

N° Ordre.....**Faculté/UMBB/2019**

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

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Sciences

Thèse de Doctorat

Présentée par

BENDOOU Samira

Filière : Sciences Chimiques.

Option : Génies des Procédés Chimiques

**Valorisation de la Bentonite pour éliminer les
Phosphates des Eaux Résiduaires**

Devant le jury :

| | | | |
|----------------------|------|-------|--------------------|
| Mr.BOUCENA.Ali | Prof | UMBB | Président |
| Mr. LOUNICI.Hakim | Prof | UMOB | Examineur |
| Mr.AMRANI.Moussa. | Prof | UMBB | Directeur de thèse |
| Mr.MOUSSAOUL.Yacine | MCA | UKMO. | Examineur |
| Mr.KERCHICHE .Yacine | MCA | EPTA | Examineur |
| Mme.GHEMIT.Naima | MCA | UMBB | Examinatrice |

Année Universitaire 2019/2020



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

A la mémoire de ma grand mère « Baya ».

A la mémoire de mon très cher père « Omar ».

A la mémoire de mon très cher frère « Ahmed ».

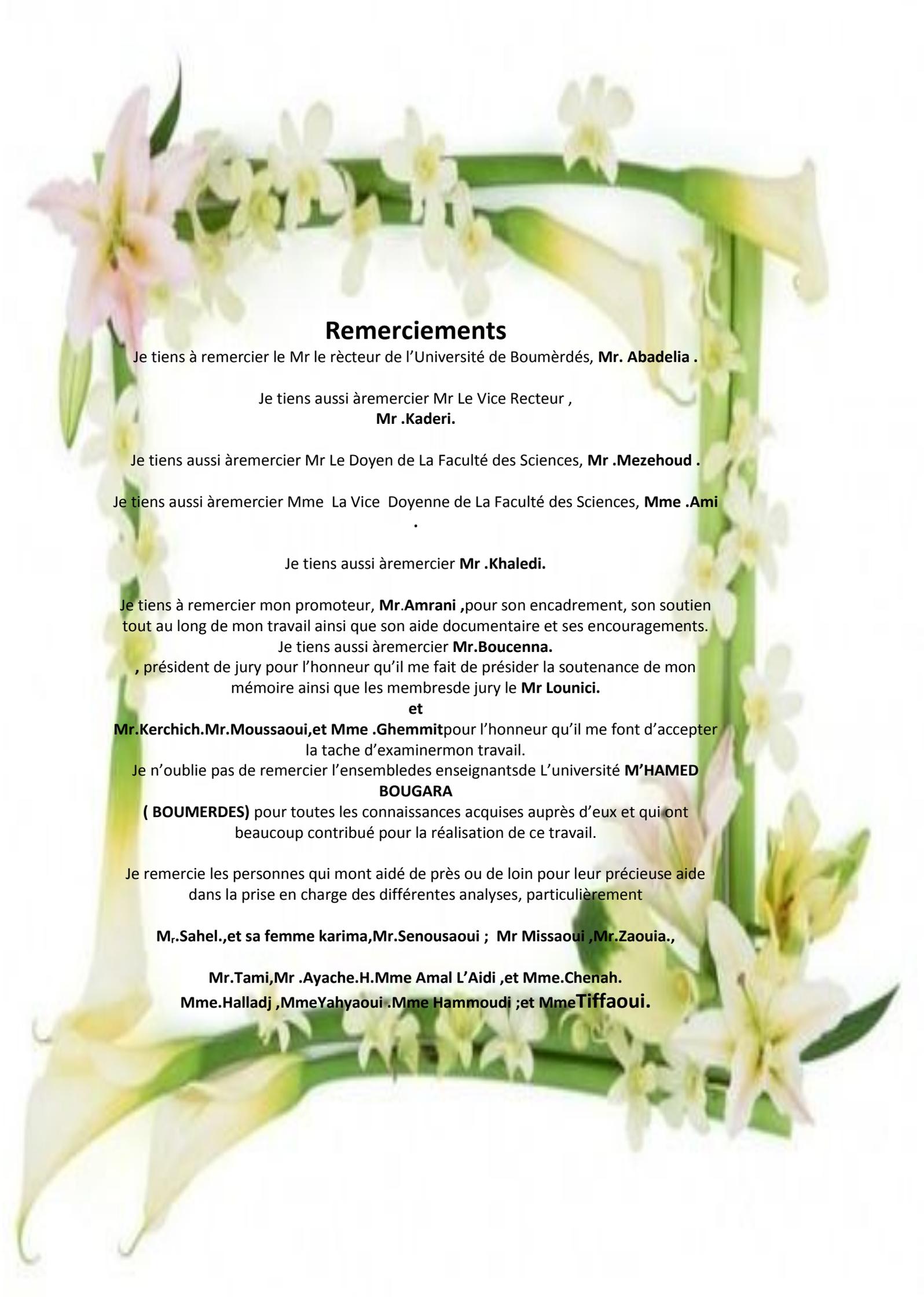
A ma très chère Mère qui ne cesse de me soutenir dans
tous les domaines de la vie particulièrement mes études
ainsi que ce travail à toi maman je te dis mille fois merci.

A mes sœurs , Fadhila , Fatma Zohra , et Karima .

mes frères , Moussa , Mohamed , sidali , Abdelaziz et
Nassredine.

Et

À tous ceux qui me sont chers.



Remerciements

Je tiens à remercier le Mr le rècteur de l'Université de Boumèrdés, **Mr. Abadelia** .

Je tiens aussi à remercier Mr Le Vice Recteur ,
Mr .Kaderi.

Je tiens aussi à remercier Mr Le Doyen de La Faculté des Sciences, **Mr .Mezehoud** .

Je tiens aussi à remercier Mme La Vice Doyenne de La Faculté des Sciences, **Mme .Ami**

Je tiens aussi à remercier **Mr .Khaledi**.

Je tiens à remercier mon promoteur, **Mr.Amrani** ,pour son encadrement, son soutien tout au long de mon travail ainsi que son aide documentaire et ses encouragements.

Je tiens aussi à remercier **Mr.Boucenna**.

