercalated polypyrrole/Na-montmorillonite nanocomposite via an inverted emulsion pathway method. *Polym.* 2003, 44, 289-293
- [4] Kassim A, Sagadavan M, Adzmi F, Mahmud E, Conducting Polymer / Clay Composites: Preparation and Characterization. *Mater. Sci.* 2004, 10, 1320–1392.
- [5] Ouyang J.Y, Li Y.F, Great Improvement of Polypyrrole Films Prepared Electrochemically from Aqueous Solutions by Adding Nonaphenol Polyethyleneoxy (10) Ether. *Polym.* 1997, 38, 3997-3999.
- [6] Partch R.E, Gangoli S.G, Matijevic E, Cai W, Araj S, Conducting Polymer Composites I: Surface-Induced Polymerization of Pyrrole on Iron (III) and Cerium (IV) Oxide Particles. *J. Coll. Inter. Sci.* 1991, 144, 27-35.
- [7] Vishnuvardhan T.K, Kulkarni V.R, Basavaraja C, Raghavendra S.C, Synthesis, characterization and a.c. conductivity of polypyrrole/Y₂O₃ composites. *Bull. Mater. Sci.* 2006, 29, 77–83.
- [8] Zenasni M.A, Meroufel B, Benfarhi S, Chehimi M, Molina S, George B, Ragoubi M, Merlin A, Synthesis and characterization of polypyrrole/ maghnite nanocomposites by in situ intercalative polymerization. *Int. J. Chem.* 2013, 3, 68-80.
- [9] Yeh J.M, Chin C.P, Chang S, Enhanced corrosion protection coatings prepared from soluble electronically conductive polypyrrole-clay nanocomposite materials. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 88, 3264-3272.
- [10] Rizvi T.Z, Shakor A, Electrical conductivity and dielectric properties of polypyrrole/Na–montmorillonite (PPy/Na–MMT) clay nanocomposites. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2009, 42, 1-6.
- [11] Kasisomayajula S.V, Qi X, Vetter C, Croes K, Pavlacky D, Gelling V.J, A structural and morphological comparative study between chemically synthesized and photopolymerized poly(pyrrole). *J. Coat. Technol. Res.* 2010, 7, 145–158.
- [12] Seyfullah M, Emrah C, Memet V.K, Kadir E, Preparation, characterisation, and dielectric properties of polypyrrole-clay composites. *Chem. Pap.* 2013, 67, 1048–1053.

- [13] Yongqin Han, Synthesis and Characterization of Montmorillonite/Polypyrrole Nanocomposite. *Polym. Compos.* 2009, 67-69.
- [14] Teodor S, Andrei S, Floriana C, Cătălin Ilie S, Raluca Augusta G, Raluca Ș, Horia I, Characterization of functionalized polypyrrole. *Rev. Roum. Chim.* 2012, 57, 177-185.
- [15] Lin J, Tang Q, Wu J, Sun H, Synthesis, characterization, and properties of polypyrrole/expanded vermiculite intercalated nanocomposite. *J.Appl. Polym. Sci.* 2008, 110, 2862-2866.
- [16] Kim B.H, Jung J.H, Kim J.W, Choi H.J, Joo. J, Physical characterization of polyaniline-Na-montmorillonite nanocomposite intercalated by emulsion polymerization. *Syn. Met.* 2001, 117, 115- 118.
- [17] Peighambaroust S.J, Pourabbas B, Synthesis and characterization of conductive polypyrrole/ montmorillonite nanocomposites via one-pot emulsion polymerization. *Macromol. Symp.* 2007, 247, 99-109.
- [18] Basavaraja C, Kim N.R, Eun A.J, Pierson R, Do S.H, Venkataraman A, Transport Properties of Polypyrrole Films Doped with Sulphonic Acids. *Bull. Korean. Chem. Soc.* 2009, 30, 2701-2706.
- [19] Ramesan M.T, Synthesis, Characterization, and conductivity studies of Polypyrrole / Copper Sulfide Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013, 1540-1546.
- [20] Leszczynska A, Njuguna J, Pielichowski A, Banerjee J.R, Polymère/ montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties. *Thermochim. Acta.* 2007, 453, 75-96.
- [21] Laljeta R, Gordana B.G, Kangbo L, Joachim L, Characterization of latex- based isotactic polypropylene / clay nanocomposite. *Polym.* 2009, 50, 3739-3746.
- [22] Ersel O, Sibel Z, Hatice O, Serap G, Preparation and Characterization of Polypyrrole/ Selenium Composites. *Polym. Eng. Sci.* 2013, 10, 1132-1137.
- [23] Hongping H.E , Zhe D , Jianxi Z, Pen Y , Yunfei X , Dan Y, Ray L, Frost thermal characterization of surfactant-modified montmorillonites . *Clays and Clay Minerals.* 2005, 53, 287-293.
- [24] Venkatathri N, Characterization and catalytic properties and of a naturally occurring clay, Bentonite. *Bull. Catal. Soc.* 2006, 5, 61-72
- [25] Wang Z.L, Kong X.Y, Ding Y, Gao P, Hughes W.L, Yang R, Zhang Y, Semiconducting and Piezoelectric Oxide Nanostructures Induced by Polar Surfaces. *Adv. Funct. Mater.* 2004, 14, 943-956.

[26] Shiigi H, Kishimoto M, Yakabe H, Deore B, Nagaoka T, Highly Selective Molecularly Imprinted Overoxidized Polypyrrole Colloids: One-Step Preparation Technique. *Anal. Sci.* 2002, 18, 41-44.

[27] Yeh J.M, Chin C.P, Chang S, Enhanced corrosion protection coatings prepared from soluble electronically conductive polypyrrole-clay nanocomposite materials. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 88, 3264-3272.

Chapitre VI

Résultats et discussions

Chapitre VI : Résultats et discussions

Ce chapitre présente tous les résultats issus de l'étude menée expérimentalement ainsi que leurs discussions.

VI.1. Effet de la charge de bentonite fixée dans le support B-Ppy sur l'adsorption des cations métalliques

Pour étudier l'effet de la masse de bentonite ajoutée dans la synthèse du support B-Ppy, nous avons varié le pourcentage de bentonite de 20 à 71,4%, dans le but de déterminer la masse optimale de bentonite fixée dans le support pour une meilleure adsorption des cations métalliques. Les résultats sont montrés dans les figures suivantes :

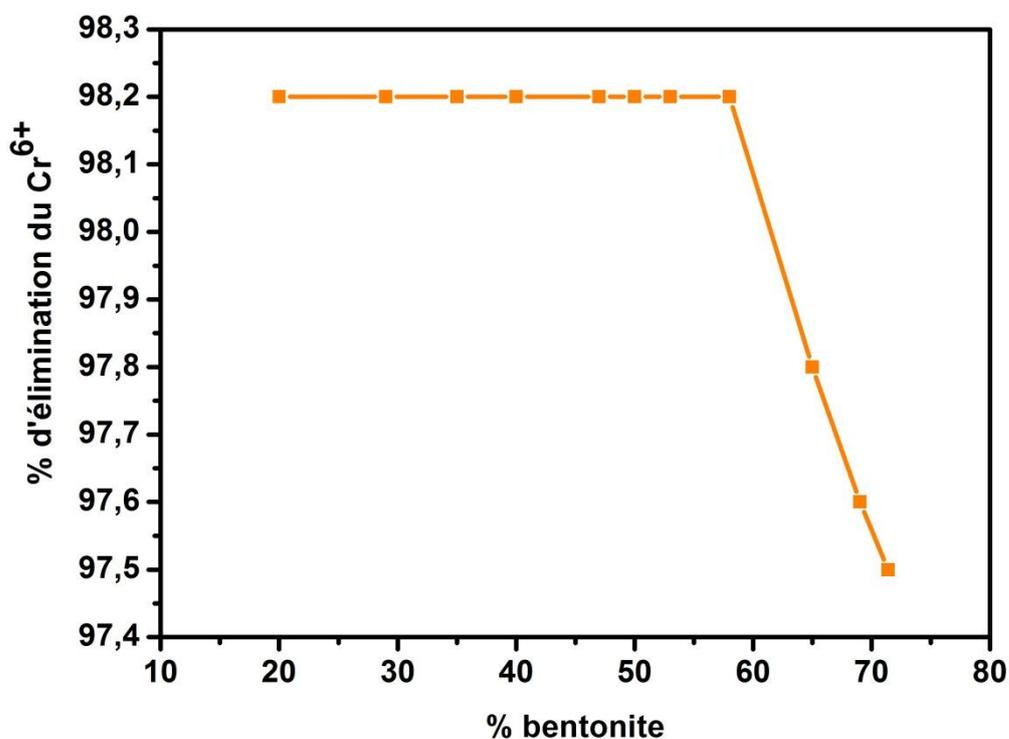


Figure VI.1. Effet de la charge de bentonite sur l'adsorption du chrome

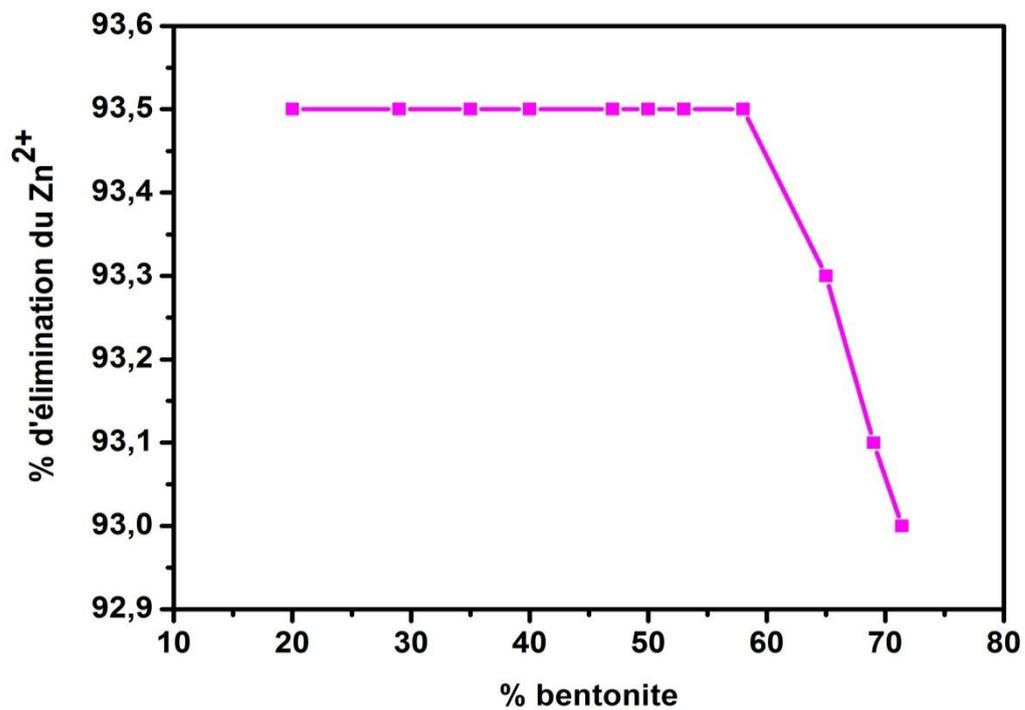


Figure VI.2. Effet de la charge de bentonite sur l'adsorption du zinc

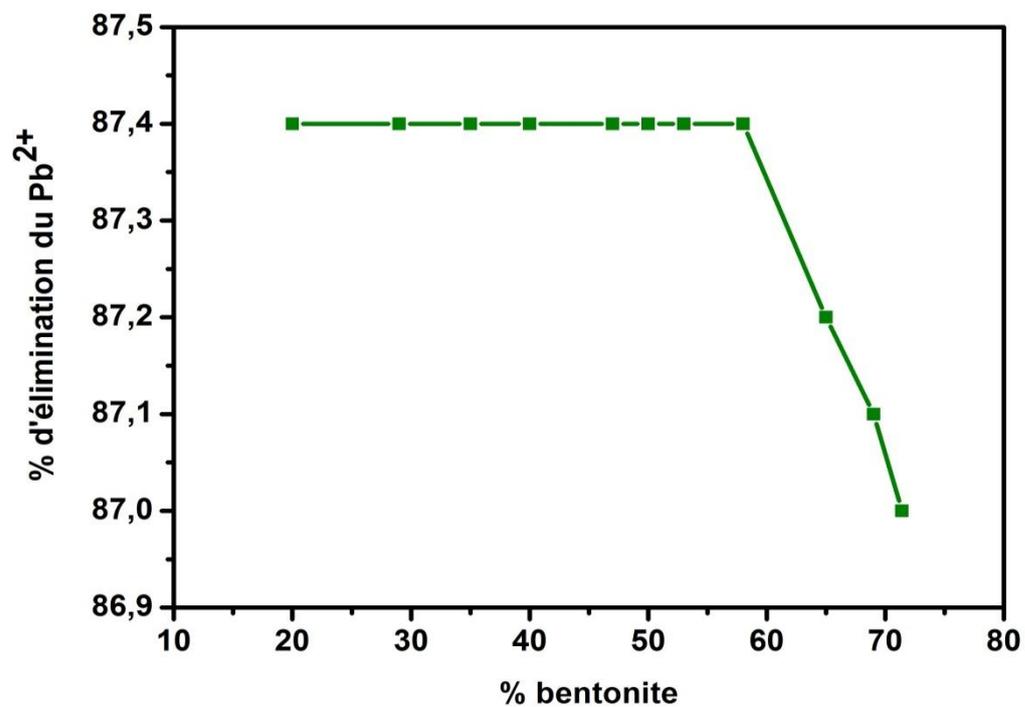


Figure VI.3. Effet de la charge de bentonite sur l'adsorption du plomb

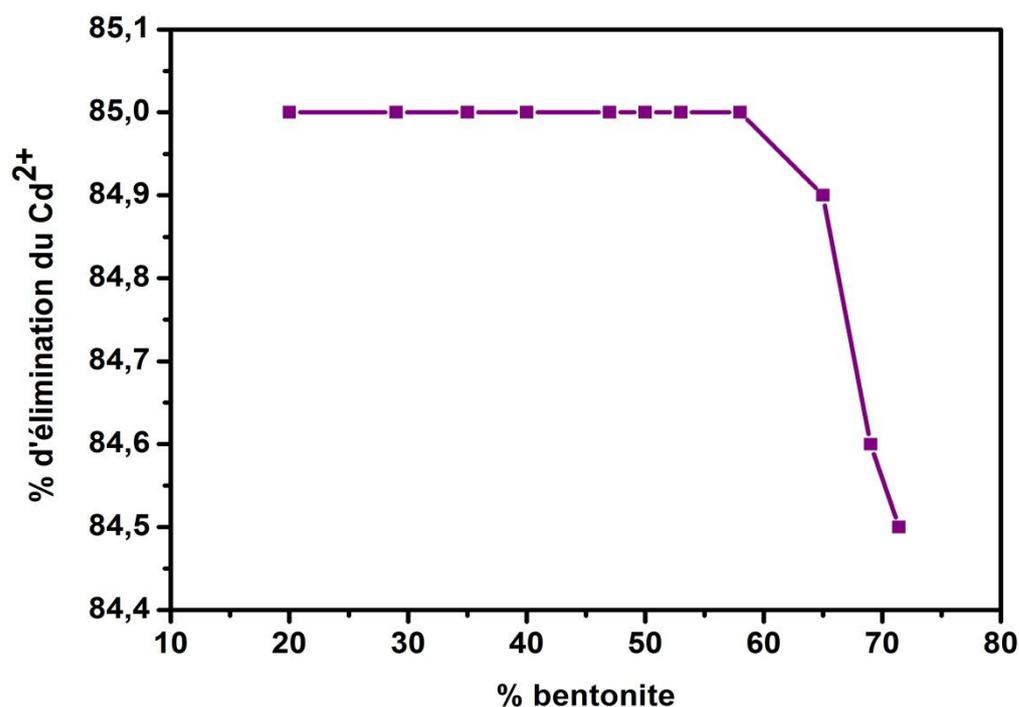


Figure VI.4. Effet de la charge de bentonite sur l'adsorption du cadmium

Les graphes montrent que le pourcentage d'élimination des cations métalliques (98,2%, 93,5%, 87,4% et 85% respectivement pour Cr^{6+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} et Cd^{2+}) est presque constant jusqu'à 55,55% de bentonite ajoutée lors de la synthèse du support B-Ppy, puis a diminué avec une nouvelle augmentation en % de bentonite en utilisant une concentration de 10mg/L pour les quatre métaux à pH= 2 pour le chrome et pH=5 pour le zinc, le plomb et le cadmium. La diminution de l'efficacité du support peut être due à l'augmentation de la quantité de bentonite fixée, étant donné que d'autres plaquettes de bentonite ne peuvent pas avoir été pleinement exfoliées, par conséquent, limiter l'exposition des autres sites de bentonite disponibles pour l'adsorption des ions métalliques et aussi la plus faible quantité en % de Ppy intercalé qui est impliqué pour l'adsorption. En effet nous avons choisi un support B-Ppy contenant 40% de bentonite en tant que composite modèle pour toutes les expériences.

VI.2. Résultats d'élimination des cations métalliques par le support B-Ppy

Dans le but de tester la capacité de rétention de notre support préparé au laboratoire vis-à-vis des métaux lourds, nous avons considéré les cations métalliques suivants : le chrome, le plomb, le zinc et le cadmium. Divers tests ont été effectués pour étudier l'influence de plusieurs paramètres physico chimiques à savoir : le temps de contact, le pH, la concentration initiale, la variation du potentiel électrocinétique, les ions compétitifs et la

matière organique, ainsi que la détermination des isothermes d'adsorption selon les modèles Freundlich et Langmuir pour chaque cation métallique.

VI.2.1- Elimination du chrome

VI.2.1.1. Effet de la concentration initiale

Selon BARAL et al. [1]; DEVAPRASATH et al. [2], l'adsorption du chrome est considérablement influencée par sa concentration initiale dans les solutions aqueuses.

Pour cette étude, on a fait varier la concentration initiale du chrome (VI) dans la plage de 5 à 20 mg/L et les résultats sont montrés par la figure suivante.

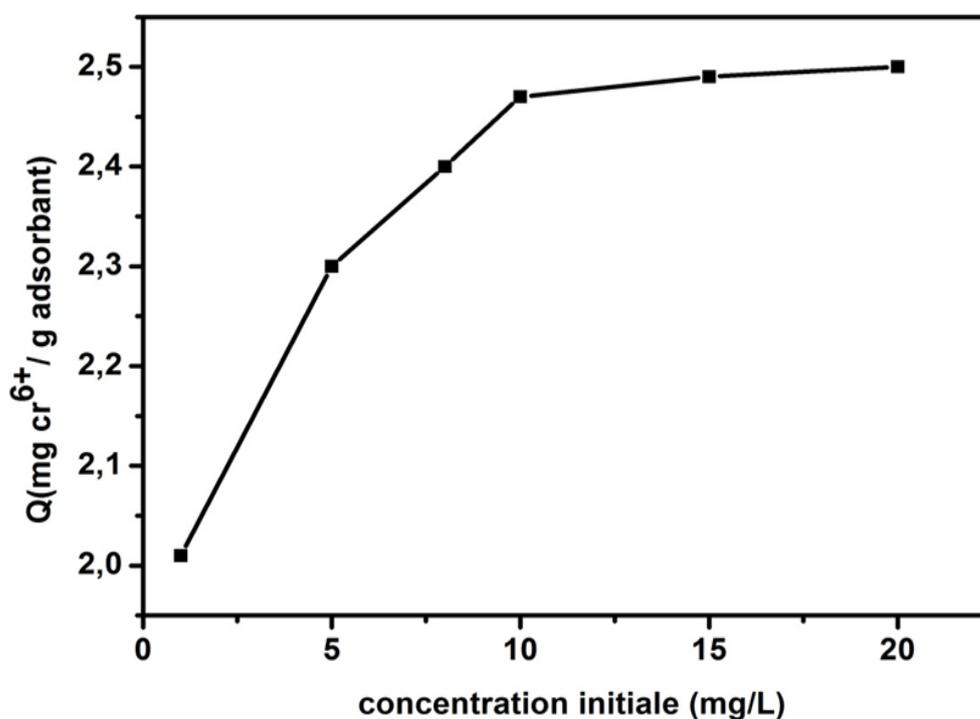


Figure VI.5. L'influence de la concentration initiale sur l'adsorption du chrome

(Conditions: pH= 2, t = 180 min, T = 23°C, V = 600 tr/min)

Les résultats de la figure VI.5 montrent l'effet de la variation de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption du Cr(VI) par le support B-Ppy. Nous avons constaté que la capacité d'adsorption augmente de 2 à 2,5 mg/g quand la concentration initiale du Cr(VI) augmente de 1 à 10. Au-delà de cette dernière concentration, la quantité de Cr (VI) adsorbée par un gramme de support n'augmente que légèrement tandis que la concentration initiale augmente de 10 à 20 mg/L. La réduction de la quantité du Cr (VI) adsorbée est probablement due à l'augmentation du nombre d'ions du chrome dans la solution pour le même nombre de

sites et la même surface d'adsorbant. L'augmentation de la quantité de Cr (VI) adsorbée par unité de masse de support est le résultat de l'occupation de la surface et des sites libres, inaccessibles à de faibles concentrations du Cr (VI) dans la solution. Par conséquent, la concentration initiale du Cr (VI) est déterminée à environ 10 mg/L pour permettre une adsorption optimale.