, président de jury pour l'honneur qu'il me fait de présider la soutenance de mon mémoire ainsi que les membres de jury le **Mr Lounici**.

et

Mr.Kerchich.Mr.Moussaoui,et Mme .Ghemmitpour l'honneur qu'il me font d'accepter la tache d'examiner mon travail.

Je n'oublie pas de remercier l'ensemble des enseignants de L'université **M'HAMED BOUGARA**

(**BOUMERDES**) pour toutes les connaissances acquises auprès d'eux et qui ont beaucoup contribué pour la réalisation de ce travail.

Je remercie les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin pour leur précieuse aide dans la prise en charge des différentes analyses, particulièrement

Mr.,Sahel.,et sa femme karima,Mr.Senousaoui ; Mr Missaoui ,Mr.Zaouia.,

Mr.Tami,Mr .Ayache.H.Mme Amal L'Aidi ,et Mme.Chenah.

Mme.Halladj ,MmeYahyaoui .Mme Hammoudj ;et MmeTiffaoui.



Liste des abréviations

Liste des abréviations

Liste des Abréviations .

H_3PO_4 :Acide Phosphorique.

HCl : Acide Chlore Hydrique.

PO_4^{-3} : Anions Phosphorique.

B-Na : Benetonite Sodique.

B-H :Benetonite Activé.

B-DDMACl : Benetonite intercalée par Dialyl Di Methyl Ammonium Chloride, ($C_8H_{16}NCl$).

B-HCTAB :Benetonite intercalée par HédécyltriméthylAmmonium Bromide, ($C_{19}H_{42}NBr$).
CTMAC:

B- Na-C19 : Bentonite Sodique ponté par HédécyltriméthylAmmoniumBromide, ($C_{19}H_{42}NBr$).

B-Na-C8 : Bentonite Sodique ponté par Dialyl Di Methyl Ammonium Chloride, ($C_8H_{16}NCl$).

B- H-C19 : Bentonite Sodique ponté par HédécyltriméthylAmmoniumBromide, ($C_{19}H_{42}NBr$).

B- H-C8 : Bentonite Activé ponté par HédécyltriméthylAmmonium Bromide, ($C_8H_{16}NCl$).

B-Al : Bentonite ponté par aluminium.

BET : Brunauer, Emmett et Teller.

HDTMA :CyltriméthylAmmonium Bromide, ($C_{19}H_{42}NBr$).

CEC : Capacité d'échange cationique.

HCTAB : Hexa Cetyltrimethylammoniumbromide.

Ce: Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption .

K_F :Constantes tenant compte la capacité d'adsorption .

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

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

K_{LF} : Constante d'équilibre relative au modèle de Langmuir-Freundlich.

K_1 :Constance de vitesse d'adsorption pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1}).

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

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

Liste des abréviations

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

C_e : Concentration du soluté à l'équilibre (mg/L ou mmol/L).

$\left(\frac{X}{m}\right)$: Capacité maximale d'adsorption de la monocouche en (mg/g).

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

β : Constante reliée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimie sorption en (g/mg).

K_{int} : Constante de la diffusion intra particule de Weber en ($\text{mg/gmin}^{1/2}$).

R = Constante des gazes parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

COA : Complexes Organo Argileux.

DDMACl: Dialyl Di Methyl Ammonium Chloride, ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NCl}$).

DRX : Diffraction des rayons X.

H_2PO_4^- : Dihydrogèno Phosphoreux.

FX : fluorescence X.

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

Jaune Bemacid E-4G, Jaune Procion MX-4R.

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

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

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

V : Le volume de solution (L).

X/m : La quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg/g ou mmol/g);

U.V :La spectrophotométrie U.V visible.

D-R :L'isotherme de Dubinin–RadushkevichKcal/mole .

Q_e : La quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant à l'état d'équilibre en (mg/g).

h ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$): La vitesse initiale de sorption.

α : Le taux d'adsorption initiale en (mg/g min).

M-Na : Montmorillonite ponté avec le Sodium.

M-Ca :Montmorillonite ponté avec le Calcium.

M-Na-H:Montmorillonite Sodique et activé.

MEB : Microscopie à Balayage Electronique.

NF : Norme française.

ISO : Norme Européenne Internationale.

HPO_4^{-2} : MonoHydrogèno Phosphoreux

Liste des abréviations

MC-C18 : Meso organique à base de Carbone.

O_R : Orange.

O : Octaédrique.

PH : PH Mètre .

b: paramètre de Langmuir.

q_m : Quantité adsorbée maximale (mg/g) .

$\frac{x}{m}$: Quantité adsorbée par gramme de solide en (mg/g).

qt : Quantité adsorbée au temps t (mg.g⁻¹).

R_P : Rouge Phénolique .

Xi : Représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite.

IRTF : Spectroscopie Infra Rouge à Transformé de Fourier.

T : Température absolue (en K).

T :Tétraédrique.

t : Temps (min).

m²/g : Unité de la surface spécifique.

V_C : Violet Cibacide.

(ΔS°) : Variation d'Entropie à l'état d'initiation (KJ.mol⁻¹).

(ΔH°) : Variation d'Entalpie à l'état d'initiation (J.mol⁻¹.K⁻¹).

ΔH : Variation d'enthalpie (KJ.mol⁻¹)

ΔS:Variation d'entropie (J.mol⁻¹.K⁻¹)

ΔG : Variation d'énergie libre [(Gibbs) (Joule)].

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



Liste des tableaux

Liste des tableaux

Liste des Tableaux.

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tableau I.1: Capacité d'Echange Cationique des minéraux argileux | 11 |
| Tableau I.2 : La surface spécifique de quelques minéraux argileux [8]..... | 12 |
| Tableau II. 1. Différences principales entre les deux types d'adsorption..... | 34 |
| Tableau III.1. Formes de phosphore dans les eaux usées | 51 |
| Tableau IV.1. Les Argiles Sodique, activé et organophiles..... | 65 |
| Tableau V .1. Composition chimique de la montmorillonite sodique mont-Na. | 79 |
| Tableau V.2. Composition chimique des montmorillonites sodique mont-Na etActivéH-Bt..... | 84 |
| TableauV.3. Attribution des modes de vibration de valences et de d'élongation des Bentonites: B-Na, B-Na-C8, B-Na-C19, B-Ac, B-Ac-C8,B-Ac-C19..... | 94 |
| Tableau V.4. Surfaces spécifiques (en m ² /g) des adsorbants étudiés avant et après l'activation et le traitement organophile..... | 95 |
| Tableau V.5. Les points isoélectriques (PZC) des différents matériaux argileux (des adsorbants) utilisés..... | 97 |
| Tableau V.6. Résultats des modèles de cinétiques d'adsorption du Hydrogénate phosphate du potassium (KH ₂ PO ₄) en fonction de la température : modèle de pseudo- premier- ordre et modèle de pseudo- seconde –ordre | 112 |
| Tableau V.7. Résultats des modèles de cinétiques d'adsorption du dihydrogénate phosphate du potassium (KH ₂ PO ₄) : modèle de diffusion intraparticulaire..... | 117 |
| Tableaux V.8. Les Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir de Freundlich pour l'adsorption pour les différentes adsorbants (Bentonites) | 124 |
| Tableaux V.9. Les paramètres thermodynamiques de dihydrogénates phosphate du potassium (KH ₂ PO ₄) sur les argiles étudiées (Na-Bt,Na-Bt-NC19, Na-Bt-NC8,H-Bt, H-Bt-NC19,H-Bt- NC8)..... | 126 |



Liste des figures

Liste des figures

Liste des figures

Figure. I.1. Structure feuilletée .p.5.

Figure. I.2. Unités structurelles (a, b).Tétraédriques et Octaédriques.p.6.

Figure .I.3. Modèle structural de kaolinite : a- feuillet tétraédrique, b- octaèdre- les atomes coordonnés peuvent être Al, Fe, ou Mg, c- feuillet octaédrique, d- modèle schématique de la couche de kaolinite .p.7.

Figure. I. 4. Micrographe de la kaolinite.p.8.

Figure. I.5. Structure de minérale argileuse (Illite).p.9.

Figure. I.6. Structure de minérale argileuse « Chlorite» .p.13.

Figure. I.7. Surface des particules argileuses, interne et externe (la surface de la montmorillonite).p.14.

Figure. I. 8. Argile gonflante.p.14.

Figure. I.9. Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.p.18.

Figure. I.10. Représentation schématique de l'empilement des feuillets dans une sméctite.p.19.

Figure. I. 11. Etapes de gonflement d'un agrégat (bentonite MX-80) .p.20.

Figure. I.12. Conformations probables des ions alkylammonium à la surface des feuillets selon Lagaly [47].p.29.

Figure. II.1. Le phénomène d'adsorption.p.33.

Figure. II.2. Les cinq étapes élémentaires observées lors de la dissolution d'un solide à L'interface solide/ solution aqueuse (modifié de Trudgille, 1986) .p.36.

Figure. II.3. Types de courbes d'absorption Liq/Sol d'après la classification de Gilles et Coll (1960) .p.37.

Figure. IV.1. Schéma du procédé de préparation de l'argile sodique et activée.p.64.

Figure. IV.2. Organigramme de procédé de préparation des argiles organophiles.p.66.

Figure. IV.3. Illustration de la loi de Bragg.p.76.

Liste des figures

Figure V .1. Diffractogramme de la Bentonite Brute.p.80.

Figure V .2. Diffractogramme de la Bentonite Purifié et Sodique.p.81.

Figure V.3. Spectre (IRTF) de la Bentonite Brute.p.82.

Figure V.4. Spectre Infra Rouge (IRTF) de la Bentonite Purifié et Sodique.p.83.

Figure V.5. Micrographes de la Bentonite Brute.p.83.

Figure V.6. Micrographes de la Bentonite purifié et sodique.p84.

Figure.7. Diffractogramme de la Bentonite Purifié et Sodique Et activé.p.85.

Figure.8. Spectroscopie Infra Rouge ET Transformée de Fourier (IRTF) de la Bentonite purifié Sodique et Activée.p.87.

Figure.9. Micrographes de la Bentonite Purifié, Sodique, Et Activé à $0,25 \cdot 10^{-2}$ M.p.87.

Figure.10. Diffractogrammes DRX des montmorillonites :Mnt-Na,Mnt-Na-C₈,

Mnt-Na- C₁₉.p.87.

Figure.V.11. Spectre Ifra Rouge des Bentonites Sodique (a) ,organophiles (b,c) (DDMA-Bt,HCTMA-Bt).p.88.

Figure.V.12. Spectre Ifra Rouge des Bentonites Activé (a) ,organophiles Activés (b,c) (DDMA-Bt,HCTMA-Bt).p.90.

Figure V.13.Micrographes des bentonites [(a) purifié et sodique ,(b),(c) sodiques organophiles (C₈, C₁₉),(d) Activé ,(e),(f) activés organophiles (C₈, C₁₉)].p.91.

Figure V.14.Graphe montrant les points isoélectriques des montmorillonites

[Na-B_t (A),Na-B_t-NC₁₉H₄₂(B), Na-B_t-N-C₈H₁₆(C)].p.93.

Figure.V.15.Graphe montrant les points isoélectriques des montmorillonites activés .

(H-B_t,H-B_t-NC₁₉H₄₂, H-B_t-N-C₈H₁₆).p.94.

Figure.V.16.Courbe d'étalonnage de Hydrogénâtes de Phosphate de Potassium (KH₂PO₄).p.96.

Figure.V.17. Influence de la concentration initiale de (KH₂PO₄) sur l'adsorption par les adsorbants Sodique ,et sodiques organophiles (B-Na, Na-B-C₁₉, Na-B-C₈)à (V=25 ml, m=10 mg,TC° = 25C°, pH = 6.7)..p.96.

Liste des figures

Figure. V.18. Influence de la concentration initiale de (KH_2PO_4) sur l'adsorption par les adsorbants Activé ,et Activés organophiles (B-H, B-H-C19, B- H-C8),

à ($V=25$ ml, $m=10$ mg, $\text{TC}^\circ = 25\text{C}^\circ$, $\text{pH} = 6.7$)..p.96.