VI.2.1.2. Effet du pH

L'élimination des métaux par adsorption dépend grandement du pH de par l'influence de ce paramètre sur la charge de surface de support et aussi sur la spécificité chimique de l'élément à adsorber. Par conséquent, il doit être examiné en détail.

Dans cette étude, le pH varie de 1 à 10 et ajusté par addition de soude NaOH ou d'acide chlorhydrique HCl.

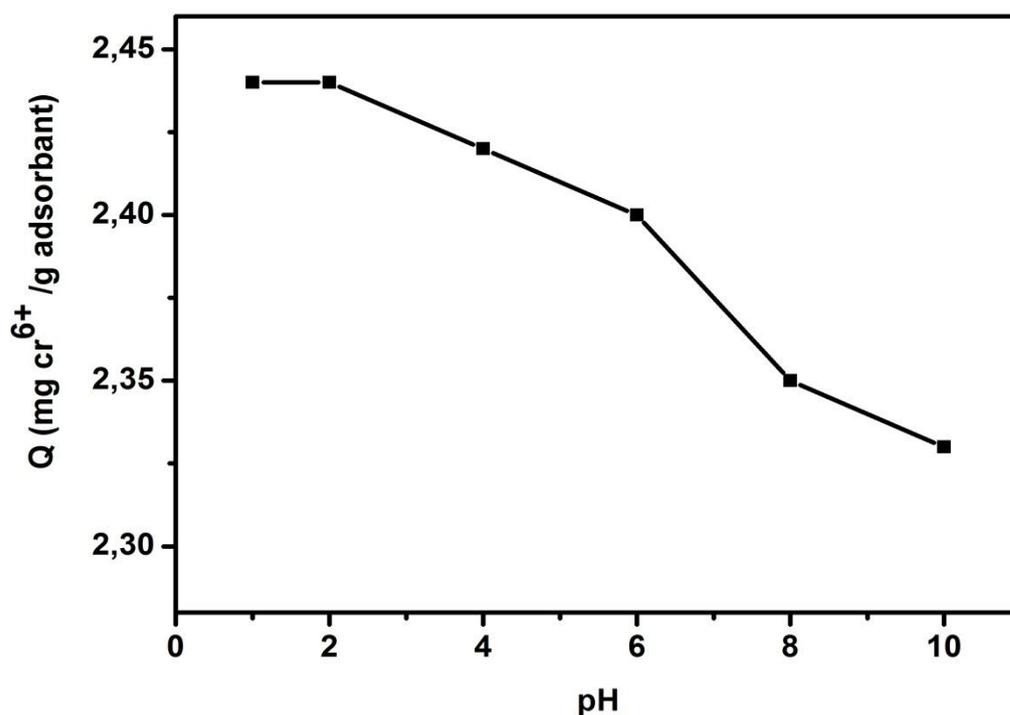


Figure VI.6. Effet du pH sur l'adsorption du chrome

(Conditions: $C_0 = 10$ mg/L, $t = 180$ min, $T = 23^\circ\text{C}$, $V = 600$ tr/min)

A partir de ce graphe nous avons remarqué que la capacité ultime d'adsorption est obtenue à pH= 2, ça est probablement due à la réduction du chrome hexavalent (VI) au chrome trivalent Cr(III) [3], après ce point nous avons remarqué une diminution de la capacité

de rétention avec l'augmentation du pH, ce comportement peut être expliqué comme suit : Les espèces prédominantes de Cr(VI) dans les solutions aqueuses dans la gamme du pH de 2 à 6 sont les bichromates monovalents (HCrO_4^-) et divalents ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), à $\text{pH} > 6$ l'espèce dominante est le chromate (CrO_4^{2-}), donc à faibles pH, les ions H^+ qui augmentent l'affinité pour les anions HCrO_4^- et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ chargés négativement pour se fixer sur le composite sans concurrence pour les sites d'adsorption. Lorsque le pH augmente, les ions OH^- sont présents dans la solution en compétition avec des ions chromates (CrO_4^{2-}) ce qui diminue la capacité d'adsorption dans cette gamme du pH. En effet le pH optimal est fixé à 2. Des résultats similaires ont été trouvés par d'autres études [4, 5].

VI.2.1.3. Effet du temps de contact

Puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide à la phase solide, le temps de contact entre les deux phases a un effet important sur le taux de ce transfert de matière.

Le temps de contact est varié de 10 à 180 min et les résultats sont montrés sur la figure VI.7.

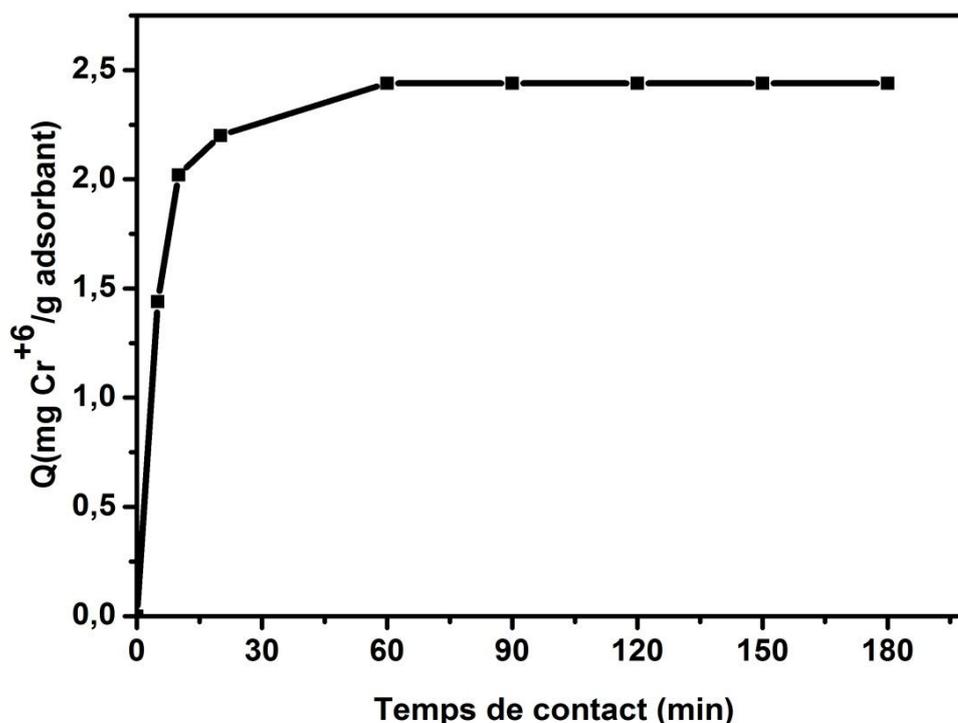


Figure VI.7. L'effet du temps de contact sur l'adsorption du chrome

(Conditions: $C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $t = 180 \text{ min}$, $\text{pH} = 2$, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$, $V = 600 \text{ tr/min}$)

Nous avons remarqué que cette courbe possède l'allure des courbes de saturation qui peuvent être divisées en deux phases : Une première courte et rapide, tandis que la deuxième est de rapidité moyenne jusqu'à atteindre le palier de saturation à 60 min. Ce type d'adsorption diphasique est également observé dans d'autres études [6, 7]. La rapidité de la première phase est due à la disponibilité des sites actifs, comme ceux-ci sont saturés avec le temps par les ions chrome, nous avons constaté une faible capacité d'adsorption et la phase d'adsorption est lente. Par conséquent, le temps de contact optimum pour l'élimination du chrome (VI) par le composite B-Ppy est fixé à 60 min.

VI.2.1.4. Effet de la variation du potentiel électrocinétique

La description de l'adsorption des ions nécessite la connaissance de la nature et du nombre de charges électriques portées par les surfaces adsorbantes, et leurs variations en fonction de la composition ionique du milieu, le pH en particulier, caractérisée par les points de charge nulle. Elle nécessite également une représentation de la distribution des charges électriques à l'interface liquide/solide. La variation du potentiel zêta en fonction du pH de support avant et après adsorption du chrome (VI) est représentée sur la figure VI.8.

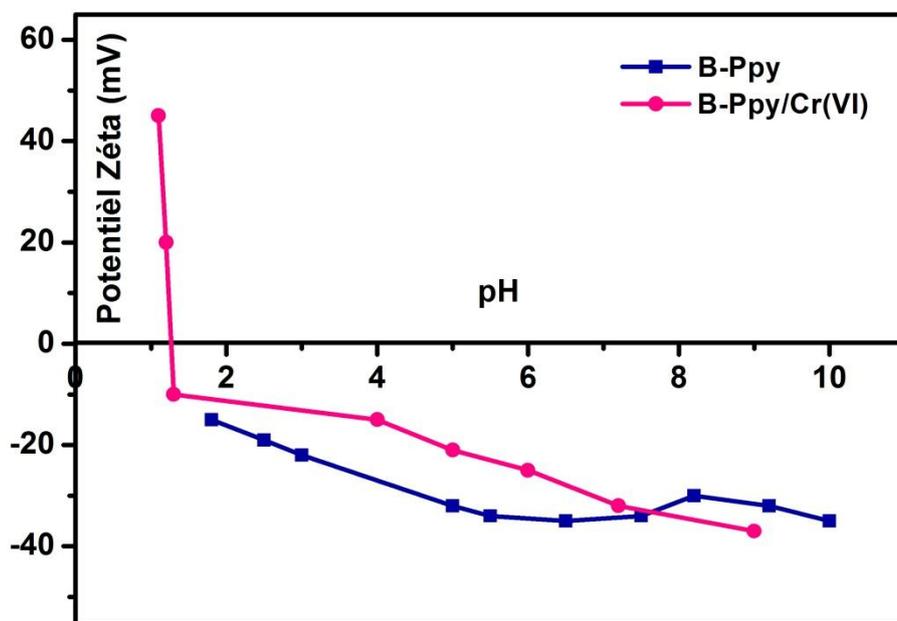


Figure VI.8. Étude comparative des variations du potentiel zêta de support avant et après adsorption du chrome (Conditions: $C_0 = 10$ mg/L, $t = 60$ min, $\text{pH} = 2$, $T = 23$ °C, $V = 600$ tr/min)

Nous observons que le potentiel zêta s'annule respectivement pour le support seul et le support après fixation du chrome aux environs des pH : 1 et 1,3, ce qui peut confirmer l'occupation de certains sites par les charges positives de Cr^{6+} dans le cas où le point isoélectrique (point de charge nulle ZPC) prend la valeur la plus grande c'est-à-dire dans le cas de support comportant le chrome. Ces résultats indiquent que le support B-Ppy avait une forte affinité pour le chrome chargé positivement.

VI.2.1.5. Effet des ions compétitifs

La présence des ions compétitifs Na^+ et Ca^{2+} dans la solution métallique peut influencer l'adsorption du Cr(VI) sur le support B-Ppy. L'effet des différentes concentrations de NaCl et CaCl_2 sur l'adsorption du chrome est représenté sur la figure VI.9.

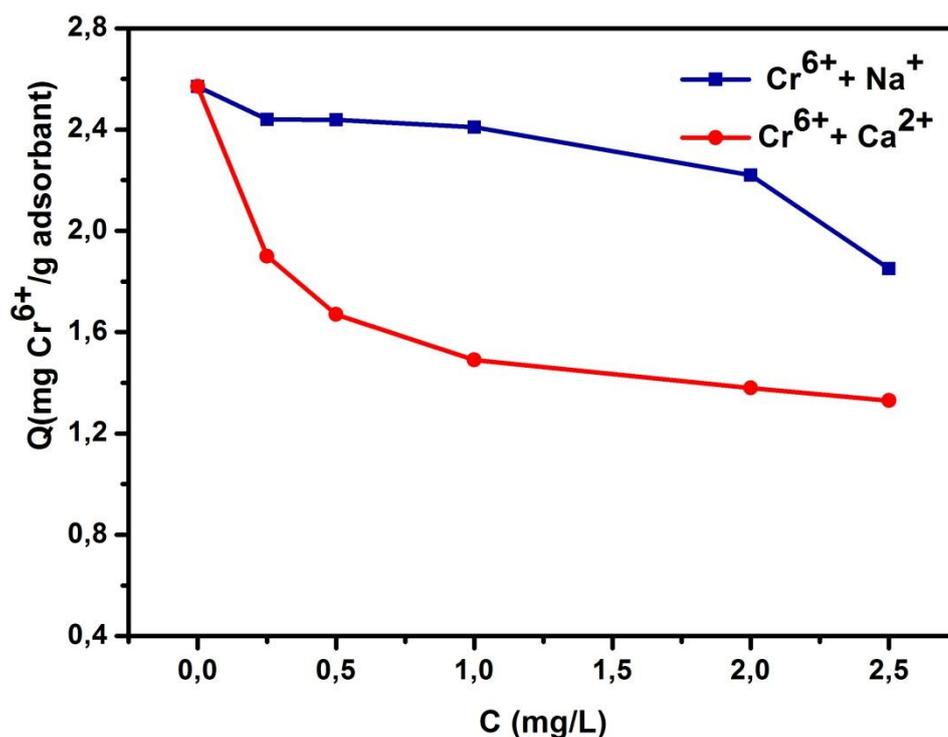
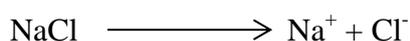


Figure VI.9. Influence de la concentration de NaCl et CaCl_2 sur l'adsorption du chrome

(Conditions: $C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $t = 60 \text{ min}$, $\text{pH} = 2$, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$, $V = 600 \text{ tr/min}$)

L'addition de CaCl_2 et NaCl à la solution métallique, fait que ces solutés se dissolvent selon les réactions suivantes :



Le milieu s'enrichit en ions Ca^{2+} et Na^+ ce qui provoque une diminution de la quantité d'adsorption de cation métallique. Cela est dû à la compétition entre les ions communs Na^+ et Ca^{2+} et les ions chrome pour la fixation sur le support. On remarque aussi que l'affinité du support est plus grande pour le sodium que pour le calcium en raison de la grande force ionique de Ca^{2+} qui empêche l'activité des ions Cr(VI) .

VI.2.1.6. Effet de la matière organique

La compétitivité des ions chrome en présence de matière organique a également été testée avec les acides humiques. Les conditions opératoires restent inchangées comme pour les autres effets : température de 23°C , charge de 4 g/L, 600 tours/mn d'agitation, pour une durée de 60 mn.

La présence d'acides humiques augmente la quantité de métal retenue par l'adsorbant, les acides humiques maintient les ions M^{+n} en solution et les empêchent de précipiter sous forme d'hydroxydes métalliques, favorisant ainsi leur contact avec le support en suspension et donc leur rétention par ce dernier.

Cependant, les résultats que nous avons obtenus, montrent que la capacité de fixation du chrome est diminuée en présence d'acides humiques. Ces résultats seraient dus à une forte affinité entre le support et les acides humiques qui, à des concentrations importantes, pourraient saturer plus ou moins la surface de support, et masquer ainsi les sites d'adsorption. Les résultats de la capacité d'adsorption du chrome sur le support en absence et en présence d'acides humiques sont mentionnés dans le tableau VI.1.

Tableau VI.1. Effet d'acides humiques sur l'adsorption du chrome par le support B-Ppy

Adsorbant	Capacité d'adsorption (mg/g)	
	Cr^{6+} seul	Cr^{6+} + Acide humique
Support B-Ppy	2,54	1,9

VI.2.1.7. Les isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. Elle est utilisée pour établir la capacité maximale d'adsorption des adsorbats sur des adsorbants en mg/g.

Pour exploiter les données de l'isotherme d'adsorption du Cr (VI) par le support B-Ppy, on a essayé les équations de Langmuir et de Freundlich sous leurs formes linéaires.

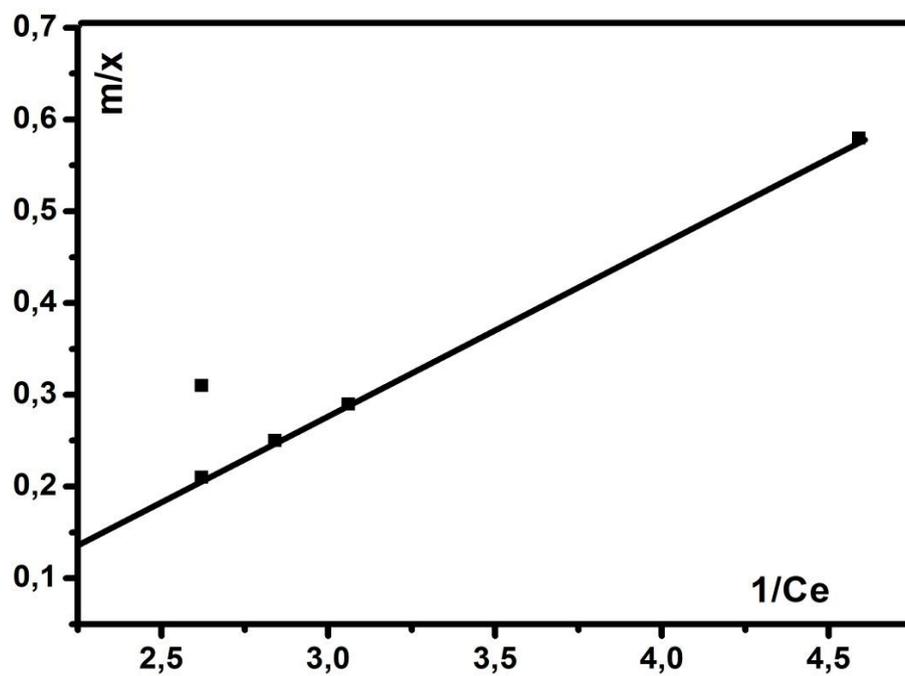


Figure VI.10. Isotherme de Langmuir pour le chrome

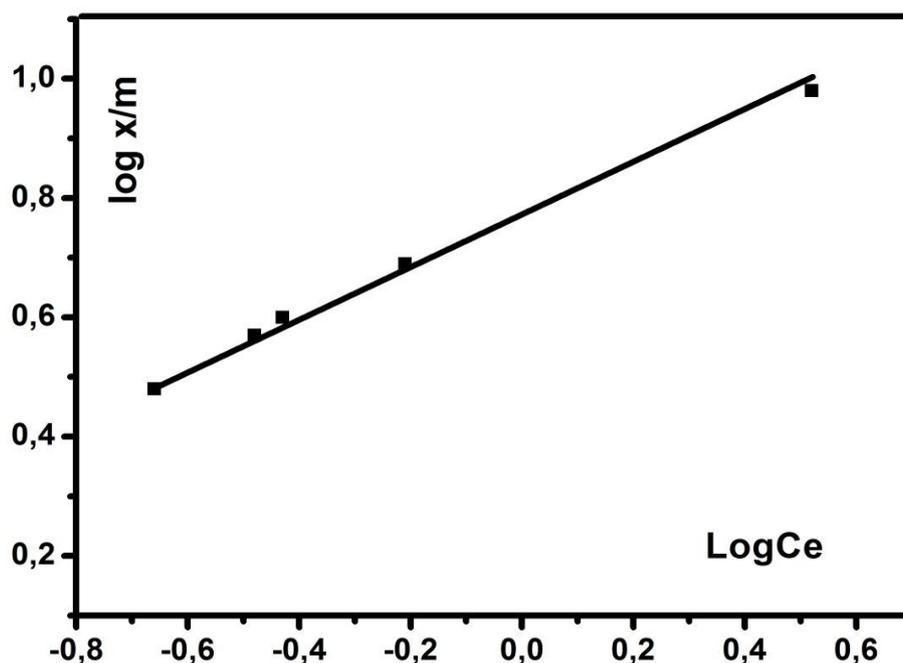


Figure VI.11. Isotherme de Freundlich pour le chrome

Les paramètres d'équilibre obtenus avec les représentations de Freundlich et de Langmuir sont portés sur le tableau VI.2. Les valeurs du coefficient de corrélation (R%) sont plus élevées pour l'isotherme de Langmuir que pour l'isotherme de Freundlich, cela signifie que l'équation d'isotherme de Langmuir représente mieux le processus d'adsorption du Cr (VI) par le support B-Ppy. Ceci est probablement dû à la distribution uniforme des sites actifs à la surface de l'adsorbant.

Tableau VI.2. Constantes des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour le chrome

Adsorbant	Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
	q_m	b	R%	K	n	R%
B-Ppy						
Cr(VI)	7.14	5.55	99.86	6.12	2.08	96

La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée au moyen de (R_L) une dimension constante dénommée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre. R_L est calculé par l'équation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad (\text{V.1})$$

Il indique que le processus d'adsorption est effectif quand il prend des valeurs entre 0 et 1 ($0 < R_L < 1$), il est nul quand il prend des valeurs supérieures à 1 ($R_L > 1$) et pour $R_L = 0$, l'adsorption est irréversible, et enfin, quand $R_L = 1$, la représentation isotherme est linéaire.

Les valeurs de R_L obtenus indiquent que le processus d'adsorption du Cr (VI) par le support est efficace. Ces résultats concordent avec ceux obtenus par des travaux antérieurs [8, 9].

VI.2.2. Elimination du plomb par le support B-Ppy

VI.2.2.1. Effet de la concentration initiale

L'influence de la concentration initiale du plomb sur le processus d'adsorption est montrée dans la figure VI.12.

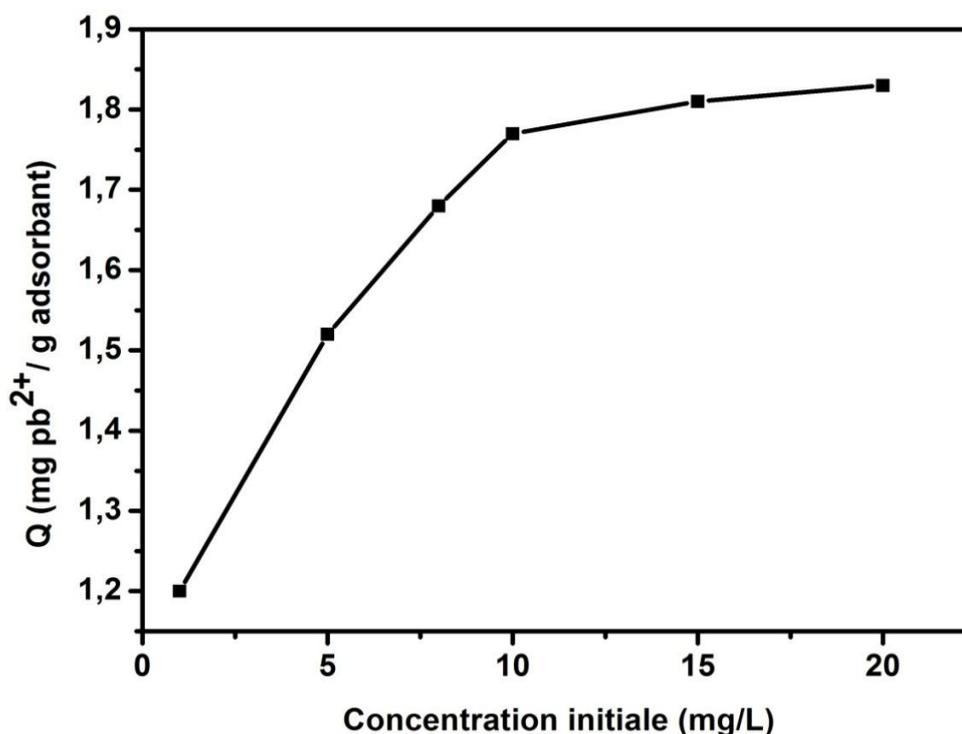


Figure VI.12. L'influence de la concentration initiale sur l'adsorption du plomb

(Conditions: pH= 5, t = 180 min, T = 23 ° C, V = 600 tr / min)

La courbe d'adsorption obtenue présente une augmentation assez rapide de la capacité de rétention (en mg/g) dans la zone des faibles concentrations. La capacité de fixation continue à augmenter avec l'élévation de la concentration initiale indiquant que de fortes interactions ont lieu entre la surface d'échange et les cations pb^{2+} [10]. Ensuite, une

diminution de la capacité d'adsorption est observée à $C_0 > 10$ mg/L ce qui peut être dû à la saturation des sites actifs de la surface de l'adsorbant. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus précédemment pour le chrome.

V.2.2.2. Effet du pH

Les résultats relatifs à l'étude de l'effet du pH sur l'adsorption du plomb sur le support B-Ppy sont représentés dans la figure VI.13.

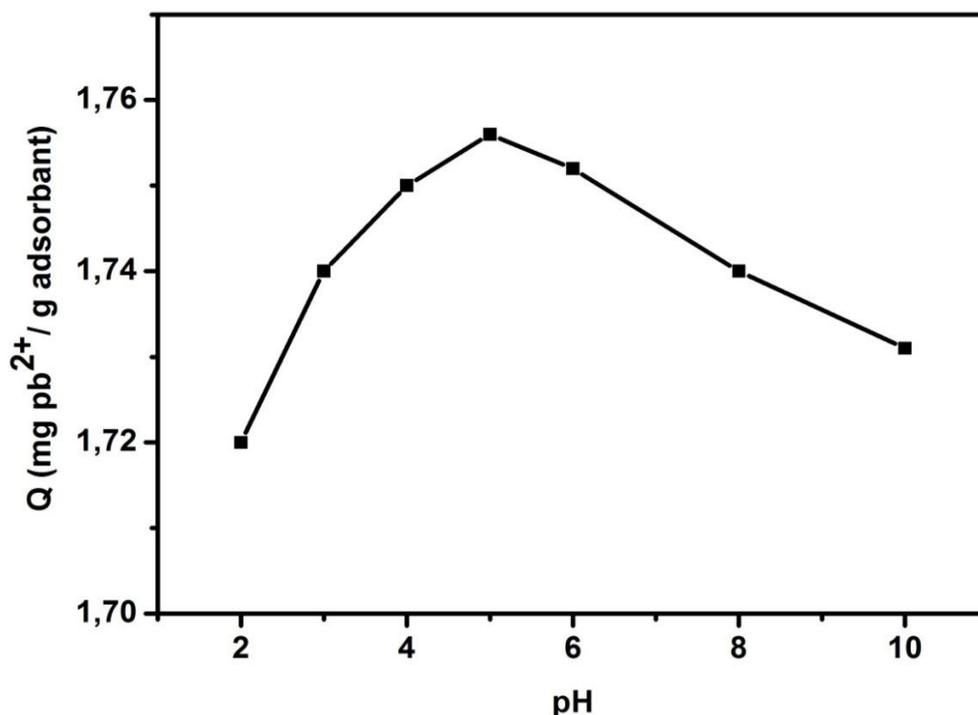


Figure VI.13. L'effet du pH sur l'adsorption du plomb

(Conditions: $C_0 = 10$ mg/L, $t = 180$ min, $t = 23$ ° C, $V = 600$ tr/min)

Le pH de la solution aqueuse est une variable importante qui contrôle l'adsorption du métal sur la surface du matériau. Par conséquent, l'effet du pH sur l'adsorption du Pb (II) par le support B-Ppy a été suivi dans la gamme de pH 1-10 pour une concentration en plomb de 10 mg/L, et un temps de contact de 180 mn.

A travers cette courbe nous remarquons que :

En milieu très acide, les ions s'adsorbent difficilement à la surface déjà saturée par les ions H^+ , très mobiles, qui s'insèrent plus rapidement. Cet effet se résorbe en augmentant le pH, car il y'a une diminution dans la compétition entre les ions H^+ en solution et les cations

métalliques au niveau des sites d'adsorption de surface. Au-delà du pH=3, la capacité d'adsorption augmente avec le pH et atteint un maximum à pH=5. C'est la raison pour laquelle la valeur optimale de pH qui a été choisie, pour une adsorption maximale est égale à 5 pour toute autre expérience.

En milieu alcalin, la diminution de l'adsorption du plomb a pour origine la neutralisation des sites acides présents dans le support par les ions hydroxyle OH^- et la précipitation du plomb sous forme d'hydroxydes [11, 12].

V.2.2.3. Effet du temps de contact

L'influence du temps de contact sur le processus d'adsorption du plomb sur le support B-Ppy est présentée dans la figure VI.14.

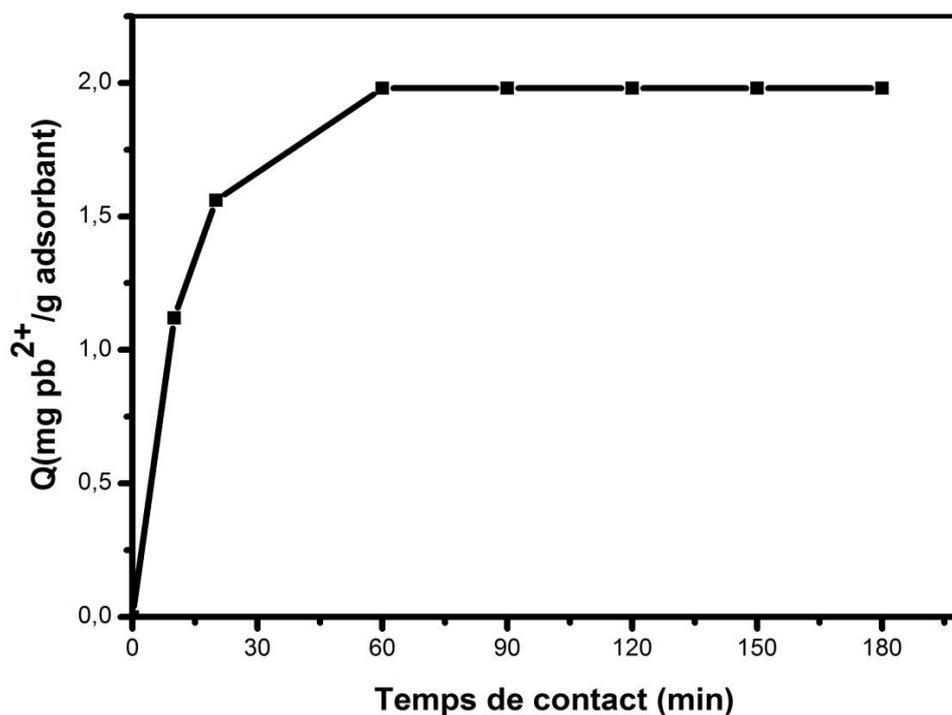


Figure VI.14. L'effet du temps de contact sur l'adsorption du plomb

(Conditions: $C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 6$, $T = 23^\circ \text{C}$, $V = 600 \text{ tr / min}$)

A partir de ce graphe nous avons constaté une forte augmentation de la capacité d'élimination du plomb par le support durant les premières minutes de contact entre la solution et le support, suivie d'une évolution plus lente jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint à 60min. L'adsorption rapide est due à la disponibilité des sites actifs abondants pour la fixation

des ions métalliques. Le ralentissement de l'adsorption après le temps d'équilibre peut être expliqué par le phénomène de diffusion des ions plomb dans les pores du support. Ces résultats rejoignent ceux obtenus précédemment par d'autres études [13, 14].

V.2.2.4. Effet de la variation du potentiel électrocinétique

Pour déterminer le potentiel électrocinétique, Les particules d'une suspension diluée sont mises en mouvement sous l'effet d'un champ électrique. La mesure de leur vitesse et de leur direction permet de calculer le potentiel zêta qui leur est associé. Nous représentons sur la figure VI.15 l'évolution du potentiel zêta en fonction du pH pour le support avant et après adsorption du plomb.

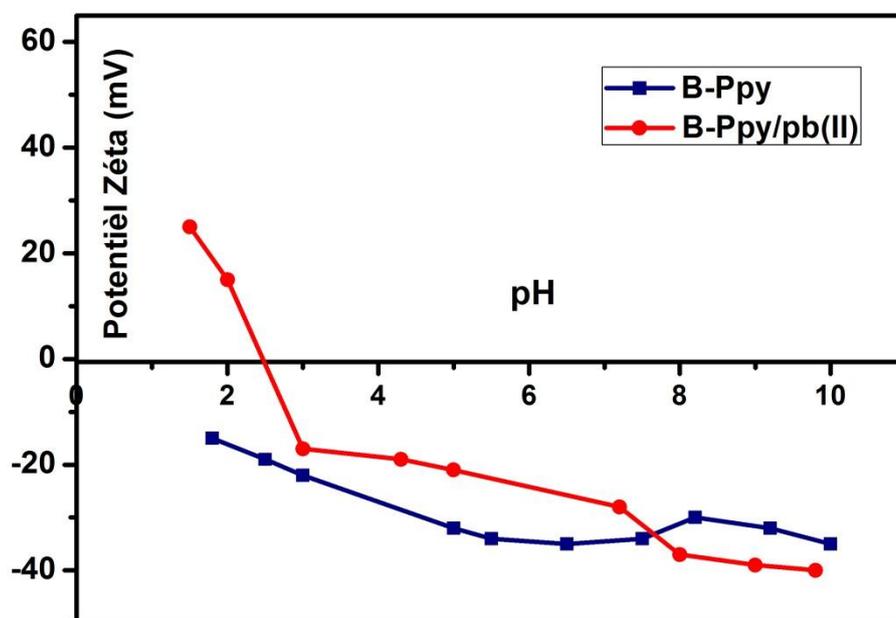


Figure VI.15. Étude comparative des variations du potentiel zêta de support avant et après adsorption du plomb (Conditions: $C_0 = 10$ mg/L, $t = 60$ min, $\text{pH} = 5$, $T = 23$ ° C, $V = 600$ tr/min)

D'après les résultats nous avons constaté que le pH du point isoélectrique ou pH du point de charge nulle est inférieur au pH de la solution. La surface de support est donc chargée négativement, ce qui favorise des attractions électrostatiques entre le cation métallique chargé positivement et les sites actifs du support et permet la rétention du plomb.

VI.2.2.5. Effet des ions compétitifs

Dans cette étude, la masse de support est fixée à 0,2g, le volume de la solution métallique à 50ml, le pH à 5 et les ions communs utilisés sont : Ca^{2+} et Na^+ . Pour étudier l'effet de ces derniers sur l'adsorption du plomb, nous avons varié la concentration de CaCl_2 et NaCl ajoutée au milieu réactionnel (de 0,1 à 2,5mg/L). Les résultats obtenus sont représentés dans la figure VI.16.

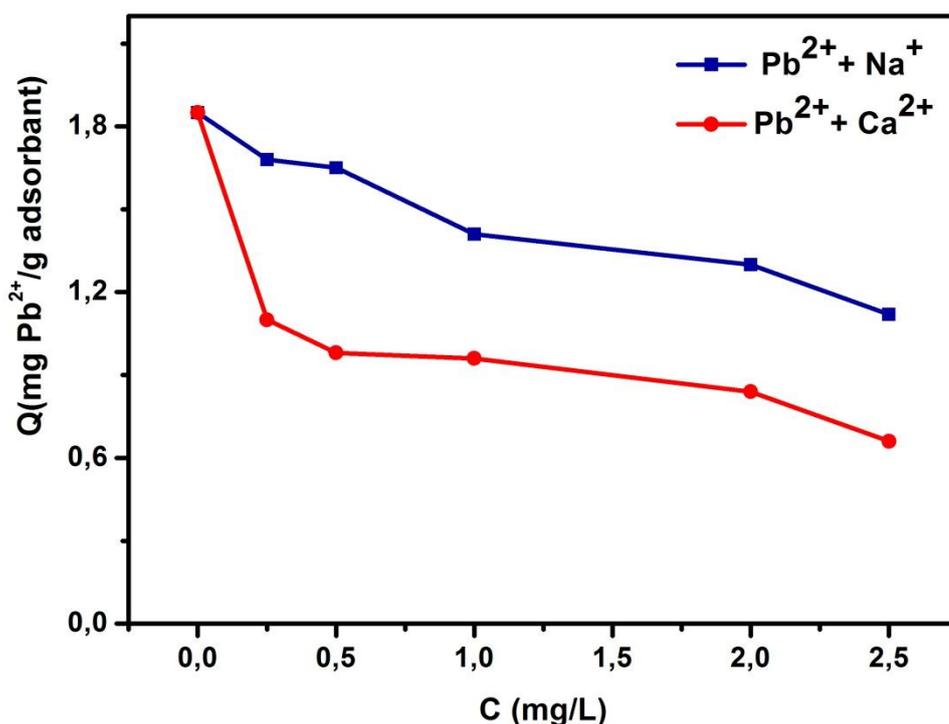


Figure VI.16. Influence de la concentration de NaCl et CaCl_2 sur l'adsorption du plomb

(Conditions: $C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $t = 60 \text{ min}$, $\text{pH} = 5$, $T = 23^\circ \text{C}$, $V = 600 \text{ tr/min}$)

A l'état d'équilibre, la quantité d'adsorption des ions plomb par le support était dépendante de la force ionique. Ce phénomène peut être expliqué par deux facteurs. En premier lieu, l'ion métallique forme des complexes avec les sites de support, qui favorisent l'adsorption lorsque la concentration du sel concurrent est diminuée. Cela pourrait indiquer que l'adsorption entre les groupes fonctionnels de l'adsorbant et le cation métallique était principalement de nature ionique d'interaction, ce qui est cohérent avec un mécanisme d'échange d'ions. Le deuxième facteur est l'influence de la grande force ionique sur le coefficient d'activité des ions de plomb, qui limitent leur transfert à la surface solide [15]. Comme la solution de CaCl_2 a plus de force ionique que la solution de NaCl pour la même

concentration, il a une grande influence sur la quantité d'adsorption. Ces résultats ont montré aussi que l'adsorption compétitive est la principale raison de la diminution de la capacité d'adsorption.

VI.2.2.6. Effet de la matière organique

L'acide humique (HA) possède des propriétés d'échangeur d'ions et des propriétés complexantes grâce à ses nombreux groupements fonctionnels -COOH et -OH.

En présence de HA, la capacité d'adsorption de plomb est considérablement diminuée (tableau VI.3). La raison est que ce métal forme un complexe avec HA en solution, donc il n'est pas adsorbé sur la surface de support. Ainsi une partie de HA peut se fixer sur la surface de support ce qui provoque une réduction de la capacité d'adsorption. Des résultats semblables ont été observés par Sholkovitz et Copland [16] qui ont découvert que l'ajout également de l'acide fulvique dans la solution contenant des ions métalliques Pb, Cu et Cd a empêché l'adsorption de ces cations sur l'argile.

Tableau VI. 3. Effet d'acides humiques sur l'adsorption du plomb par le support B-Ppy

Adsorbant	Capacité d'adsorption (mg/g)	
	Pb ²⁺ seul	Pb ²⁺ + Acide humique
Support B-Ppy	2	1,43

VI.2.2.7. Les isothermes d'adsorption

L'exploitation des résultats selon les lois de Freundlich et de Langmuir est réalisée en considérant une concentration initiale fixe en plomb (10 mg/L) et des doses de support variables. Les formes linéaires de ces isothermes sont représentées dans les figures VI.17 et VI.18.

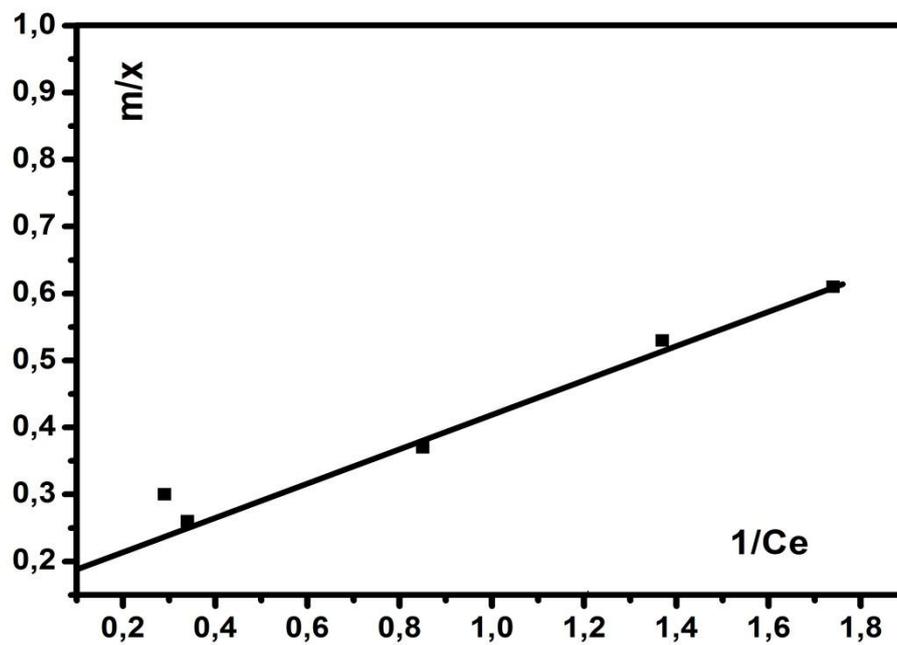


Figure VI.17. Isotherme de Langmuir pour le plomb

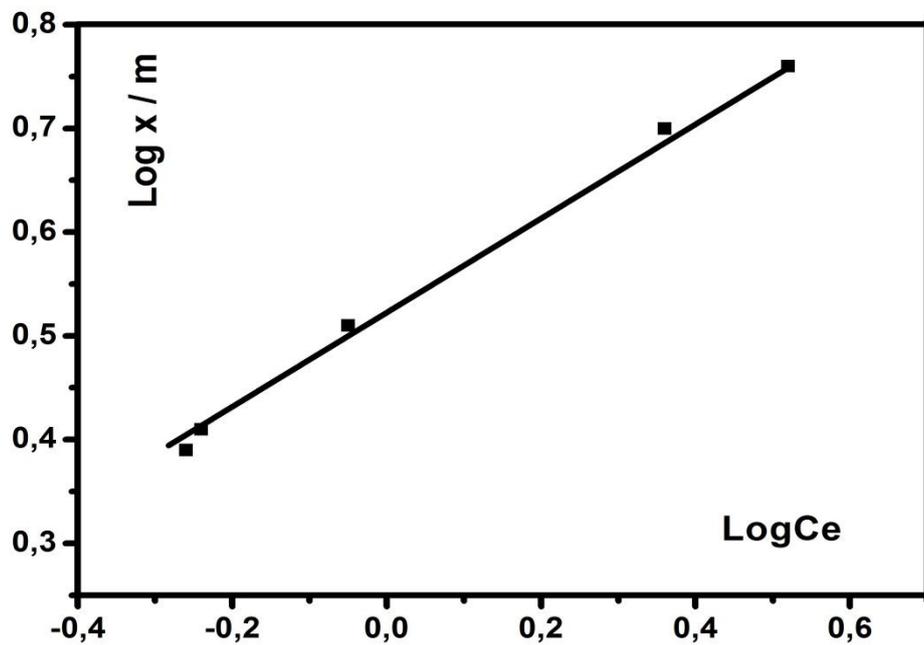


Figure VI.18. Isotherme de Freundlich pour le plomb

Les valeurs des paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich sont regroupées dans le tableau VI.4.