Figure. V.19. Influence du PH sur l'adsorption (KH_2PO_4) par les adsorbants Sodique ,et sodiques organophiles (B-Na, Na-B-C19, Na-B-C8),à ($V=25$ ml, $m=10$ mg,

$\text{TC}^\circ = 25\text{C}^\circ$, $\text{pH} = 6.7$)..p.98.

Figure. V.20. Influence du PH sur l'adsorption (KH_2PO_4) par les adsorbants Activé ,

et Activés organophiles (B-H, B-H-C19, B- H-C8),à ($V=25$ ml, $m=10$ mg, $\text{TC}^\circ = 25\text{C}^\circ$, $\text{pH} = 6.7$)..p.98.

Figure V .21. Effet du temps de contact sur la quantité adsorbée de H_2PO_4^- par *B-Na*, *B- Na-C19*, *B-Na-C8*, , *B-ac* , *B-ac-C19* , *B-ac-C8* (Conditions: $C_0 = 20$ mg/l, $T = 25^\circ\text{C}$, $m = 0,1$ g) .
.p.99.

Figure.V.22. Influence du La Température (TC°) [298°K , 308.15 , 318.15K° et 338.15K°) sur l'adsorption (KH_2PO_4) par les adsorbants Sodique ,et sodiques organophiles

(B-Na, Na-B-C19, Na-B-C8),à ($V=25$ ml, $m=10$ mg, , $\text{pH} = 6.7$).p100.

Figure.V.23.Influence du La Température (TC°) [298°K , 308.15 , 318.15K° et 338.15K°) sur l'adsorption (KH_2PO_4) par les adsorbants Activé ,et Activés organophiles

(B-H, B-H-C19, B- H-C8),à ($V=25$ ml, $m=10$ mg, $\text{pH} = 6.7$).p.101.

Figure.V.24.Graphes montrant cinétique d'adsorption du KH_2PO_4 en fonction de la température (298.15°K , 318.15°K et 338.15°K) : (a) Bent-Na, (b) Bent-Na-HDTMABr,

(c) Bent-Na-DDMACl. P.103.

Figure.V.25.Graphes montrant cinétique d'adsorption du KH_2PO_4 en fonction de la température (298.15°K , 318.15°K et 338.15°K) : (a) Bent-H, (b) Bent-H-HDTMABr,(c) Bent-H-DDMACl.p.104.

Liste des figures

Figure V.26. Cinétique d'adsorption du pseudo premier de KH_2PO_4 par Bent- Na à (298.15K°,318.15K°,338.15°K).p.104.

Figure V.27. Cinétique d'adsorption du pseudo premier de KH_2PO_4 par Bent-Na-C19H42NBr à (298.15K°,318.15K°,338.15°K).p.106.

Figure V.28.Cinétique d'adsorption du pseudo premier de KH_2PO_4 par Bent-Na-C8H16NCl.à (298.15K°,318.15K°,338.15°K).p.107.

Figure. V.29. Cinétique d'adsorption du pseudo premier de KH_2PO_4 par Bent-H à (298.15K°,318.15K°,338.15°K).p.108.

Figure V.30 .Cinétique d'adsorption du pseudo premier de KH_2PO_4 par Bent-H-C19H42NBr.à (298.15K°, 318.15K°, 338.15°K).p.108.

Figure. V.31. Cinétique d'adsorption du pseudo premier de KH_2PO_4 parBent-H-C8H16NCl.à (298.15K° (serie 1), 318.15K° (serie 2),338.15°K(serie 3)).p.109.

Figure. V.32. Cinétique d'adsorption du pseudo seconde ordre de KH_2PO_4 Par La Bent- Na à (298.15K°,318.15K°,338.15°K).p.109.

Figure .V.33. Cinétique d'adsorption du pseudo seconde ordre de KH_2PO_4 parLa Bent-Na-C19H42NBr à (298.15K°,318.15K°,338.15°K).p.109.

FigureV.34. Cinétique d'adsorption du pseudo seconde ordre de KH_2PO_4 ParLa Bent-Na-C8H16NCl.à (298.15K°,318.15K°,338.15°K).p.110.

Figure. V.35. Cinétique d'adsorption du pseudo seconde ordre de KH_2PO_4 Par la Bent-H à (298.15K°,318.15K°,338.15°K).p.110.

Figure. V.36. Cinétique d'adsorption du pseudo seconde ordre de KH_2PO_4 parLa Bent-H-C19H42NBr.à (298.15K°, 318.15K°, 338.15°K).p.110.

Figure. V.37. Cinétique d'adsorption du pseudo seconde ordre de KH_2PO_4 parLa Bent-H-C8H16NCl.à (298.15K° (serie 1), 318.15K° (serie 2),338.15°K(serie 3). .p.111.

Figure. V.38. Modèle Cinétique de la diffusion intra-particulaire du KH_2PO_4 par les bentonites Bent-Na , Bent-Na-C19H42NBr,et Bent-Na-C8H16NCl à $T\text{K}^\circ = 298.15\text{K}^\circ$..p.112.

Figure. V.39. Modèle Cinétique de la diffusion intra-particulaire du KH_2PO_4 par les bentonites Bent-Na , Bent-Na-C19H42NBr,et Bent-Na-C8H16NCl à $T\text{K}^\circ = 318.15\text{K}^\circ$..p.114.

Liste des figures

Figure. V.40. Modèle Cinétique de la diffusion intra-particulaire du KH_2PO_4 par les bentonites Bent-Na , Bent-Na-C19H42NBr,et Bent-Na-C8H16NCl à $T_K^\circ = 338.15K^\circ$.p.115.

Figure. V.41. Modèle Cinétique de la diffusion intra-particulaire du KH_2PO_4 par les bentonites Bent-H , Bent-H-C19H42NBr,et C8H16NCl à $T_K^\circ = 298.15K^\circ$..p.115.

Figure. V.42. Modèle Cinétique de la diffusion intra-particulaire du KH_2PO_4 par les bentonites Bent-H , Bent-H-C19H42NBr,et C8H16NCl à $T_K^\circ = 318.15K^\circ$.p.115.