Tableau VI.4. Constantes pour les isothermes de Langmuir et de Freundlich pour le plomb

Adsorbant B-Ppy	Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
	q_m	b	R%	K	n	R%
Pb(II)	5.26	4	99.25	3.32	2.27	98.25

Selon le tableau VI.4, nous pouvons remarquer que les coefficients de corrélation R^2 dépassent 0,98 ce qui montre que les résultats expérimentaux coïncident parfaitement avec la forme linéaire des deux modèles. Pour l'isotherme de Freundlich on remarque que la valeur de n est supérieure à l'unité, ce qui indique une adsorption favorable [17].

VI.2.3. Elimination du zinc par le support B/ PPY

VI.2.3.1. Effet de la concentration initiale

L'étude des capacités d'adsorption du zinc sur le support synthétisé a été menée à différentes concentrations. Les résultats sont montrés sur la figure VI.19.

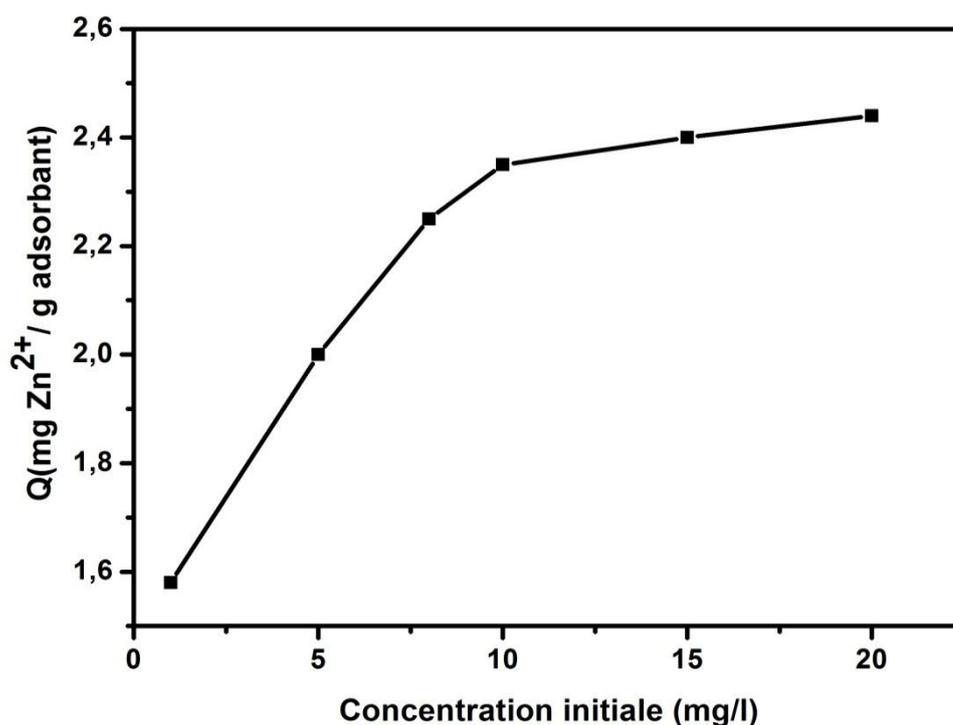


Figure VI.19. L'influence de la concentration initiale sur l'adsorption du zinc

(Conditions: pH = 6, t = 180 min, T = 23°C, V = 600 tr/min)

D'après la courbe obtenue on remarque qu'à chaque fois que la concentration initiale en métal augmente, le rapport de nombre de moles initiales sur la surface spécifique

disponible augmente, et en conséquence la capacité d'adsorption augmente. On explique cela quand le nombre de cations Zn^{2+} qui vont diffuser vers les sites du support solide augmente, engendrant une meilleure capacité d'adsorption jusqu'à un nombre bien précis de concentration $C = 10\text{mg/L}$, et quand le nombre de ces ions devient en excès ($C_0 > 10\text{mg/L}$) il y a une diminution dans l'adsorption. Ceci est expliqué par le fait qu'une fois les sites actifs sont occupés et qu'il y a formation d'une monocouche il y aura des cations métalliques non adsorbés, d'une autre façon la quantité de métal retenue devient plus importante et le nombre de sites vides diminue, ce qui complique le processus d'adsorption [18].

VI.2.3.2. Effet du pH

L'adsorption des ions métalliques est un phénomène fortement influencé par le pH, ceci est dû à l'implication des mécanismes qui sont à leur tour dépendants du pH, tels que l'échange d'ions, ou encore la rétention par des forces électrostatiques. Il est rappelé que le pH des solutions métalliques de concentration initiale 10mg/L a été ajusté par addition de soude ou d'acide chlorhydrique et pour un temps de contact de 180 minutes.

L'adsorption des cations Zn^{2+} sur le support B-Ppy à différents pH est montrée sur la figure VI.20.

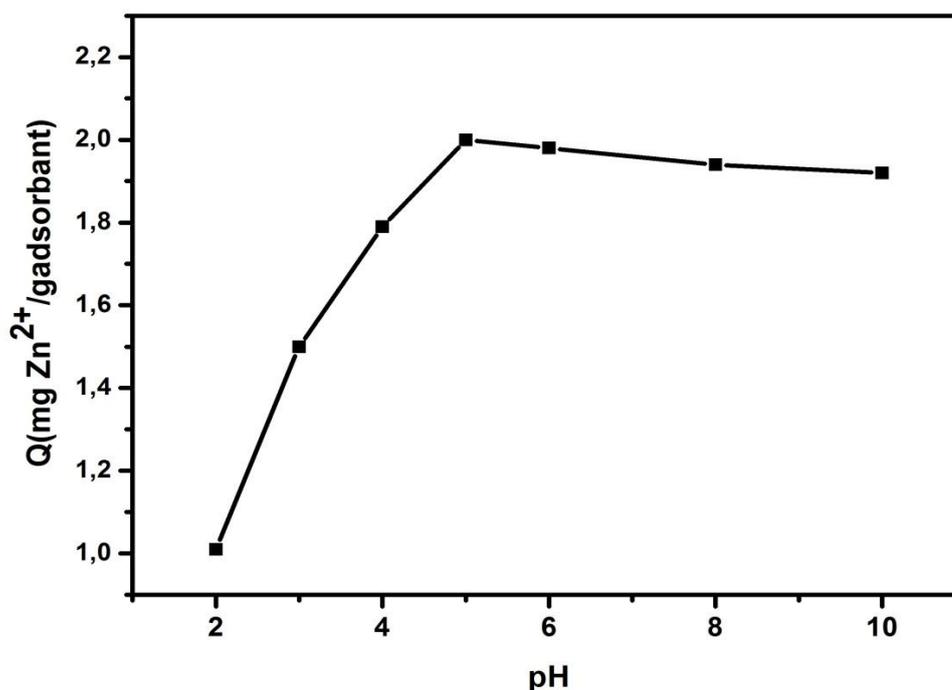


Figure VI.20. L'effet du pH sur l'adsorption du zinc

(Conditions: $C_0 = 10\text{ mg/L}$, $t = 180\text{ min}$, $t = 23\text{ °C}$, $V = 600\text{ tr/min}$)

Nous remarquons que la capacité d'adsorption augmente d'autant plus que le pH augmente jusqu'à atteindre une capacité d'adsorption maximale, à pH = 5.

Aux pH légèrement acide (allant de 4 à 6), l'adsorption est plus prononcée, et la courbe d'adsorption passe à travers un maximum.

Au milieu basique (pH= 8-9-10), le taux d'adsorption est diminué, cette diminution est notamment due à l'hydrolyse et la précipitation de ce métal à ces pH.

D'une façon générale, il est peut être conclu qu'à des pH fortement acides, le taux d'adsorption est faible. Dans un domaine de pH de 4-6, le support devient plus efficace pour la dépollution et les plateaux de saturation sont atteints. En effet à pH assez faible, la concentration en H^+ est élevée et le support reste sous une forme protonée ne donnant lieu à aucun échange avec les cations métalliques. Il y a aussi une compétition assez importante entre les cations de zinc et les espèces H^+ [19], et où le meilleur taux de fixation du métal a lieu à des valeurs de pH de 4 à 6. A des valeurs de pH élevées, la fixation diminue fortement à cause de la précipitation des ions métalliques, sous forme d'hydroxydes.

VI.2.3.3. Effet du temps de contact

L'étude expérimentale permis de suivre les variations ayant lieu dans la phase liquide, la figure VI.21 montre la cinétique d'adsorption exprimée comme étant la variation avec le temps de la quantité de cation adsorbée par gramme de support. Il peut être constaté qu'une phase rapide a d'abord lieu avant d'atteindre la saturation entre les deux phases. Il faut noter que la valeur de la quantité de polluant retenue à l'équilibre est calculée à partir de la concentration du filtrat, obtenue directement à partir des dosages par spectroscopie d'absorption atomique (SOLAR, Thermo Elemental).

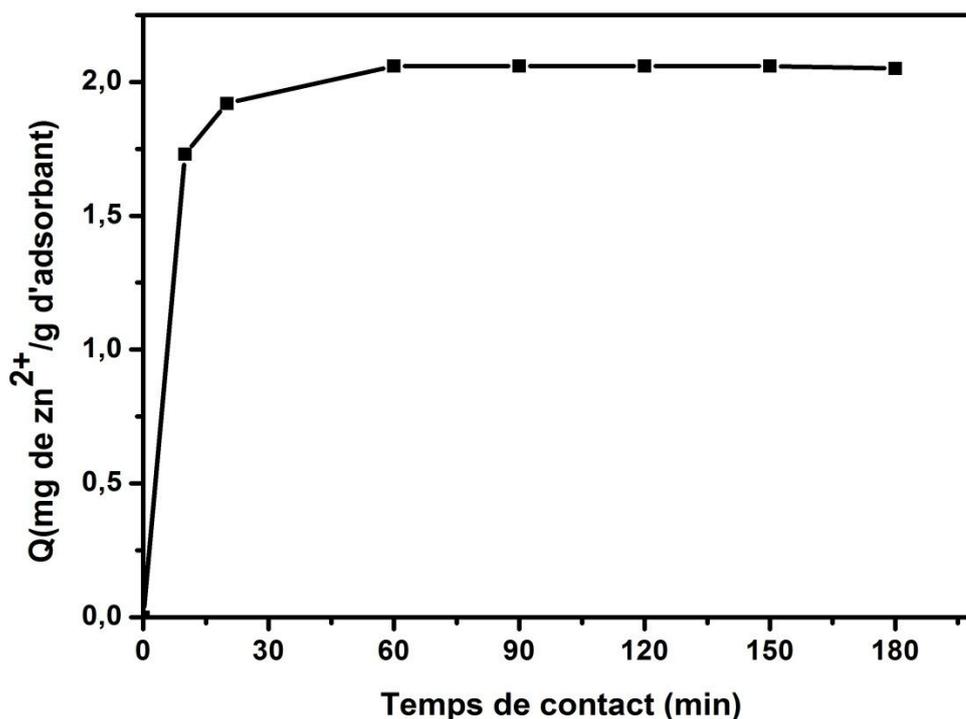


Figure VI.21. L'effet du temps de contact sur l'adsorption du zinc

(Conditions: $C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $t = 180 \text{ min}$, $\text{pH} = 6$, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$, $V = 600 \text{ tr/min}$)

Nous pouvons distinguer deux étapes au cours de la cinétique d'adsorption du zinc par le support. Au cours de la première étape, une augmentation rapide jusqu'à l'équilibre est atteinte pratiquement au bout de 60 minutes, ceci s'explique par une fixation rapide des ions de zinc sur la surface de l'adsorbant, c'est l'étape qui correspond à un échange ionique rapide [20]. La deuxième étape de la cinétique montre une augmentation plus lente du taux d'élimination jusqu'au temps d'équilibre.

Ces résultats montrent clairement qu'une augmentation dans le temps de contact entraîne une amélioration dans l'élimination du zinc par le support, donc le temps de contact agit favorablement sur l'adsorption.

VI.2.3.4. Effet de la variation du potentiel électrocinétique

Le potentiel zêta est un autre paramètre caractérisant la structure de la double couche électrique formée autour des particules solides. Les résultats des mesures de potentiel zêta de support avant et après adsorption du zinc sont représentés sur la figure VI.22.

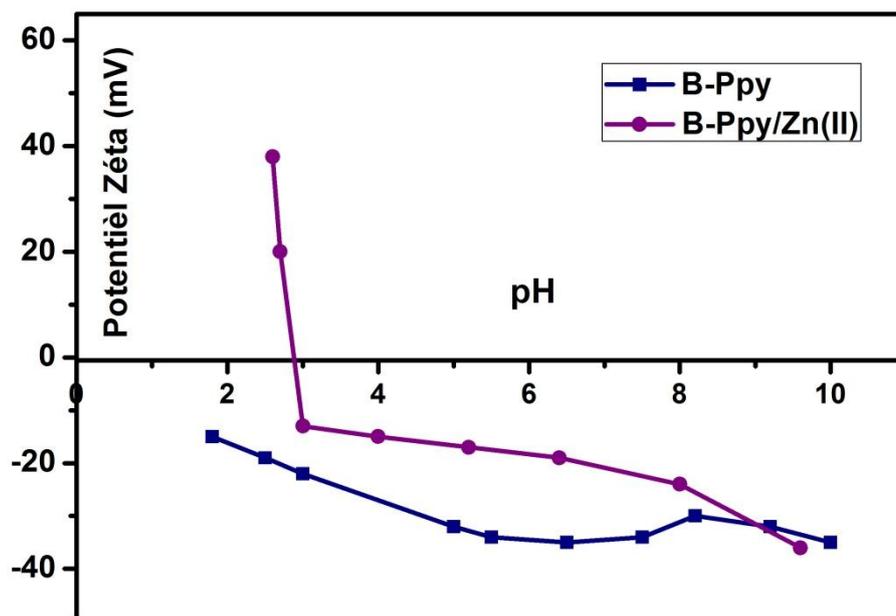


Figure VI.22. Étude comparative des variations du potentiel zêta de support avant et après adsorption du zinc (Conditions: $C_0 = 10$ mg/L, $t = 60$ min, $\text{pH} = 5$, $T = 23^\circ \text{C}$, $V = 600$ tr / min)

On remarque que pour un large domaine de pH et pratiquement jusqu'à pH 8, le potentiel de support ayant fixé du zinc est moins négatif que le potentiel correspondant de support B-Ppy. La charge globale de support est donc moins négative.

V.2.3.4. Effet des ions compétitifs

On a voulu tester l'adsorption des ions zinc, mélangés individuellement à des ions Ca^{2+} et Na^+ pour se retrouver avec une solution initiale à 10 mg/L d'ions zinc et une variation de 0,1 à 2,5 mg/L de ces ions communs. Comme pour les autres effets, la température est à 23°C , la vitesse d'agitation, à 600 tours/mn, la charge en adsorbant est fixée à 4g/L, pour un temps de réaction de 60 minutes. Les résultats obtenus, sont montrés dans la figure VI.23.

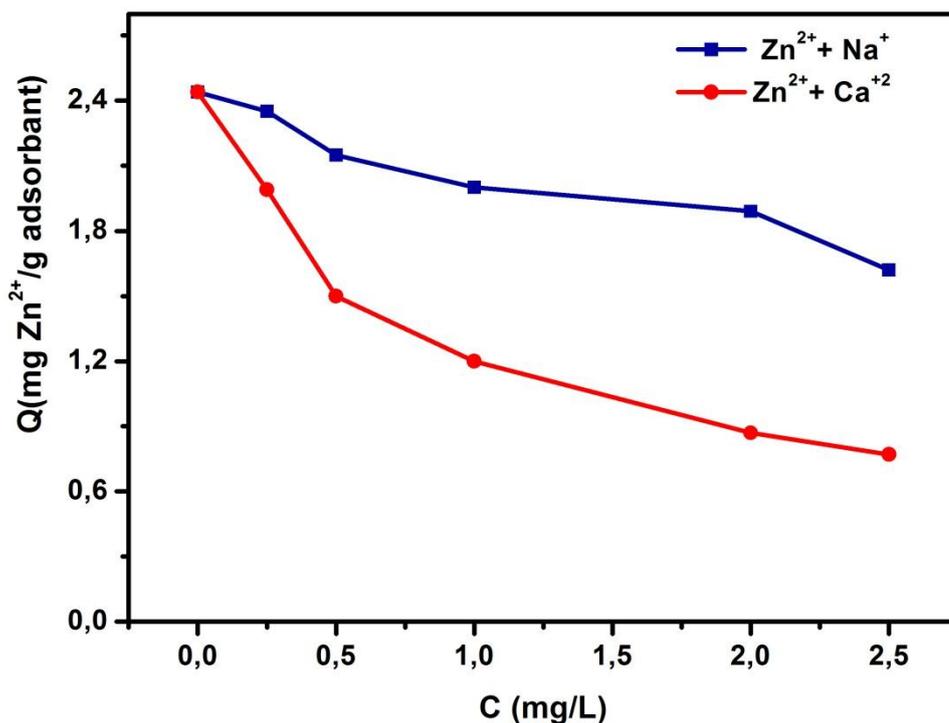


Figure VI.23. Influence de la concentration de NaCl et CaCl₂ sur l'adsorption du zinc

(Conditions: Co = 10 mg/L, t = 60min, pH = 5, T = 23 ° C, V = 600 tr / min)

A partir de cette figure, on observe que la quantité des ions Zn(II) adsorbée diminue avec l'augmentation de la force ionique des ions communs [21]. Ce phénomène peut être attribué à l'augmentation de la concentration de Ca²⁺ et Na⁺ avec l'augmentation de la force ionique, ainsi à la présence d'une concurrence entre ces ions et les ions Zn²⁺ pour les sites d'adsorption sur le support.

VI.2.3.5. Effet de la matière organique

Une étude de l'effet de la présence d'acides organiques lors des tests d'adsorption des ions zinc, a également été menée. Il s'agit, en l'occurrence, des acides humiques, mélangés individuellement à une solution d'ions zinc de concentration de 10mg/L. La charge en support est toujours fixée à 4g/L, pour une température de 23°C, une vitesse d'agitation de 600 tr/min et un pH égale à 5. Les résultats de la capacité d'adsorption, sont montrés dans le tableau VI.5.

La présence de HA pourrait modifier de manière significative les mécanismes d'adsorption, l'enlèvement et le transport des ions zinc par le support dans le milieu aquatique.

En effet, nous observons que la capacité d'adsorption du zinc est réduite de 2,4 à 1,7 mg/g. probablement c'est parce qu'une partie de HA ajouté a été adsorbée sur les particules de support et une quantité de HA a été complexée avec le zinc, ce qui perturbe la fixation de ce dernier sur le support. Bien que HA et le support aient des charges négatives, une partie de la HA aurait pu s'adsorber sur les charges positives se trouvant sur la surface de support [22].

Tableau VI.5. Effet d'acides humiques sur l'adsorption du zinc par le support B-Ppy

Adsorbant	Capacité d'adsorption (mg/g)	
	Zn ²⁺ seul	Zn ²⁺ + Acide humique
Support B-Ppy	2,4	1,7

VI.2.3.6. Les isothermes d'adsorption

Les résultats expérimentaux de la rétention du zinc sont testés sur ces deux modèles d'adsorptions. Il en résulte les figures suivantes :

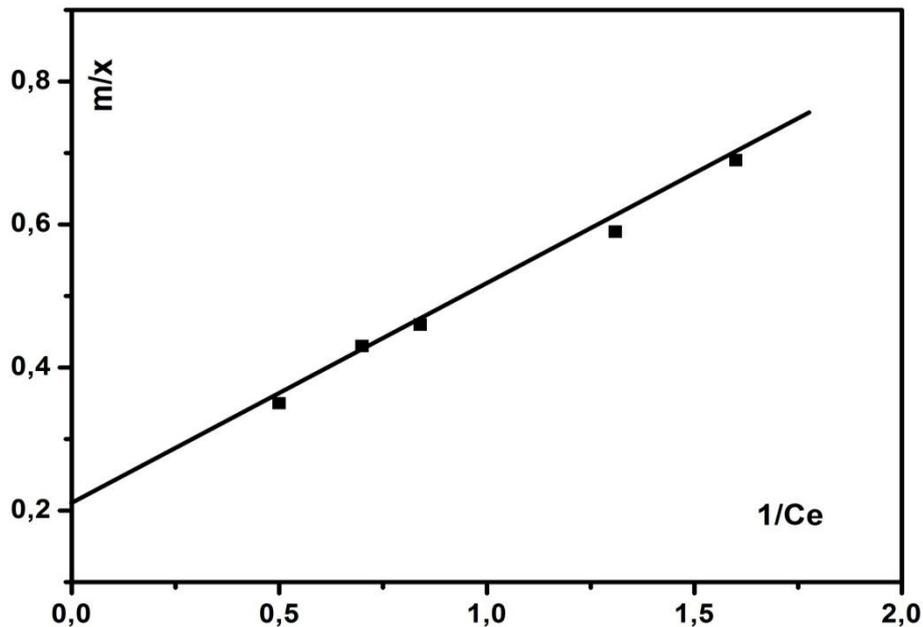


Figure VI.24. Isotherme de Langmuir pour le zinc

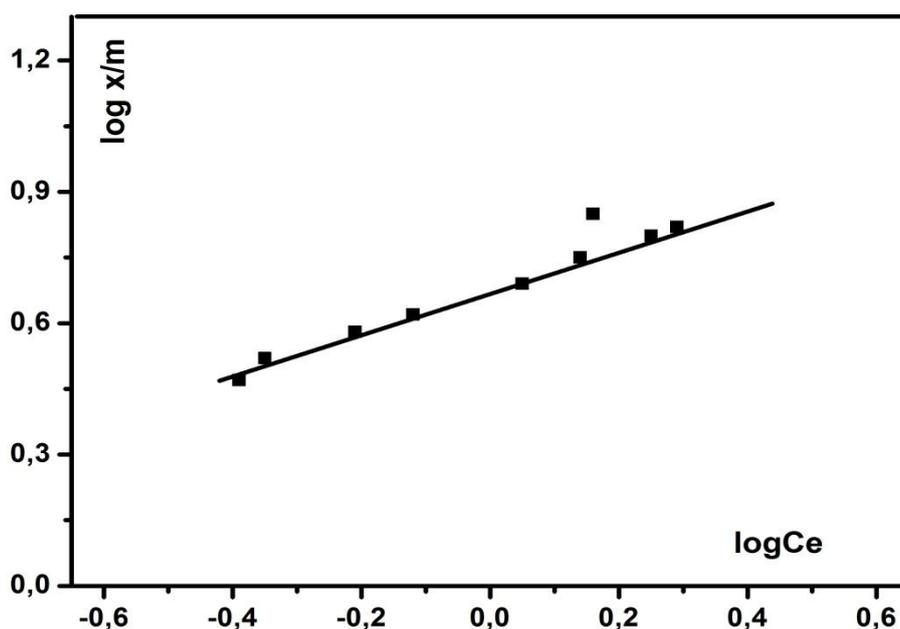


Figure VI.25. Isotherme de Freundlich pour le zinc

L'application de ces formes linéarisées des équations de Langmuir et Freundlich dans le cas de cette étude a permis de vérifier que ces deux modèles étaient applicables et que le pouvoir adsorbant varie dans le même sens que ces deux derniers.

Les diverses constantes déduites des équations des droites obtenues sont regroupées dans le tableau suivant.

Tableau VI.6. Constantes des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour le zinc

Adsorbant B-Ppy	Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
	q_m	b	R%	K	n	R%
Zn(II)	6,66	4,34	98.70	4.89	2.17	97.30

Le modèle le plus fiable des deux modèles est le modèle de Langmuir de fait de son facteur de corrélation qui dépasse 98%, et la quantité maximale d'adsorption de support en zinc $q_m = 6,66$ mg/g, justifié de même par le facteur de séparation R_L , qui est compris entre les valeurs limites de validité ($R_L = 0,067$). Des résultats similaires ont été trouvés par une autre étude [23] pour l'adsorption des métaux lourds sur la montmorillonite.

VI.2.4. Elimination du cadmium par le support B/ PPY

VI.2.4.1. Effet de la concentration initiale

Dans le but d'évaluer le rôle joué par la concentration initiale du métal lors du traitement par adsorption, nous avons réalisé des expériences en gardant tous les paramètres constants, à savoir : le pH, le temps de contact et la dose de l'adsorbant. On fait varier la concentration du cadmium de 1 à 20 mg/L. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure VI.26.

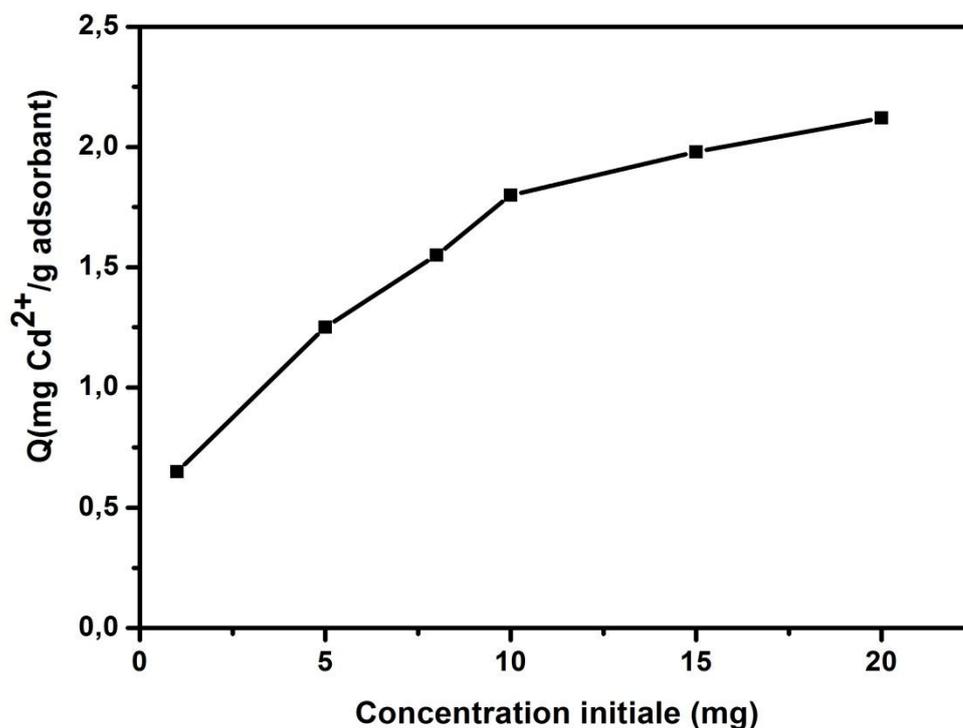


Figure VI.26. L'influence de la concentration initiale sur l'adsorption du cadmium

(Conditions: pH= 5, t = 180 min, T = 23°C, V = 600 tr/min)

Selon les résultats présentés sur la figure V.26, nous pouvons constater que le taux de fixation augmente avec la concentration initiale du métal, Ceci est normal car à une concentration initiale plus élevée les sites actifs sont plus efficaces pour l'adsorption en raison d'une force d'entraînement supérieure, par un gradient de concentration plus élevé. L'augmentation de la concentration conduit à augmenter la collision entre les ions de cadmium et les sites actifs, ce qui est un facteur important dans la cinétique d'augmentation de la vitesse des réactions chimiques. Aussi cette augmentation est due à la disponibilité des ions de cadmium pour l'adsorption. Ces caractéristiques d'adsorption indiquent que la saturation

de la surface dépend de la concentration initiale d'ions métalliques, car cela détermine la quantité d'ions métalliques adsorbés par le support en présence de sites actifs disponibles. Des résultats similaires ont été obtenus par d'autres chercheurs [24, 25].

VI.2.4.2. Effet du pH

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus de l'adsorption. Ce paramètre agit à la fois sur la solubilité et sur l'état d'ionisation de l'adsorbant. Pour optimiser le pH, une étude de l'adsorption du Cd(II) en fonction de la variation du pH allant de 1 à 10 est réalisée avec une concentration initiale de 10 mg/L, un temps de contact de 180min et une dose de l'adsorbant de 4 g/L.

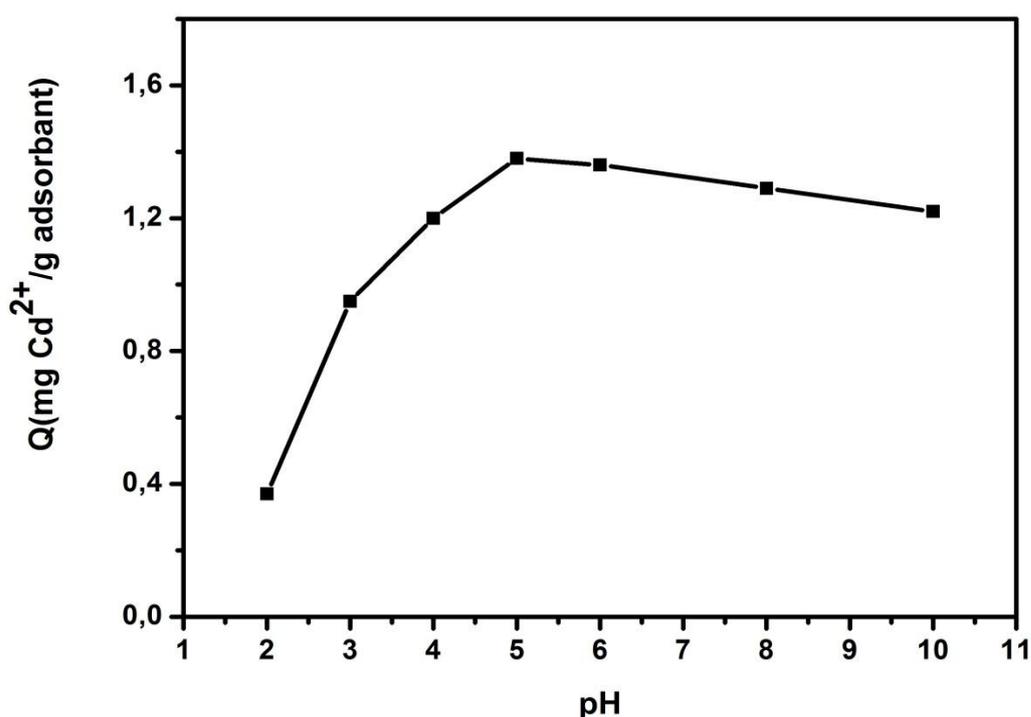


Figure VI.27. L'effet du pH sur l'adsorption du cadmium

(Conditions: $C_0 = 10$ mg/L, $t = 180$ min, $t = 23$ ° C, $V = 600$ tr/min)

Les résultats montrent que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation du pH jusqu'à atteindre une capacité d'adsorption optimale à pH= 5, à des pH très acides nous avons remarqué que l'adsorption n'est pas aussi importante, c'est dû à la charge positive qui domine la surface de l'adsorbant, ainsi une répulsion électrostatique sensiblement élevée existe entre les charges positives de la surface de l'adsorbant causées par les protons H^+ et les charges positives du cadmium. Ces résultats concordent avec ceux obtenus par Francesca

Pagnanelli et al [26]. Entre pH 4 et 7 on remarque une augmentation de la capacité d'adsorption ce qui peut être expliqué par la dissociation des sites actifs sur la surface de l'adsorbant et qui deviennent chargés négativement ce qui cause l'attraction du cadmium chargé positivement dans la solution. A pH supérieure à 7, une diminution de la capacité d'adsorption est observée en raison de la précipitation de cadmium sous forme d'hydroxydes.

VI.2.4.3. Effet du temps de contact

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de métal adsorbée à différents intervalles de temps, le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux polluées [27]. Les expériences de l'étude de la cinétique d'adsorption sont réalisées sur une solution à concentration initiale en Cd (II) de 10 mg/L au pH = 5, avec une dose d'adsorbant de 4 g/L. À intervalles de temps distincts, des échantillons sont prélevés et filtrés avant dosage spectrophotométrique. La courbe caractéristique de la cinétique d'adsorption est présentée sur la figure VI.28.

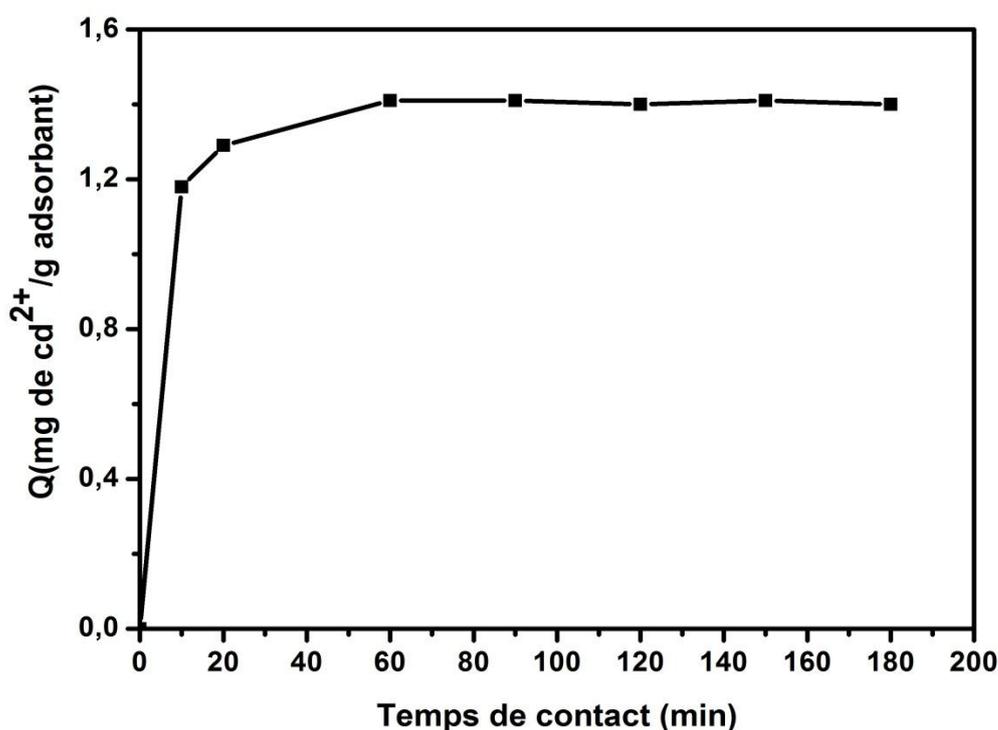


Figure VI.28. L'effet du temps de contact sur l'adsorption du cadmium

(Conditions: $C_0 = 10$ mg/L, $t = 180$ min, pH = 5, $T = 23$ ° C, $V = 600$ tr/min)

D'après cette courbe, nous constatons deux phases d'adsorption dont la première est rapide, tandis que la seconde est lente jusqu'à l'obtention d'un palier. Le maximum du taux d'élimination du cadmium est obtenu pour un temps de contact de 60min. Au-delà de cette durée, la capacité d'adsorption demeure constante. Des résultats semblables ont été observés par Namasivayam et Ranganathan [28] et Ajmal et al [29].

VI.2.4.4. Effet de la variation du potentiel électrocinétique

Le potentiel zêta est une propriété physique mesurée à partir d'une particule en suspension. En effet des solutions de support seul et de support chargé par du cadmium ont été préparées en suspension à un pH = 5. Les résultats sont montrés sur la figure suivante :

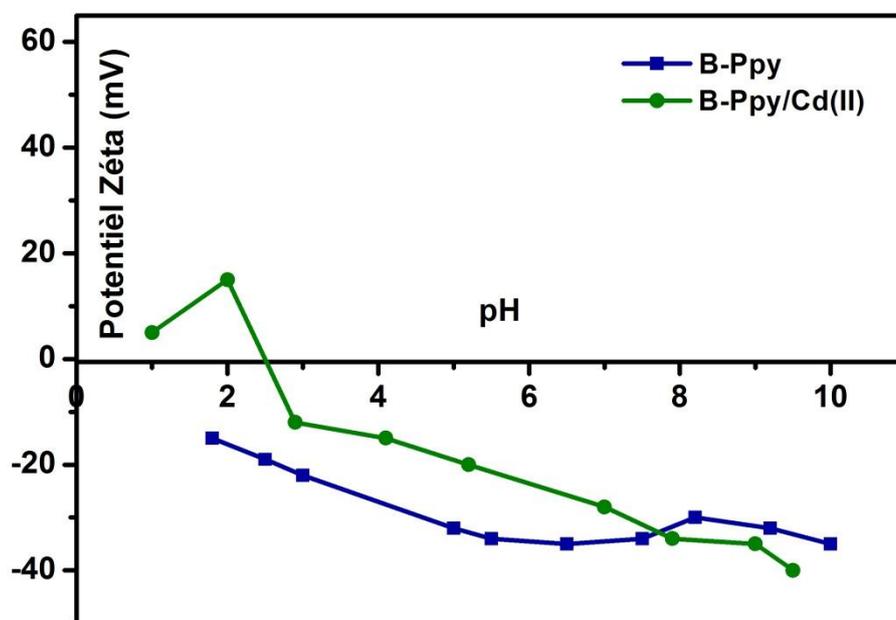


Figure VI.29. Étude comparative des variations du potentiel zêta de support avant et après adsorption du cadmium (Conditions: $C_0 = 10$ mg/L, $t = 60$ min, $pH = 5$, $V = 600$ tr/min)

Nous remarquons que le potentiel zêta de support avant et après adsorption du cadmium diminue lorsque le pH augmente. Le pH auquel le potentiel zêta est nul est appelé le point de charge zéro (ZPC). A un pH inférieur à la ZPC, le support a une charge nette positive en surface, dans le cas inverse, le support aura une charge nette négative. Les résultats montrent que le support a un point de charge nulle voisin de 1 avant adsorption et

voisin de 2,6 après adsorption du cadmium, ces valeurs de ZPC sont inférieures au pH de la solution ce qui favorise l'adsorption des ions cadmium sur le support.

VI.2.4.5. Effet des ions compétitifs

Les effets de la concentration de sel sur les valeurs de la capacité d'adsorption pour le cadmium ont été analysés sur la concentration de NaCl et CaCl₂ varie de 0,1 à 2,5 mg/L, et les résultats sont représentés dans la figure suivante.

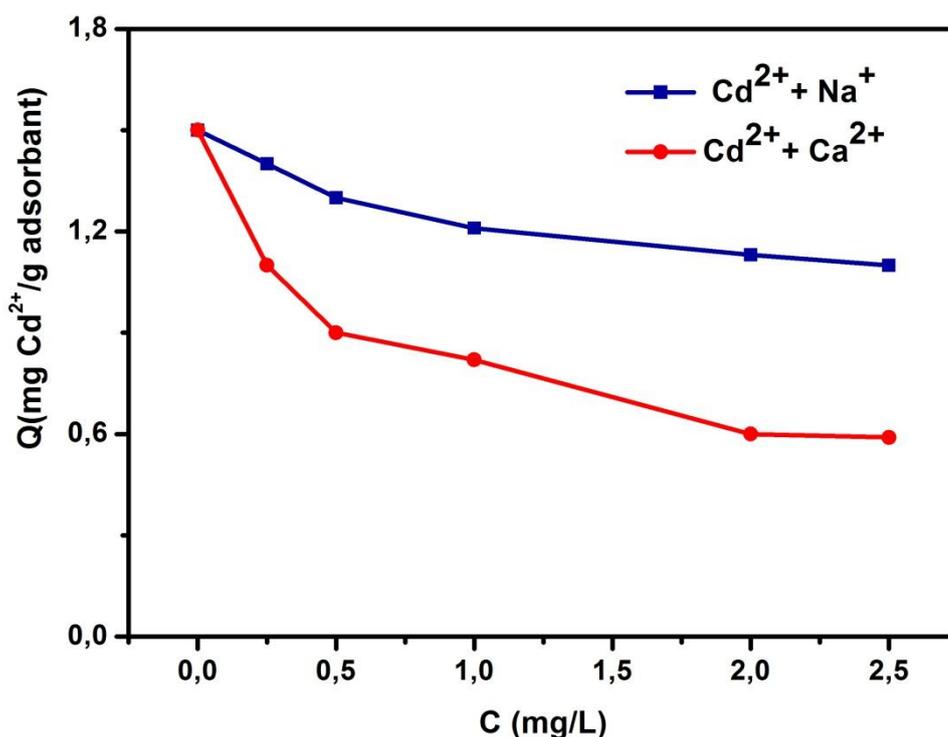


Figure VI.30. Influence de la concentration de NaCl et CaCl₂ sur l'adsorption du cadmium
(Conditions: C₀ = 10 mg/L, t = 60 min, pH = 5, T = 23 ° C, V = 600 tr/min)

Nous remarquons que l'adsorption est meilleure dans des solutions contenant des ions de sodium que celles ayant des ions calcium. Ceci peut être expliqué par le fait que Ca²⁺ est en compétition avec Cd(II) pour les sites d'adsorption de la surface externe de support en particulier aux forces ioniques élevées, et que Na⁺ peut rivaliser avec Cd(II) pour les sites de la surface interne mieux que Ca²⁺. Compte tenu du fait que le support présente une plus grande surface interne qu'externe [30], on remarque que l'adsorption du cadmium en présence de Na⁺ est moins faible qu'en présence de Ca²⁺ [31].

VI.2.4.6. Effet de la matière organique

L'acide humique possède d'excellentes propriétés de liaison et des interactions électrostatiques avec des métaux lourds, conduisant à des complexes organométalliques. Ces complexes peuvent affecter l'adsorption de cadmium sur le support. L'adsorption de ce métal en présence de HA peut dépendre de plusieurs facteurs, tels que la charge de surface de support et le type des groupes fonctionnels dans HA, la concentration de HA, etc.

L'addition de HA à la solution de cadmium réduit significativement l'adsorption de ce métal sur le support. Cette réduction est due à la fixation de HA sur les sites actifs de l'adsorbant et aussi à la formation des complexes dans la solution entre HA et les ions de cadmium, ce qui a empêché l'adsorption ou la fixation de ce métal sur la surface de support. Par conséquent, la capacité d'adsorption qui était au départ 1,4 mg/g chute au 0,62 mg/g comme le montre le tableau suivant :

Tableau VI.7. Effet d'acides humiques sur les capacités d'adsorption de support B-Ppy

Adsorbant	Capacité d'adsorption (mg/g)	
	Cd ²⁺ seul	Cd ²⁺ + Acide humique
Support B-Ppy	1,4	0,62

VI.2.4.7. Les isothermes d'adsorption

Dans le but de confirmer et de compléter l'étude de l'adsorption du Cd(II) sur le support, nous avons appliqué les isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich à partir des résultats obtenus dans l'étude de l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption du Cd(II) sur ce composite. Les isothermes sont représentées dans les figures VI.31 et VI.32.