Figure. V.43. Modèle Cinétique de la diffusion intra-particulaire du KH_2PO_4 par les bentonites Bent-H , Bent-H-C19H42NBr,et C8H16NCl à $T_K^\circ = 338.15K^\circ$..p.116.

Figure. V.44. Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption du dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4) sur les Bentonites Sodiques,et Sodiques organophiles (Na-Bt , Na-Bt-NC19H42 ,Na-Bt-NC8H16) à ($V=25\text{ml}$, $m=0.1\text{g}$, $\text{pH} = 6.7$, $T=25^\circ\text{C}$)..p.116..

Figure. V.45. Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption du dihydrogéné phosphate de potassium (KH_2PO_4) sur les Bentonites Activées et activées organophiles (H-Bt , H-Bt-NC19H42 ,H-Bt-NC8H16) à ($V=25\text{ml}$, $m=0.1\text{g}$, $\text{pH} = 6.7$, $T=25^\circ\text{C}$)..p.118.

Figure. V.46. Isotherme d'adsorption de KH_2PO_4 par Bent- Na à ($318.15K^\circ$) selon le modèle de Langmuir..p.119..

Figure. V.47. Isotherme d'adsorption de KH_2PO_4 par La Bent-Na-C19H42NBr à ($318.15K^\circ$) selon le modèle de Langmuir..p.120.

Figure. V.48. Isotherme d'adsorption de KH_2PO_4 par La Bent-Na-C8H16NCl à ($318.15K^\circ$) selon le modèle de Langmuir..p.120.

Figure. V.49. Isotherme d'adsorption de KH_2PO_4 parLa Bent-H à ($318.15K^\circ$) selon le modèle de Langmuir..p.120.

Figure. V.50. Isotherme d'adsorption de KH_2PO_4 parLa Bent-H-C19H42NBr à ($318.15K^\circ$) selon le modèle de Langmuir..p.121.

Liste des figures

Figure.V.51. Isotherme d'adsorption de KH_2PO_4 par La Bent-H-C8H16NCl à (318.15K°) selon le modèle de Langmuir..p.121.

Figure .V.52. Isotherme d'adsorption de KH_2PO_4 par Bent- Na à (,318.15K°) selon le modèle de Freundlich.p.121.

Figure. V.53. Isotherme d'adsorption de KH_2PO_4 par La Bent-Na à(318.15K°) selon le modèle de Freundlich.p.122.

Figure .V.54. Isotherme d'adsorption de KH_2PO_4 par La Bent-Na-C19H42NBr à (318.15K°) selon le modèle de Freundlich.p.122.

Figure. V.55. Isotherme d'adsorption de KH_2PO_4 par La Bent-C8-H16NCl à (318.15K°) selon le modèle de Freundlich.p.122.

Figure. V.56. Isotherme d'adsorption de KH_2PO_4 par La Bent-H à (318.15K°) selon le modèle de Freundlich.p.123.

Figure. V.57. Isotherme d'adsorption de KH_2PO_4 par La Bent-H-C19H42NBr à (318.15K°) selon le modèle de Freundlich.p.123.

Figure. V.58. Isotherme d'adsorption de KH_2PO_4 par La Bent-H-C8H16NCl à (318.15K°) selon le modèle de Freundlich.p.123.

Figure. V.59. Représentation de l'équation de Von't Hoff , sur l'adsorption de (KH_2PO_4) pour les Bentonites (Na-Bt,Na-Bt-NC19, Na-Bt-NC8).p.125.

Figure. V.60. Représentation de l'équation de Von't Hoff, sur l'adsorption de ($\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$) par les Bentonites (H-Bt, H-Bt-NC19, H-Bt-NC8).p.125.



***Liste Des Publications
Et Communications***

Liste Des Publications Et Communications

Liste des publications

Publications Internationales

1- Bendou.S.et Amrani. M. (2014)Effect of Hydrochloric Acid on the Structuralof Sodic-Bentonite Clay.Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 2, 404-413Published Online September 2014 in Sci Res.

1-Bendou .S., Amrani .M. Investigation of the Effect of Hydrochloric Acid Modification On the Structural of Algeria –Bentonite Clay. Published online july ,Journal Name ChemXpress.

2- Bendou .S., Amrani .M. (2019) Kinetics of phosphate adsorption from aqueous solution by cationic polymer grafted bentonite. Accepted in June ID(RRC_2017/83). Revue Roumaine De Chimie.

3- Bendou .S., Amrani .M.and Bouras.O. (2019) Synthesis and haracterization of Algeria Organo clays used for Elimination of Phosphate Anions from Aqueous Solution , publication in The Algerian Journal of Environmental Science and Technology. Accepted, May ID: (Aljest 62/2019).Authors: Bendou .S., Amrani .M.and Bouras.O. (2019).

Liste des communications nationales

1- Bendou.S.et Amrani.M (2016) Préparation d'un polymère d'hydroxyde double lamellaire organophile destine à elimination des phosphates,Séminaire Nationale Proceeding : SNMPE(ISBN 978-9931-9090-9-5).

2-Bendou.S.et Amrani.M (2018) Préparation d'un nano composite utilisé pour la dépollution des phosphates des effluents industriels. Séminaire International sur les Plantes Médicinales, (SIPM-2018).université Echahid Hamma Lakhdar , El-Oued, 17-18/2/2018.

3-Bendou.S. et Amrani. M (2019) Préparation des nanocomposites Hydrophiles destinées pour éliminations des phosphates des rejets industriels. Séminaire International sur la Valorisation des Bio-Sources.université M'Hammed Bougara, Boumerdèsv, 26/27/3/2019.



Sommaire

Sommaire

| | |
|---------------------------------------------------------------|----|
| Introduction Générale..... | 1 |
| Chapitre I.Les Argiles. | |
| I.Etude Bibliographique..... | 4 |
| I.1. Introduction..... | 4 |
| I.2. Définition des Argiles..... | 4 |
| I.3. Structure des minéraux argileux..... | 5 |
| I.3.1. La couche octaédrique..... | 5 |
| I.3.2. La couche tétraédrique..... | 5 |
| I.3. Classification des phyllo silicates..... | 6 |
| I.4. Les principales familles structurelles.. | 6 |
| I.4. 1.Famille des minéraux à 7A°..... | 7 |
| I.4. 2. Famille des minéraux à 10A°..... | 8 |
| I.4. 3. Famille des minéraux a 14A° | 8 |
| I.5. Les propriétés des argiles..... | 9 |
| I.5. 1. Capacité d'échange Cationique (C.E.C).... | 9 |
| I.5.1.1. Notions de cations échangeables | 9 |
| I.5.1.2.CEC Interne (substitutions iso morphiques)..... | 10 |
| I.5.1.3. Les phénomènes de bordure (CEC externe).. | 10 |
| I.5.1.4. Acido-basicité au sens de Lewis..... | 11 |
| I.6.Détermination des points isoélectriques des argiles | 11 |
| I.7. La surface spécifique..... | 12 |
| I.8. Phénomène de gonflement..... | 12 |
| I.8.1.Le gonflement interfoliaire (cristallin)..... | 14 |
| I.8.2.Le gonflement inter particulaire (osmotique). | 14 |
| I.9.Les argiles modifiées..... | 14 |
| I.9.1. Les argiles activées..... | 15 |
| I.10.La Bentonite..... | 18 |
| I.10. 1. Propriété de la bentonite..... | 19 |

Sommaire

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| I.11. Les Argiles Organophiles | 20 |
| I.11.1. Généralités sur le mécanisme d'adsorption des surfactants cationiques. | 26 |
| I.11.2. Echange des cations interfoliaires par des cations organiques. | 27 |
| I.11.3. Influence de la nature de l'argile. | 27 |
| I.11.4. Influence de la densité de charge. | 28 |
| I.11.5. Influence du cation compensateur. | 28 |
| I.11.6. Influence de la nature de l'ion alkylammonium. | 28 |
| I.12. Organisation des ions alkyl ammonium à la surface des feuillets. | 29 |
| I.13. Capacité d'adsorption des argiles organophiles et applications. | 30 |
| I.14. <i>Domaine d'utilisation.</i> | 31 |
| Chapitre II. Adsorption. | |
| II.1. Introduction | 32 |
| II.2. Définition du phénomène d'adsorption. | 32 |
| II.3. Types (Nature) de l'adsorption. | 33 |
| II. 3.1. Adsorption physique (Physisorption) | 33 |
| II.3. 2. Adsorption chimique (Chimie sorption) | 33 |
| II. 4. Facteurs Influençant le Phénomène d'adsorption. | 34 |
| II. 4. 1. L'adsorbant. | 34 |
| II. 4. 2. Dimension des pores | 34 |
| II. 4. 3. Nature de l'adsorbant | 34 |
| II. 4. 4. Influence de l'adsorbat | 35 |
| II.4.5. Influence de la Température. | 35 |
| II.4.6. La polarité | 35 |
| II.4.7. Le pH | 35 |
| II.5. Description du mécanisme de la cinétique d'adsorption. | 35 |
| II. 6. Isotherme d'adsorption | 36 |
| II.6. 1. Classification des Isothermes | 36 |
| II.7. Modélisation des isothermes d'adsorption | 38 |

Sommaire

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| II.7.1. Modèles mono-soluté à deux paramètres | 38 |
| II.7.1.1. Le modèle simple de Langmuir | 38 |
| II.7.2. Le modèle de Freundlich | 39 |
| II.7.3. L'isotherme de Dubinin–Radushkevich (D–R) | 40 |
| II.7.4. Isotherme d'adsorption de Harkins-Jura | 41 |
| II.7.5. Isotherme de Temkin | 41 |
| II.7.5.1. Modèles mono-soluté à trois paramètres | 42 |
| II.7.6. Modèle de Langmuir-Freundlich | 42 |
| II.7.7. Modélisation de la cinétique d'adsorption | 43 |
| II.7.8. Modèle de pseudo-premier ordre | 43 |
| II.7.9. Modèle de pseudo-second ordre | 44 |
| II.7.10. Modèle d'Elovich | 44 |
| II.7.11. Modèle de la diffusion intra particule | 45 |
| II.7.11.1. Coefficient de diffusion | 45 |
| II.7.11.2. Modèle de diffusion dans le film liquide | 46 |
| II.8. Caractérisation thermique de l'adsorption | 46 |
| Chapitre III. Phosphates Et Eutrophisation. | |
| III.1. Introduction | 48 |
| III.1.1. Définition des phosphates | 48 |
| III.1.2. Les types des phosphates | 49 |
| III.1.3. Classification des Phosphates | 49 |
| III.1.4. Les Sources des Phosphates | 51 |
| III.2. Eutrophisation des milieux aquatiques | 52 |
| III.3. Les concentrations de phosphore optimales pour la croissance des algues | 53 |
| III.4. le contrôle du phosphore | 54 |
| III.5. La pollution par les phosphates | 55 |
| III.5.1. Effets connus sur l'environnement | 55 |
| III.5.2. Effets connus sur la santé humaine | 55 |