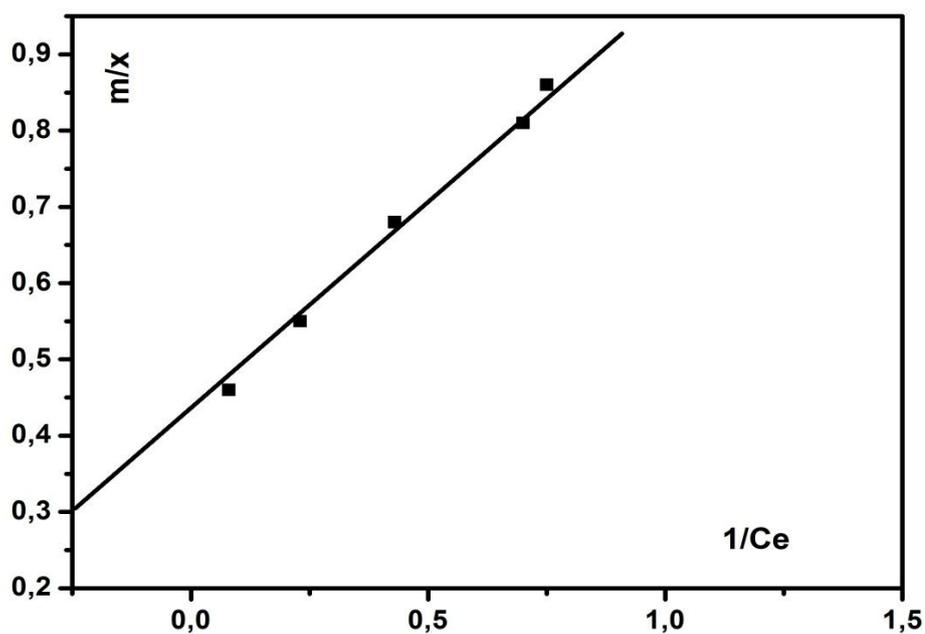


Figure VI.31. Isotherme de Langmuir pour le cadmium

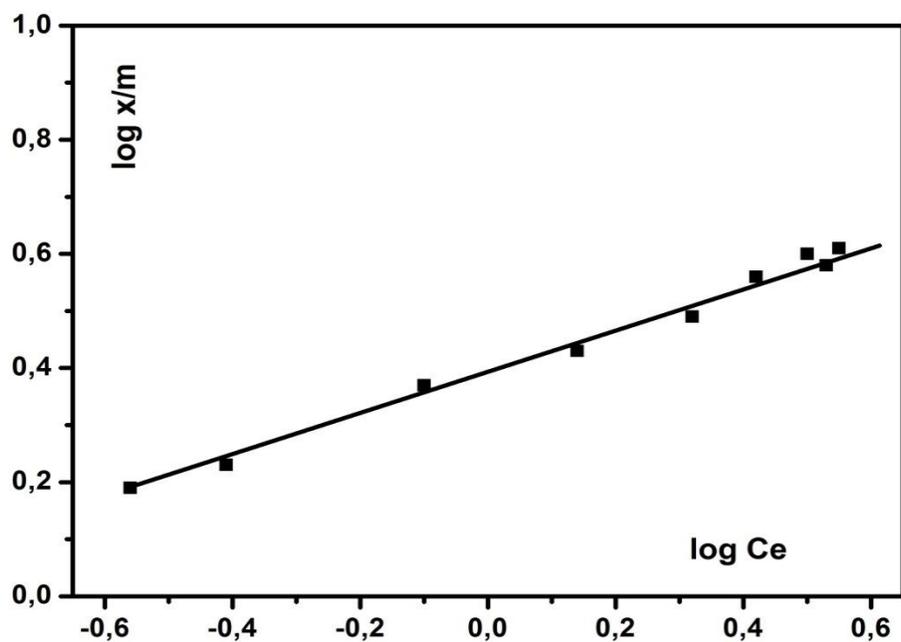


Figure VI.32. Isotherme de Freundlich pour le cadmium

Grâce à un ajustement par la méthode des moindres carrées, nous avons obtenu pour les lois de Freundlich et de Langmuir des droites avec des coefficients de corrélation très satisfaisants

Les constantes q_e , b , K et n ont été calculées à partir de la pente et l'interception, les valeurs de ces paramètres sont données dans le tableau VI.8.

Tableau VI.8. Constantes des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour le cadmium

Adsorbant B-Ppy	Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
	q_m	b	R%	K	n	R%
Cd(II)	3.22	1.66	99.25	2.56	2.85	98.00

On note que les coefficients de corrélation est de l'ordre de 0,992 et 0,980 indiquant une bonne corrélation entre les données expérimentales et les modèles.

VI.3. Comparaison avec la bentonite seule

La capacité maximale d'adsorption de support B-Ppy déterminée par le modèle de Langmuir pour les quatre cations métalliques est comparée avec la bentonite activée (Figure VI.33, VI.34, VI.35 et VI.36). Les résultats montrent que l'adsorption des ions métalliques sur la bentonite activée par H_2SO_4 est sensiblement améliorée par le traitement sur le support B-Ppy. Cette amélioration se traduit par 73,65% pour le chrome, 68,68% pour le plomb, 71% pour le zinc et 65% pour le cadmium.

Les différences dans les capacités d'adsorption des deux adsorbants sont attribuées aux propriétés de l'adsorbant telles que la structure, les groupements fonctionnels et la surface spécifique. On peut estimer que l'intercalation du polymère (polypyrrole) dans la bentonite augmente la surface spécifique de cette dernière et provoque une amélioration du phénomène d'adsorption.

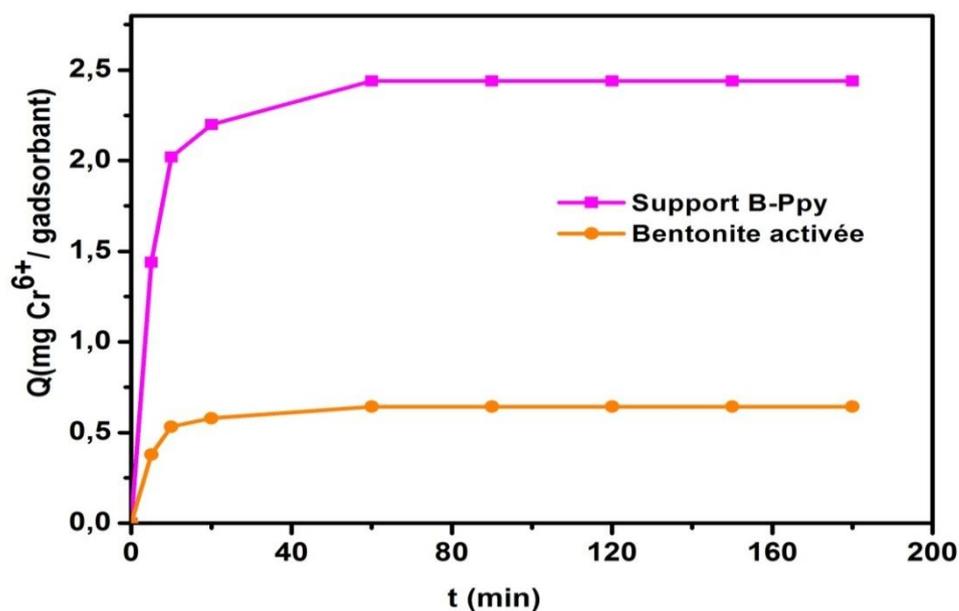


Figure VI.33. Comparaison de la capacité d'adsorption du Cr(VI) sur la Bentonite activée et sur le support Bentonite activée-Polypyrrole

(Conditions: $C_0 = 10$ mg/L, $t = 180$ min, $\text{pH} = 2$, $T = 23$ °C, $V = 600$ tr/min)

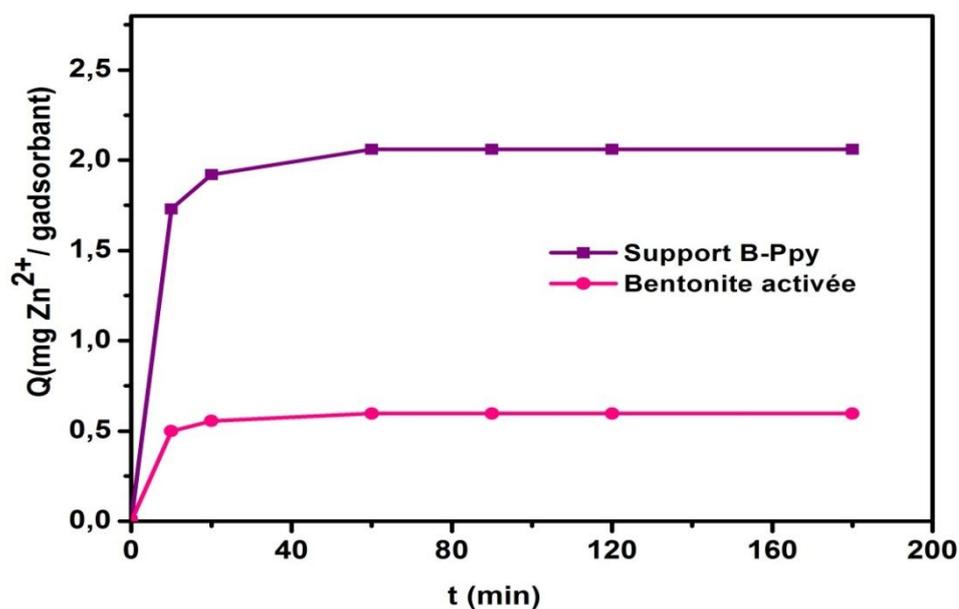


Figure VI.34. Comparaison de la capacité d'adsorption du Zn(II) sur la Bentonite activée et sur le support Bentonite activée-Polypyrrole

(Conditions: $C_0 = 10$ mg/L, $t = 180$ min, $\text{pH} = 5$, $T = 23$ °C, $V = 600$ tr/min)

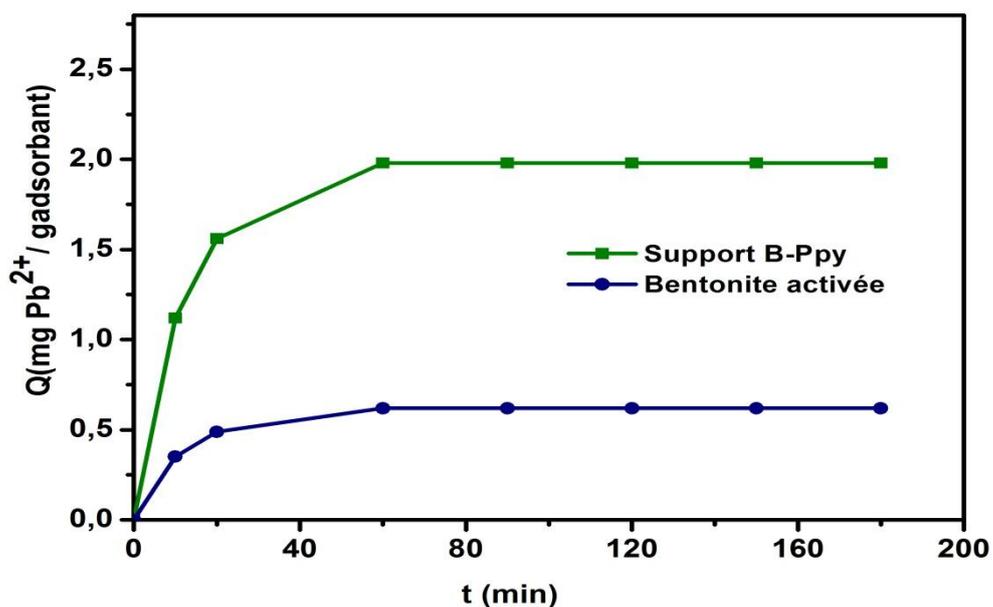


Figure VI.35. Comparaison de la capacité d'adsorption du Pb(II) sur la Bentonite activée et sur le support Bentonite activée-Polypyrrole

(Conditions: $C_0 = 10$ mg/L, $t = 180$ min, pH = 5, $T = 23$ °C, $V = 600$ tr/min)

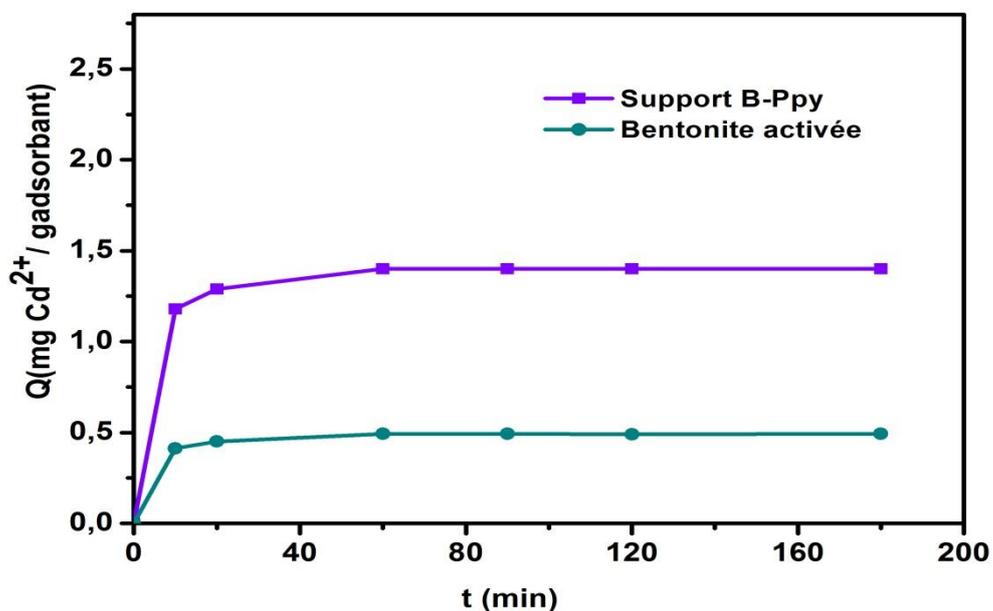


Figure VI.36. Comparaison de la capacité d'adsorption du Pb(II) sur la Bentonite activée et sur le support Bentonite activée-Polypyrrole

(Conditions: $C_0 = 10$ mg/L, $t = 180$ min, pH = 5, $T = 23$ °C, $V = 600$ tr/min)

VI.4. La régénération

Les adsorbants polymériques présentent des avantages intéressants comme la grande capacité d'adsorption, la sélectivité et aussi la facilité d'être régénérer [32]. La régénération est une méthode économique, pour minimiser le cout de processus et aussi pour récupérer les polluons extraits des solutions [33].

Pour la régénération de support B-Ppy, nous avons réalisé des essais de désorption en utilisant une solution de NaOH (2M). La méthode utilisée consiste à agiter une quantité de support dans la solution basique (1g de support dans 100 ml de soude) pendant 60min et de doser ensuite la concentration de cation métallique dans cette solution après filtration. Le support régénéré est alors utilisé pour réaliser un nouvel essai d'adsorption. Des capacités d'adsorption identiques à ceux obtenues pendant le premier essai ont été décelées. Ce résultat nous a conduit par la suite à étudier l'effet du nombre de cycle (nombre de fois) d'adsorption-désorption des cations métalliques pour déterminer l'efficacité de régénération. Les résultats de la figure VI.37 montrent que les quantités de cation adsorbées et désorbées pour un même cycle sont pratiquement égales avec une petite diminution au cours de la régénération pour les 5 cycles réalisés.

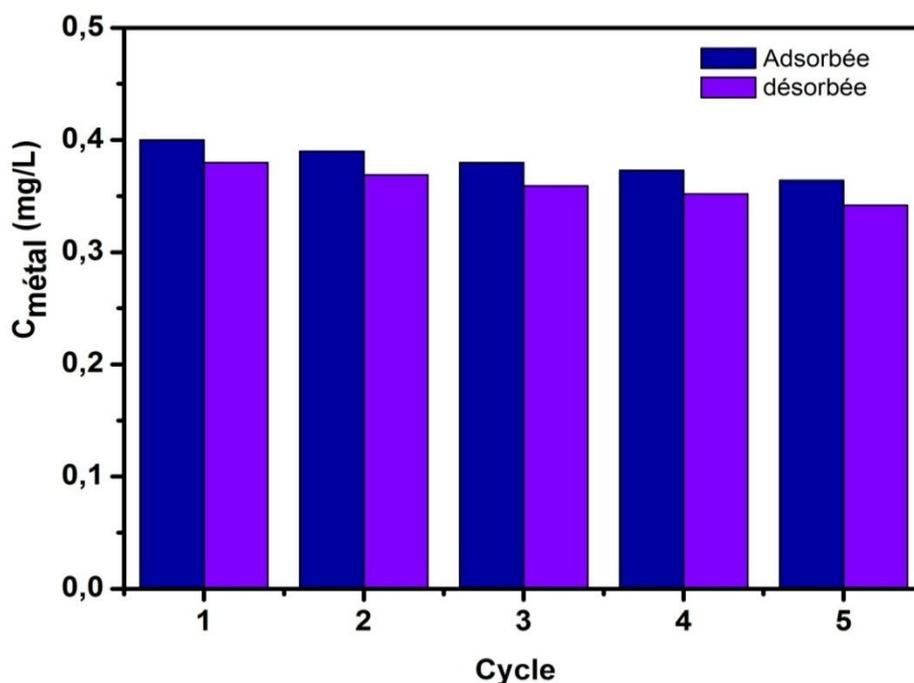


Figure VI.37. Quantités de métal adsorbées et désorbées pendant 5 cycles d'adsorption-désorption

- [1] Baral S.S, Das S.N, Chandhury G.R, Rath P, Adsorption of Cr (VI) by treated weed salvinia cucullata: Kinetics and mechanism. *Adsorption*. 2008, 14, 111-121.
- [2] Devaprasath P.M, Solomon J.S, Thomas B.V, Removal of Cr (VI) from aqueous solution using natural plant material. *J. Appl. Sci. Environ. Sanita*. 2007, 2, 77-83.
- [3] Lei Y, Qian X. Shen J, An X, Integrated reductive/ adsorptive detoxification of Cr(VI)-contaminated water by polypyrrole/cellulose fiber composite. *Ind. Eng. Chem. Res*. 2012, 51, 10408–10415.
- [4] Neetu Tewari, Guha B.K , Vasudevan P, Adsorption study of hexavalent chromium by bentonite clay. *Asian. J. Chem*. 2005, 17(4), 2184-2190.
- [5] Kumar A.S.K, Kalidhasan S, Rajesh V, Rajesh N, Application of cellulose clay composite biosorbent toward the effective adsorption and removal of chromium from industrial wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res*. 2012, 51, 58–69.
- [6] Khraisheh M.A, Al-Degs Y.S, Allen SJ and Ahmed NM. Elucidation of controlling steps of reactive dye adsorption on activated carbon. *Ind. Eng. Chem. Res*. 2002, 4, 1651-1657.
- [7] Dogan M, Alkan M, Turkyilmaz A, Ozdemir Y, Kinetics and mechanism of removal methylene blue by adsorption onto perlite. *J. Hazard. Mater*. 2004, 109, 141-148.
- [8] Anbalagan k, Juliet J.C, Adsorption of Cr (VI) ion into activated alumina dust, adsorption isotherms and kinetics. *Ind. J. Chem*. 2004, 43(1), 45-50.
- [9] Babu B.V, Gupta S, Adsorption of Cr (VI) using activated neem leaves: Kinetic studies. *Adsorption*. 2008, 14, 85-92.
- [10] Vimalar R, Das N, Biosorption of cadmium and lead from aqueous solution using mushrooms: a comparative study. *J. Hazard. Mater*, 2009, 168, 376-382.
- [11] Niu H, Shu X, Wang J.H, Volesky B, Removal of lead from aqueous solutions by *Penicillium* biomass. *Biotechnol. Bioeng*. 1993, 42, 785–787.
- [12] Sölenner M, Tunali S, Safa Özcan A, Özcan A, Gedikbey T, Adsorption characteristics of lead(II) ions onto the clay/poly(methoxyethyl)acrylamide (PMEA) composite. *Desalination*. 2008, 223, 308–322.
- [13] Dawodu F. A, Akpomie G. K, Abuh M. A, Batch Sorption of Lead(II) From Aqueous Stream by “Ekulu” Clay-Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies from aqueous solutions. *Int. J. Multi. Sci. Eng*. 2012, 3(10), 32-37.
- [14] Gercel O et al, Adsorption of lead (II) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass material of *Euphorbia rigida*. *Chem. Eng. J*. 2007,132, 289 - 297.