Sommaire

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| III.6. Méthodes scientifiques de mesures..... | 55 |
| III.7. Déphosphatation dans les eaux usées. | 56 |
| III.8. Adsorption des Phosphates par les Argiles. | 57 |
| IV. Partie Expérimentale. | |
| IV.1. Introduction..... | 60 |
| IV.1.1. Préparation des argiles | 60 |
| IV.1.1. 1. Traitement préliminaire..... | 61 |
| IV.1.1. 2. Sédimentation de la bentonite. | 62 |
| IV.1.1. 3. Traitement chimique de la bentonite. | 62 |
| IV.1.1. 4. Sodification de la bentonite | 62 |
| IV.1.1. 5. Activation acide par l'acide Chlorhydrique (HCl). | 63 |
| IV.1.2. La préparation des argiles organophiles avec les deux tensioactifs Dially Diméthyle Ammonium Chloride ($C_8H_{16}NCl$), et Cetyl Tri méthyl Ammonium Bromide ($C_{19}H_{42}NBr$)..... | 65 |
| IV.1.3. Détermination des points isoélectriques des argiles..... | 67 |
| IV.2. Absorption de l'Hydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4) sur les bentonites sodique, activé et organophiles ((B-Na ,B-ac, B-Na-C19 ,B- Na-C8, B-ac-C19,Bac-C8) | 67 |
| IV.2. 1. Préparation de Solution d'Hydrogénâtes Phosphate de Potassium KH_2PO_4 (Adsorbat) | 68 |
| IV.2. 2. Détermination de ($\lambda_{max}(nm)$). | 68 |
| IV.2. 3. Traçage de La courbe D'étalonnage | 68 |
| IV.2.4. Paramètres Etudiés | 69 |
| IV.2.4.1. Influence de la concentration initiale des hydrogénâtes phosphate de potassium (KH_2PO_4) sur B-Na, B-ac, B-Na-C8, B- Na-C19, B-ac-C8,B-ac-C19. | 70 |
| IV.2.4. 2. Influence du PH. | 70 |
| IV.2.4.3. Influence de temps de contact. | 70 |
| IV.2.4.4. Influence de la température. | 70 |
| IV.2.4.5. Calcul de quantités adsorbées. | 70 |
| IV.2.4.6. Détermination du taux d'élimination du KH_2PO_4 | 70 |
| IV.2.5. Cinétique d'absorption à différentes températures. | 71 |

Sommaire

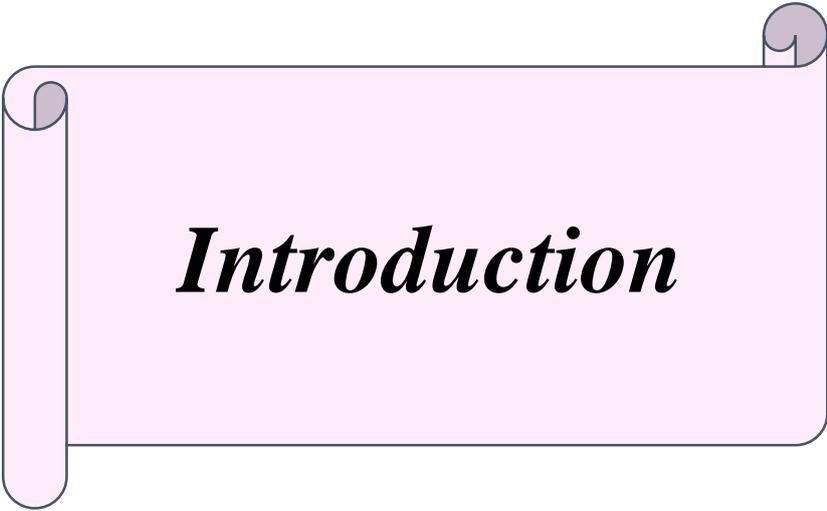
| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| IV.6. Modélisation de Cinétique d'absorption..... | 71 |
| IV.6. 1. Modèle pseudo premier ordre..... | 71 |
| IV.6. 2. Modèle pseudo second ordre..... | 71 |
| IV.6. 3. Modèle de la diffusion intra particulaire..... | 71 |
| IV.7. Isotherme d'absorption..... | 72 |
| IV.8. Modélisation des Isothermes d'absorption..... | 73 |
| IV.8.1. Le modèle simple de Langmuir | 73 |
| IV.8.2. Le modèle de Freundlich | 73 |
| IV.9. Etude Thermodynamique..... | 73 |
| IV.10. Caractérisation de la bentonite | 74 |
| IV.10. 1. Méthode de la fluorescence X | 74 |
| IV.10. 2. La diffraction des rayons X..... | 74 |
| IV.10. 3. Spectrométrie infrarouge..... | 76 |
| IV.10. 4. La microscopie Electronique à Balayage..... | 77 |
| IV.10. 5. Détermination de la surface spécifique..... | 77 |
| IV.10. 6. Spectroscopie U.V visible. | 78 |
| IV.10. 7. Mesure du pH..... | 78 |
| V.Chapitre V. Résultats Et Discussions..... | 79 |
| V. Résultats et Discussions. | 79 |
| V .1. Résultats de la purification et Sodification de la Bentonite. | 79 |
| V.1.1. Analyse Chimique par Fluorescence X (FX). | 79 |
| V.1.2. Résultats de l'analyse minéralogique et distances réticulaires des Bentonites : Brute et Sodique (Mont-B ; Mont-Na) | 80 |
| V.1. 2.1. Résultats de l'analyse minéralogique et distances Réticulaires de la Bentonite Brute..... | 80 |
| V.1.2.2. Résultats d'analyse minéralogique et distances Réticulaires de la Bentonite Purifié et Sodique..... | 80 |
| V.1. 3. Résultats de la Spectroscopie Infra Rouge ET Transformée de Fourier (IRTF)..... | 81 |
| V.1.3.1. Spectroscopie Infra Rouge ET Transformée de Fourier (IRTF) de la Bentonite Brute..... | 82 |
| V.1. 3.2. Résultats de la Spectroscopie Infra Rouge ET Transformée de Fourier (IRTF) de la Bentonite purifié et Sodique..... | 82 |