- [15] Corinne R, Jacques D, Fanny M.R, Acid/base and Cu(II) binding properties of natural organic matter extracted from wheat bran: modeling by the surface complexation model, *Water Res.* 2000, 34, 1327–1339.
- [16] Sholkovitz E.R., Copland D, The coagulation, solubility and adsorption properties of Fe, Mn, Cu, Ni, Cd, Co and humic acids in a river water. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1981, 45, 181–189.
- [17] Kadirvelu K, Namasivayam C, Utilization of various agricultural waste for activated carbon preparation and application, for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Environ. Technol.* 2000, 21(10), 1091-1097.
- [18] Stathi P, Litina K, Gournis D, Giannopoulos T. S, Deligiannakis Y, Physicochemical study of novel organoclays as heavy metal ion adsorbents for environmental remediation. *J. Coll. Int. Sci.* 2007, 316(2), 298-309.
- [19] Altin O, Ozbelge O.H, Dogu T, Effect of pH, flow rate and concentration on the sorption of Pb and Cd on montmorillonite. *I. Exp. J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1999, 74, 1131–1138.
- [20] SARI A, Tuzen M, Kinetic and equilibrium studies of bio sorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass m. *J. Hazard. Mat.* 2009, 164, 1004–1011
- [21] Mattigod S, Gibali A, Page A, Effect of ionic strength and ion pair formation on the adsorption of nickel by kaolinite. *Clay and Clays Minerals.* 1979, 6(27), 411-416.
- [22] Akbour R.A, Douch J, Hamdani M, Schmitz P, Transport of kaolinite colloids through quartz sand: Influence of humic acid, Ca^{2+} , and trace metals. *J. Coll. Int. Sci.* 2002, 253, 1–8.
- [23] Bhattacharyya K.G, Gupta S.S, Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Ni(II) from water on montmorillonite: Influence of acid activation. *J. Coll. Int. Sc.* 2007, 310, 411-424.
- [24] Adebowale K.O, Unuabonah I.E, Olu-owolabi B, Adsorption of some heavy metal ions on sulfate and phosphate-modified kaolinite, *App. Clay. Sci.* 2005, 29, 145-148.
- [25] Igwe J.C, Abia A.A, Adsorption isotherm studies of Cd(II), Pb(II) and Zn(II) ions bioremediation from aqueous solution using unmodified and EDTA-modified maize cob. *Ecletice Quimica*, 2007, 32(1), 1-17.
- [26] Pagnanelli F, Mainelli S, Veglio F, Toro L, Heavy metal removal by olive pomace; biosorbent characterization and equilibrium modelling. *Chem. Eng. Sci.* 2003, 58, 4709-4717.
- [27] Ghaedi M, Hossainian H, Montazerzohori M, Shokrollahi A, Shojaipour F, A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. *Desalination.* 2011, 218, 226-233.

- [28] Namasivayam C, Ranganathan K, Removal of Cd (II) from wastewater by adsorption on waste Fe (III)/Cr (III) hydroxide. *Water. Res.* 1995, 29, 1737-1744.
- [29] Ajmal M, Rao R. A, Anwar S, Ahmad J, Alunad R, Adsorption studies on rice husk: Removal and recovery of Cd (II) from wastewater. *Bior. Technol.* 2003, 86, 147-149.
- [30] Masayuki S, Kuriko A, Kazuo T, Masahiko A, Control of pore structure of mesoporous smectite-type materials containing cobalt cations in octahedral sheets. *Chem. Soc. Jpn.* 2002, 7(31), 676.
- [31] Tournassat C, Gailhanou H, Crouzet C, Braibant G, Gautier A, Gaucher E, Cation exchange selectivity coefficient values on smectite and mixed-layer illite/smectite minerals. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 2009, 73, 928-942.
- [32] Chatterjee S, Chatterjee B.P, Das A.R, Guha A.K, Adsorption of a model anionic dye, eosin Y, from aqueous solution by chitosan hydrobeads. *J. Coll. Int. Sci.* 2005, 288.
- [33] Guibal E, McCarrick P, Tobin J.M, Comparison of the adsorption of anionic dyes on activated carbon and chitosan derivatives from dilute solutions. *Sep Sci Technol.* 2003, 38.

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre travail porte sur l'adsorption des ions métalliques Cr^{6+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} en solution aqueuse sur un support Bentonite-Polypyrrole (40% de charge de bentonite), synthétisé chimiquement et lavé par l'eau et l'acétone pour éliminer l'excès du monomère. Nous avons conduit nos essais dans les conditions de laboratoire sur des solutions synthétiques en utilisant une technique d'adsorption en batch. Nous avons étudié l'effet du pH, du temps de contact, de la concentration initiale, de la variation du potentiel zéta, des ions communs et de la matière organique sur la capacité d'adsorption de support. Les résultats ont montré que le support présente un pouvoir adsorbant appréciable vis-à-vis des métaux lourds.

L'étude de l'effet du pH, du temps de contact et celui de la concentration initiale en ion métallique, a montré que le support est plus efficace à un temps de contact de 60 min, une concentration initiale de 10mg/L et un pH de 2 pour l'adsorption du Cr (VI) et de 5 pour l'adsorption du Pb (II), Zn(II) et Cd(II).

Les isothermes de Langmuir et Freundlich ont été utilisées pour décrire l'adsorption des cations métalliques, les résultats obtenus ont montré que les deux modèles étaient applicables, avec une prépondérance des isothermes de type Langmuir. Les coefficients de corrélation pour les études linéaires dépassent 95% pour les deux modèles. Ils montrent aussi que l'affinité du support vis-à-vis de métaux lourds est dans l'ordre suivant, $\text{Cr} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cd}$.

Les mesures du potentiel électrocinétique sur le support avant et après adsorption des cations métalliques montrent que le point isoélectrique ou le point de charge nulle ZPC se déplace vers des valeurs de pH plus élevées au cours de l'adsorption et que le potentiel électrocinétique de support ayant fixé des cations métalliques est plus élevé que celui de support correspondant.

L'étude de l'adsorption en fonction des teneurs croissantes en sels de sodium et calcium ajoutées simultanément à celles des ions métalliques, montre que la capacité d'échange maximum vis-à-vis de ces métaux diminue régulièrement quand les teneurs en autres sels augmentent. Dans les eaux usées, il y aura compétition entre les cations majeurs présents et les cations polluants vis-à-vis de l'adsorption sur le support B-Ppy. L'affinité de support est plus grande pour le sodium que pour le calcium et l'efficacité de la dépollution par le support est d'autant plus faible que le milieu est plus fortement minéralisé.

La présence des acides humiques (HA) peut affecter le comportement d'adsorption des cations métalliques et perturber les conditions d'adsorption, en modifiant les caractéristiques

de surface de support et / ou en formant des complexes avec des métaux dissous dans la solution.

Différentes techniques expérimentales ont été utilisées dans notre travail pour la caractérisation physico-chimique des échantillons étudiés: spectrophotométrie IRTF, UV-visible, diffraction RX, analyse thermogravimétrique TGA, l'enthalpie différentielle à balayage DSC, microscopie électronique à balayage MEB et la surface spécifique S_{BET} .

Les analyses spectrales de diffraction des rayons X et l'infrarouge à transformée de Fourier ont montré que la bentonite activée est constituée principalement de montmorillonite, les autres minéraux représentant les impuretés sont en faibles quantités. Ces analyses confirment aussi l'intercalation de Ppy dans les couches internes de bentonite, dans lequel les pics caractéristiques de Ppy et de bentonite sont identifiés dans le support B-Ppy.

Les propriétés thermiques ont été étudiées par analyse thermogravimétrique (TGA) et analyse calorimétrique (DSC). Les résultats ont montré qu'en présence de polymère, la température de dégradation thermique de support à augmenter ainsi que la température de transition vitreuse, les analyses TGA montrent aussi l'amélioration de la stabilité thermogravimétrique de support B-Ppy préparé par polymérisation in situ d'intercalation par rapport au Ppy pur.

Les résultats optiques par UV-vis ont montré un déplacement de la bande optique pour le support B-Ppy dû à la présence de bentonite dans ce support.

Les observations microscopiques par MEB ont permis de voir comment se dépose le polymère à la surface de bentonite, confirmant l'intercalation de Ppy entre les couches de la bentonite à l'échelle nanométrique.

Les résultats de l'analyse de la surface spécifique par la méthode de BET, montrent une importante amélioration de la surface de support par rapport à celle de bentonite seule.

Les expériences de régénérations de notre support ont été réalisées. Le système bentonite-polypyrrole montre une grande efficacité d'adsorption et une grande stabilité vis-à-vis des lavages. Les cations métalliques sont retenus plus de cinq fois par le même support sans une perte notable de son efficacité.

Comme perspective à cette étude, nous incitons à l'application de ce support synthétisé, au traitement des eaux de rejets contenant un autre type de polluants comme les polluants organiques, et d'autres applications dans le domaine de l'environnement.

Annexes

Annexe 1 : Le potentiel Zéta (ζ) et le point de charge nulle (PZC)

Lorsqu'une particule et un liquide sont en mouvement l'un par rapport à l'autre, seule une fraction de la couche liquide contenant les contre ions est entraînée avec la particule. La limite entre la partie mobile et immobile est appelée plan de cisaillement (PC) (Figure A.1).

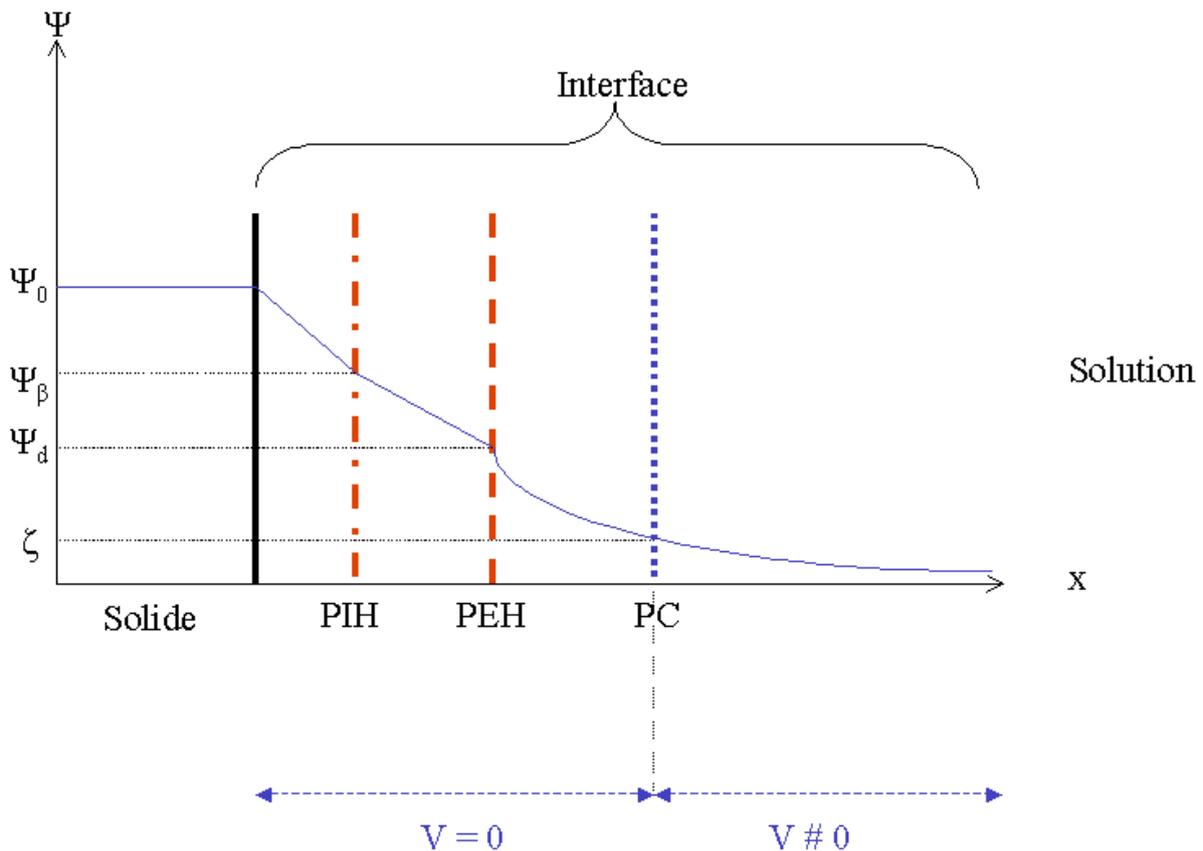


Figure A.1. Schéma de l'interface solide-liquide

PC est le plan de cisaillement et ζ (V) le potentiel au PC appelé potentiel zéta. PIH représente le Plan Interne d'Helmholtz, PEH le Plan Externe d'Helmholtz, Ψ_d (V) le potentiel au PEH, Ψ_β (V) le potentiel au PIH, Ψ_0 (V) représente le potentiel de surface et V (m.s^{-1}) la vitesse relative du liquide par rapport à la surface du solide.

Le plan de cisaillement découpe l'interface en deux zones. Dans chacune d'elles l'électroneutralité n'est pas respectée (mais elle est sur l'ensemble de l'interface) du fait de l'accumulation des contre-ions pour compenser la charge à la surface du solide. Cette situation donne naissance, lors du déplacement des colloïdes, à une différence de potentiel entre le plan de cisaillement et la solution, appelée potentiel zéta (ζ).

La position du plan de cisaillement (PC) varie selon les conditions physico-chimiques du milieu et le type de solides étudiés. Les résultats expérimentaux montrent qu'il se situe au maximum à quelques nanomètres au-delà du plan externe d'Helmholtz (PEH).

Lorsque la concentration en sel de fond n'excède pas 10^{-2} mol/L, le plan de cisaillement peut être assimilé au PEH. Le potentiel au PEH (Ψ_d) et le potentiel zêta sont alors égaux (Figure. A.2).

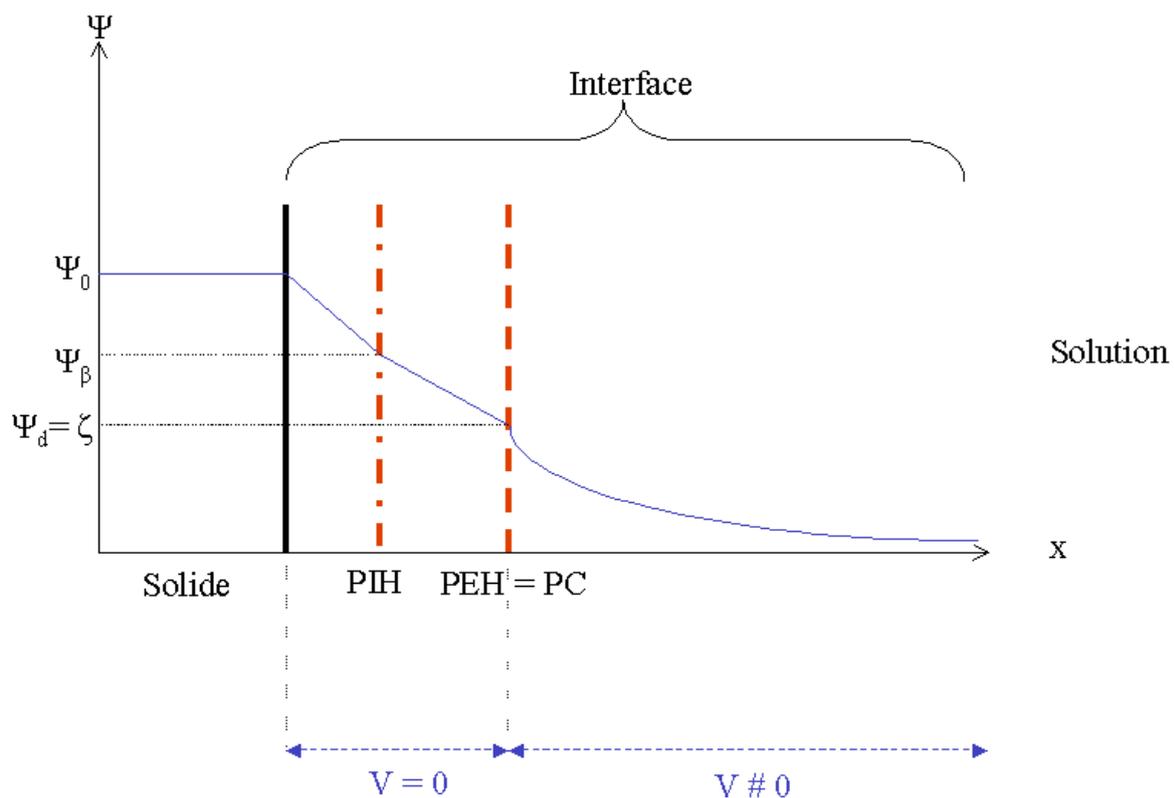


Figure A.2. Schéma de l'interface solide-liquide ou $\Psi_d = \zeta$.

Le plan de cisaillement (PC) et le plan externe d'Helmholtz (PEH) sont confondus : $\Psi_d = \zeta$. Où ζ est le potentiel zêta (V), Ψ_d (V) le potentiel au PEH, PIH le Plan Interne d'Helmholtz, Ψ_β (V) le potentiel au PIH, Ψ_0 (V) le potentiel de surface et V ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) la vitesse relative du liquide par rapport à la surface du solide.

La méthode expérimentale permettant de déterminer PZC des particules est la mesure du potentiel zêta à différents pH et d'en déduire que le pH ou le potentiel zêta est nul.

Nous avons vu que pour la valeur de $\text{pH} = \text{PZC}$, l'influence de la force ionique dans la solution est nulle, la valeur de PZC ou pH est nulle, elle est appelée dans ce cas PZSE (point of zero salt effect). A partir de cette propriété, deux méthodes ont été développées : la

première méthode en localisant le point d'intersection commun à des courbes de titration de suspensions dans l'eau ayant différentes forces ioniques, la seconde en ajustant le pH de différentes suspensions à des valeurs encadrant la valeur de PZSE attendus, puis en mesurant le pH à l'équilibre de ces solutions à deux forces ioniques. La valeur de pH qui ne montre pas de changement aux deux forces ioniques est désignée comme le PZSE. Si l'électrolyte utilisé pour modifier la force ionique est constitué par un sel dont le cation et l'anion sont monovalents et ne forment que des complexes dans de sphère externe avec la surface de suspensions, on peut confondre PZC et PZSE.

D'un point de vue expérimental, il existe plusieurs façons de déterminer le potentiel zêta (ζ). Les méthodes les plus courantes sont les techniques électrocinétiques qui provoquent le déplacement tangentiel relatif d'une phase solide par rapport à une phase liquide. Il en existe quatre types:

- la zétamétrie ou l'électrophorèse : Les particules d'une suspension diluée sont mises en mouvement sous l'effet d'un champ électrique. La mesure de leur vitesse et de leur direction permet de calculer le potentiel zêta qui leur est associé.
- le potentiel d'écoulement : Un fluide circule au travers d'un lit de particules (appelé bouchon poreux) ou d'un capillaire en appliquant une différence de pression entre l'entrée et la sortie du système. Ce déplacement crée un potentiel proportionnel au potentiel zêta.
- l'électro-osmose : Le liquide est mis en mouvement au travers d'un bouchon poreux en réponse à l'application d'un champ électrique. La mesure de la vitesse du fluide permet de remonter au potentiel zêta.
- le potentiel de sédimentation : Les particules se déplacent par gravité dans une colonne de liquide. Ce déplacement provoque la perte, en amont de la particule, d'une partie des charges présentes dans la couche diffuse qui est compensée par une accumulation d'ions, en aval de celle-ci. La mesure de la différence de potentiel, à deux hauteurs différentes dans la colonne où sédimentent les particules, conduit au potentiel zêta.

Annexe 2: Photos MEB de support après adsorption des cations métalliques à différents agrandissements

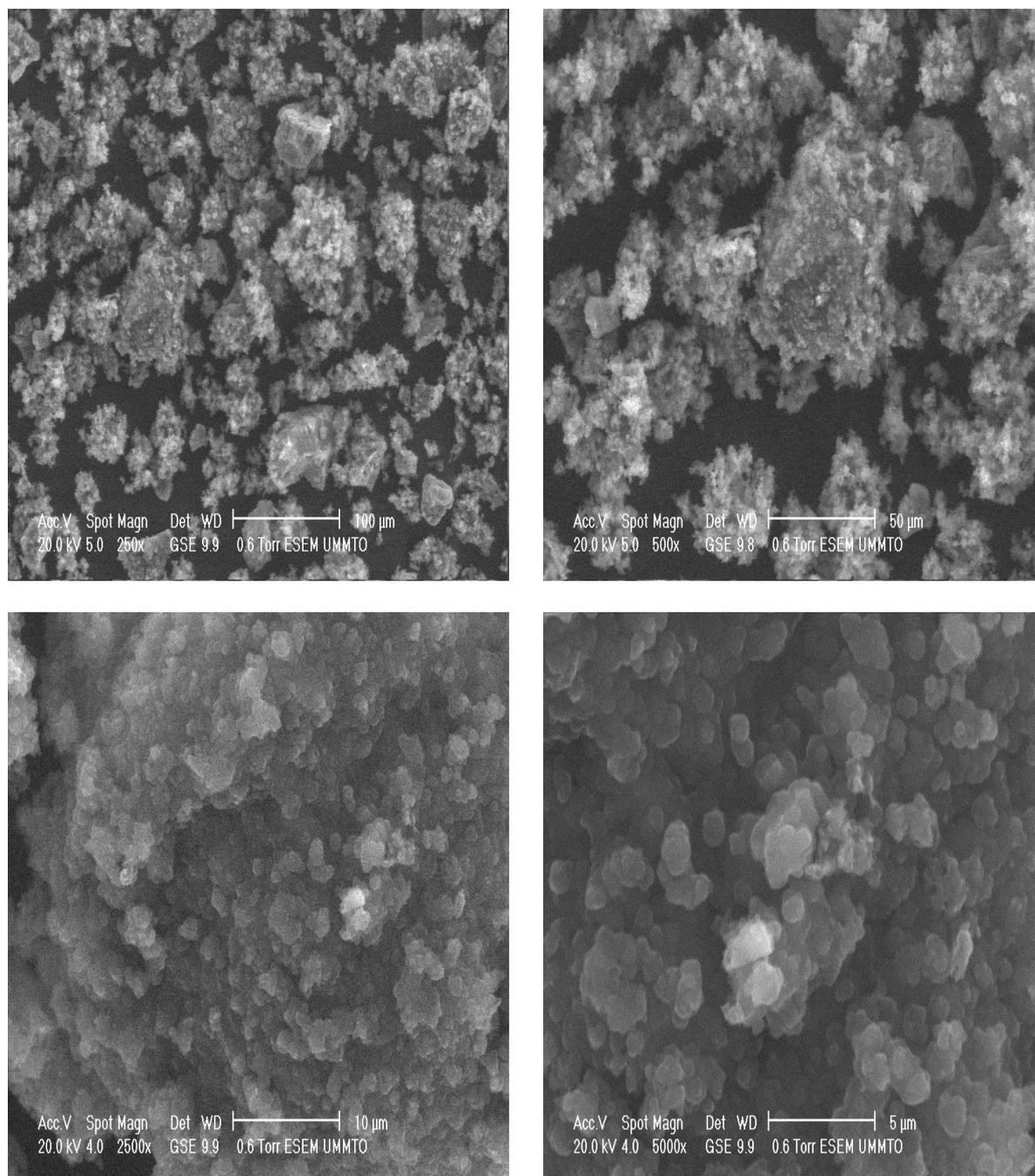


Figure A.3. Images MEB de support après adsorption du chrome à différents agrandissements

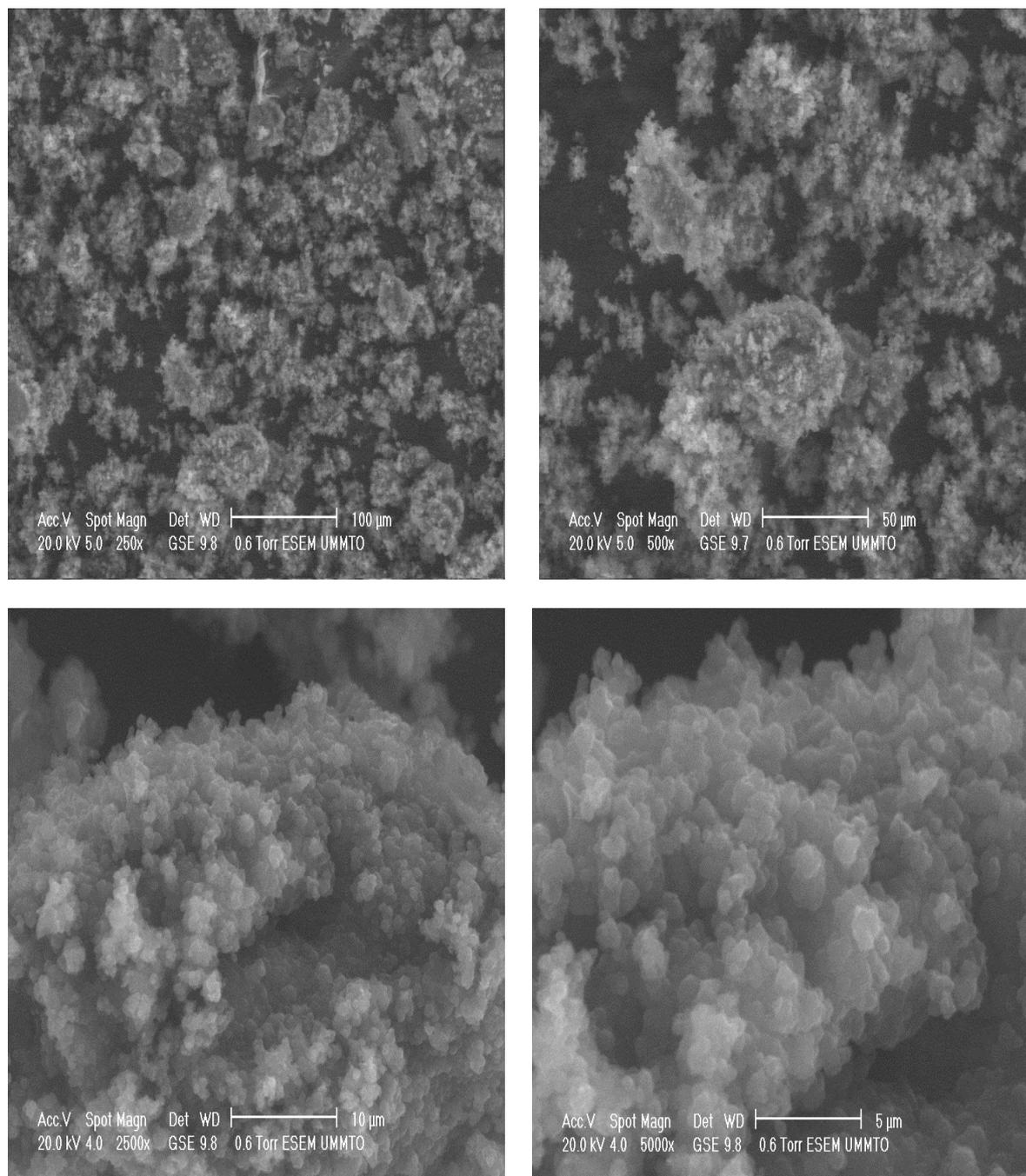


Figure A.4. Images MEB de support après adsorption du plomb à différents agrandissements

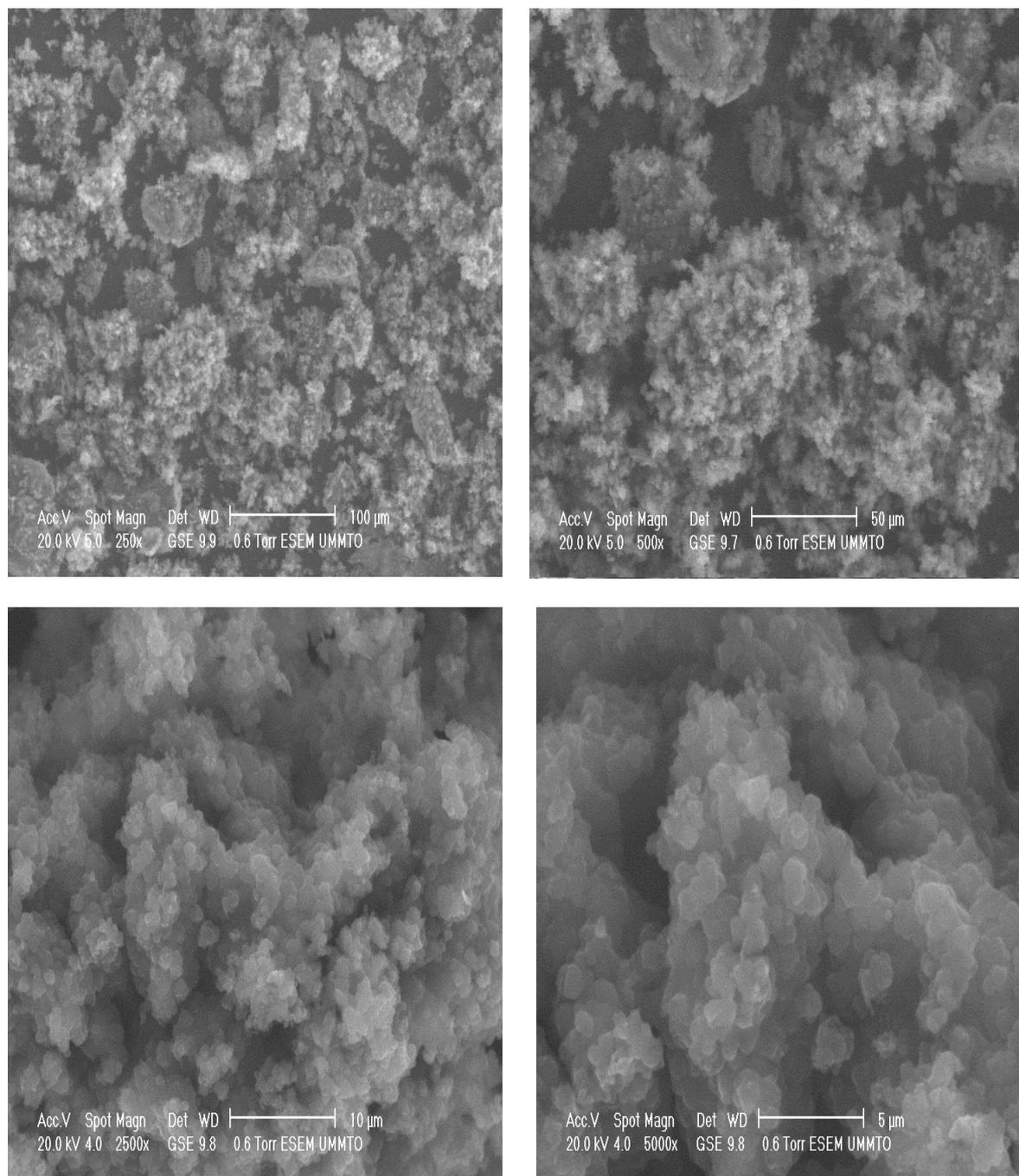
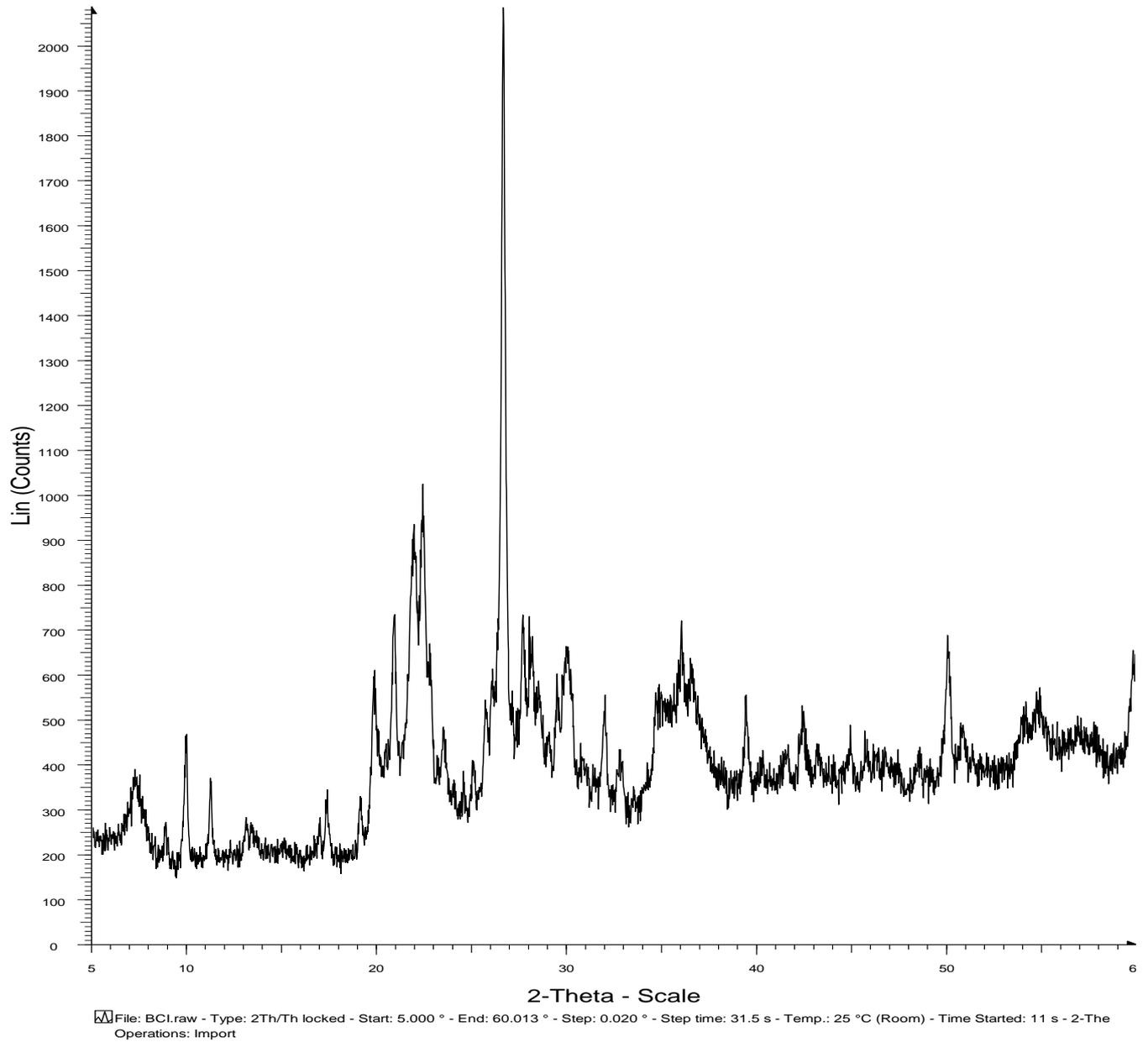


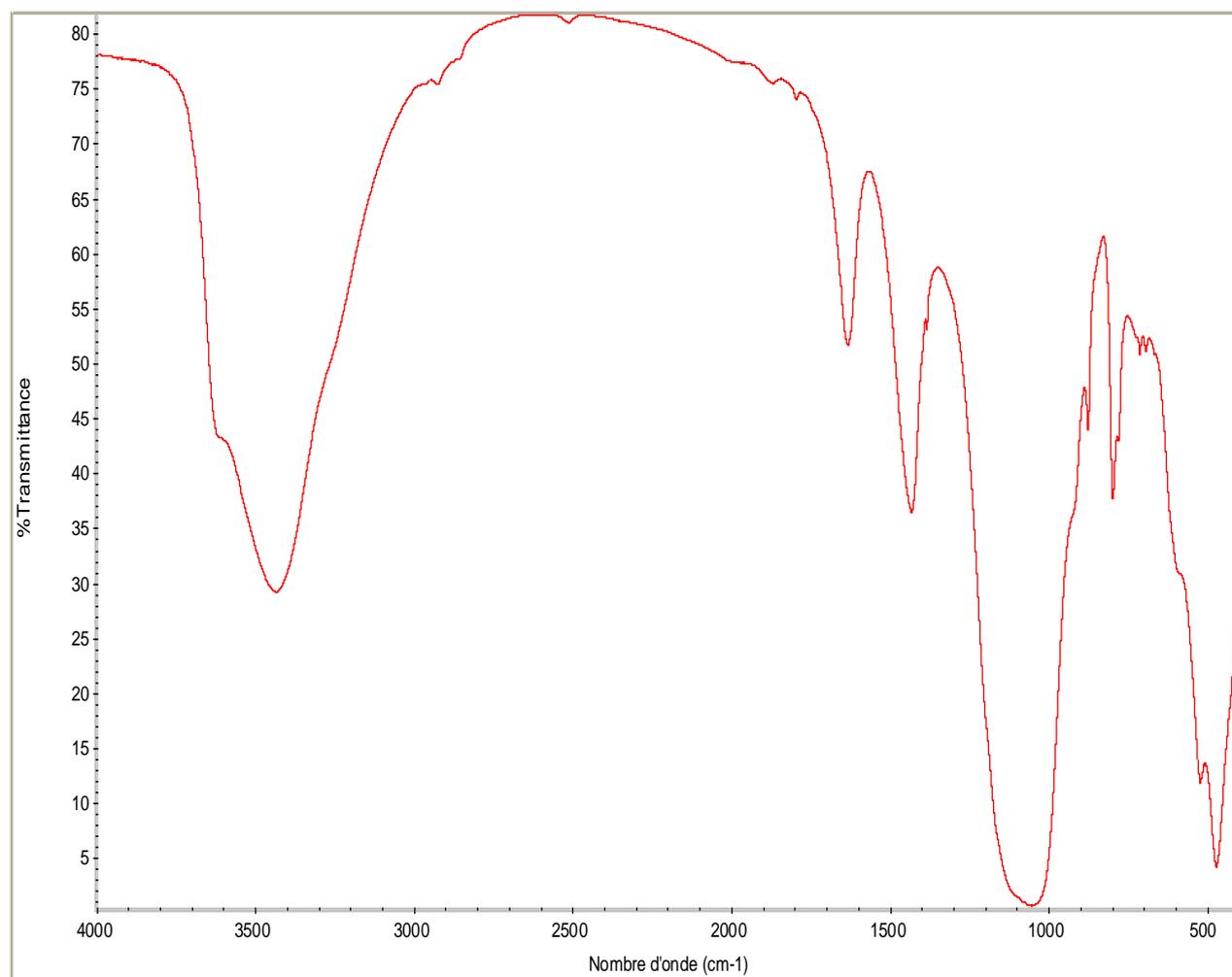
Figure A.5. Images MEB de support après adsorption du cadmium à différents agrandissements

Annexe 3 : Techniques de caractérisation

Diffraction rayons X (DRX) de bentonite



Spectroscopie infrarouge (IR) de bentonite



Spectrométrie de fluorescence X (XRF) de bentonite

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	BaO
BCI	60.35	10.40	1.47	1.53	2.075	6.50	2.36	1.25	0.173	0.0983
	TiO ₂	Cl	SrO	ZrO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Rb ₂ O	ZnO	Ga ₂ O ₃	
	0.212	0.113	0.052	0.043	0.035	0.017	0.063	0.0052	0.002	

Loss ignition (1000°C): 6.50%

Annexe 4 : Publications et communications dans le cadre de cette thèse**PUBLICATIONS INTERNATIONALES**

1. Amina BEN BOUABDALLAH^a and Nacer -Eddine DJELALI^b, Synthesis of polypyrrole's support adsorbed on bentonite. Applications in wastewater treatment. *Rev. Roum. Chim.* 2014, 59(8), 627-637.
2. Amina BEN BOUABDALLAH^a and Nacer -Eddine DJELALI^b, Adsorption of zinc and cadmium from aqueous solutions using Bentonite/Polypyrrole composite. *Rev. Roum. Chim.* 2015, 60(4), 321-330.

COMMUNICATIONS INTERNATIONALES

1. Amina BENBOUABDALLAH, Nacer-Eddine DJELALI, Aziz OUMANSOUR, Développement d'une technique d'évaluation des inhibiteurs des dépôts de sel (NaCl). Le Séminaire International sur l'Hydrogéologie et l'Environnement, Faculté des Hydrocarbures, des Energies Renouvelables et des Sciences de la Terre et L'univers, 5-6 et 7 Novembre 2013, Université Kasdi Merbah Ouargla.
2. Amina BENBOUABDALLAH, Nacer-Eddine DJELALI, Synthèse d'un support polypyrrole adsorbé sur la bentonite, applications au traitement des eaux usées. Le 3^{ème} Colloque International de la Céramique, Ecole Nationale des Sciences Appliquées, 3 et 4 Avril 2014, ENSA- Safi-Maroc.
3. Amina BEN BOUABDALLAH, Nacer-Eddine DJELALI, Aziz OUMANSOUR, Etude de l'impact de rejets des eaux de lavage utilisées dans la production pétrolière sur la pollution de l'environnement. 1^{er} Colloque International sur Hydrocarbures, Energies et Environnement (HCEE), Faculté des Hydrocarbures, des Energies Renouvelables et des Sciences de la Terre et L'univers, 23 et 24 Novembre 2014, Université Kasdi Merbah Ouargla.
4. Amina BEN BOUABDALLAH, Nacer-Eddine DJELALI, Synthèse, caractérisation et propriétés d'adsorption d'un composite Montmorillonite/ Polypyrrole. 3^{ème} Conférence Internationale sur les Matériaux et les Structures en Composites, Faculté de Génie Mécanique, 2 et 3 Décembre 2014, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf d'Oran.
5. Amina BEN BOUABDALLAH, Nacer-Eddine DJELALI, Etude de l'effet de différents paramètres sur l'adsorption des métaux lourds par le composite Polypyrrole/Bentonite. 2^{ème} Colloque International sur les Matériaux et le Développement Durable, Unité de Recherche

Matériaux, Procédés et Environnement. 9 et 10 Novembre 2015, Université M'hamed Bougara -Boumerdès.

COMMUNICATIONS NATIONALES

1. Amina BEN BOUABDALLAH, Nacer-Eddine DJELALI, Adsorption des ions chrome et plomb sur un support Bentonite- Polypyrrole. Séminaire National sur les Matériaux- Procédés et Environnement, Unité de Recherche Matériaux, Procédés et Environnement, 11 et 12 Mai 2014, Novembre 2015, Université M'hamed Bougara -Boumerdès.

2. Amina BEN BOUABDALLAH, Nacer-Eddine DJELALI, Préparation et caractérisation d'un nanomatériau Bentonite/ Polypyrrole. Premier Congrès de Physique et Chimie Quantique (CPCQ), Laboratoire de Physique et Chimie Quantique, 31 Mars- 2 Avril 2015, Université Mouloud Mammeri- Tizi-Ouzou.

3. Amina BEN BOUABDALLAH, Nacer-Eddine DJELALI, Aziz OUMANSOUR, Développement d'une méthode pour réduire le volume d'eau de lavage des puits salés qui provoque la pollution de l'environnement. 1^{er} Séminaire National sur L'eau et L'environnement dans les Zones Arides (SNEEZA), Faculté des Sciences Appliquées, Laboratoire de Génie de L'eau et de L'environnement en Milieu Saharien, 19 et 20 Avril 2015, Université Kasdi Merbah Ouargla.

4. Amina BEN BOUABDALLAH, Nacer-Eddine DJELALI, Etude de l'élimination des métaux lourds présents dans les eaux de surface et les eaux souterraines par le support Bentonite/ Polypyrrole. 1^{er} Séminaire National sur la Biodiversité, L'environnement et la Sécurité Alimentaire (Biosec), Laboratoire Technologie Alimentaire, 20 et 21 Octobre 2015, Université M'hamed Bougara -Boumerdès.