Sommaire

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| V.1. 4. Résultats de la Microscopie à Balayage Electronique(MEB)..... | 83 |
| V.1.4.1. La Microscopie à Balayage Electronique (MEB) de La Bentonite Brute..... | 84 |
| V.1. 4. 2. Résultats de La Microscopie à Balayage Electronique (MEB) de La Bentonite purifié et Sodique | 84 |
| V. 1. 5. Résultats de l'activation acide | 84 |
| V.1.5. 1. Résultats de l'Analyse chimique par Fluorescence (Fx) | 84 |
| V.1.5. 3. Résultats de l'analyse Minéralogique Et des distances Réticulaires..... | 85 |
| de la Bentonite Purifiée, Sodique et Activée | 85 |
| V.1.5.3. 1. Résultats de la FTIR de la montmorillonite activée..... | 86 |
| V.1.5. 3. 2. Résultats de la Microscopie à Balayage Electronique (MEB) de La Bentonite Purifiée, Sodique Et Activée. | 87 |
| V.1.6. Résultats de l'analyse des Bentonites Mon-Na, Mon-Na-C8, Mon-Na-C19..... | 88 |
| V.1.6. 1. Analyse Diffractométriques (DRX) des Bentonites Mon-Na, Mon-Na-C8, Mon-Na-C19 | 88 |
| V.1. 6.2. Résultats de l'analyse Diffractométrique (DRX) des Bentonites Mon-H,Mon-H-C8, Mon-H-C19. | 89 |
| V.1.7. Résultats des analyses des Bentonites Sodiques, Sodiques Greffées par (DDMACl, HDCTMABr) et des Bentonites Activées, Activées Greffées par (DDMACl, HDCTMABr) Par la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier(IRTF) | 90 |
| V.1.7.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier(IRTF) des Bentonites Sodiques, Sodiques Greffés par (DDMACl, HDCTMABr) | 90 |
| V.1.7. 2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier(IRTF) des Bentonites Activés, Activé Greffés par (DDMACl, HDCTMABr) | 91 |
| V.1. 8. La Microscopie à Balayage Electronique (MEB) des Bentonites Purifiées,Sodiques, Organophiles, Bentonites Activées et Activées Organophiles | 94 |
| V.1.9. Résultats de la Mesure de la surface spécifique (Méthode BET)..... | 95 |
| V.1.10. Résultats de la détermination des points isoélectriques des adsorbants(B-Na, B-ac, B-Na-C8, B- Na-C19, B-ac-C8, B-ac-C19)..... | 96 |
| V. 2. Etude de l'adsorption du dihydrogénate phosphate de potassium KH_2PO_4 sous forme des anions ($\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$) sur les différents adsorbants argileux (B-Na, B-ac, BNa-C8, B- Na-C19, B-ac-C8, B-ac-C19)..... | 97 |

Sommaire

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| V. 2.1. Détermination de (λ_{\max} (nm)). | 97 |
| V. 2.2. La courbe d'étalonnage du Sel Hydrogénate de Potassium (KH_2PO_4) | 98 |
| V. 2.2. Etude Paramétrique de l'adsorption du KH_2PO_4 sous forme des anions(H_2PO_4^-) sur les différents adsorbants argileux (B-Na, B-ac, B-Na-C8, B- Na-C19, Bac-C8, B-ac-C19) | 98 |
| V. 2.2.1. Influence de la concentration initiale de l'hydrogénate phosphate de potassium (KH_2PO_4) sur B-Na, B-ac, B-Na-C8, B- Na-C19, B-ac-C8, B-ac-C19. | 98 |
| V. 2.2.2. Influence du pH de la solution de l'hydrogénate phosphate de potassium (KH_2PO_4) sur B-Na, B-ac, B-Na-C8, B- Na-C19, B-ac-C8, B-ac-C19. | 99 |
| V. 2.2.3. Influence du Temps de contact des hydrogénates phosphate de potassium (KH_2PO_4) sur B-Na, B-ac, B-Na-C8, B- Na-C19, B-ac-C8, B-ac-C19. | 102 |
| V. 2.2.4. Influence de la température des hydrogénates phosphate de potassium (KH_2PO_4) sur B-Na, B-ac, B-Na-C8, B- Na-C19, B-ac-C8, B-ac-C19. | 104 |
| V. 3. Cinétique d'adsorption en fonction de la température. | 105 |
| V. 3. 1. Modélisation de Cinétique d'adsorption. | 107 |
| V.3. 1.1. Modélisation de Cinétique d'adsorption par le pseudo premier ordre. | 108 |
| V. 3. 1.2. Modélisation de Cinétique d'adsorption par le pseudo seconde ordre. | 110 |
| V. 3. 1.3. Le modèle de la diffusion intra particulaire. | 114 |
| V. 4. Isothermes d'adsorption. | 118 |
| V. 5. Modélisation des Isothermes d'adsorption | 119 |
| V. 5.1. Le modèle simple de Langmuir | 119 |
| V. 5.2. Le modèle de Freundlich. | 124 |
| V. 6. Etude Thermodynamique. | 125 |
| Conclusion Générale. | 129 |
| Références Bibliographique. | 134 |



Introduction

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Le thème de l'environnement commence à prendre une importance en 1992 lors de la conférence des Nations Unies pour l'environnement, qui a permis aux cours des dernières années à une évolution des attitudes et de la réflexion, et les différents débats ont dégagé un consensus sur la nécessité d'intégrer à la croissance économique la protection de l'environnement, sur la base d'un concept nouveau «le développement durable ».[1].

En Algérie, la situation en matière de dégradation de l'environnement constitue des menaces tangibles contre les ressources naturelles et la santé publique.

Depuis l'indépendance, l'Algérie a investi considérablement dans les différents secteurs économiques. Malheureusement, ces derniers ne bénéficièrent d'aucune stratégie qui permette la création d'un harmonieux équilibre avec la nature. L'essor industriel qui a amélioré le mode de consommation et l'augmentation exponentielle de la population, sont parmi les facteurs qui ont amplifié la crise environnementale. Ceci a contribué, d'une part à sur exploiter les ressources naturelles, et d'autre part à une augmentation substantielle des déchets, notamment les déchets issus d'eutrophisation qui a été estimée à 5,2 millions de tonnes par an

[2].

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

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

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

Introduction générale

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

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

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

L'argile utilisée dans cette thèse est la bentonite (argile type 2 :1 famille de la montmorillonite) issu du gisement de Hammam Bougherara la wilaya de Maghenia –Algérie et commercialisée par la société Bental.

Cette matière a été appliquée à l'état Purifié, Sodifié, Activé, et pontéepar deux surfactants Dialyl Di Méthyl Ammonium Chloride (DDMAMC),et Céthyl triméthyl ammonium Bromide (CTAB).

Le but de ce traitement est d'augmenter les performances d'adsorption de notre matériau pour le piégeage des molécules de grosses tailles et les phosphates.

Le travail présenté dans ce manuscrit, a pour centre d'intérêt principal la valorisation de certains types d'argiles bentonitiques algériennes très abondantes telle que la montmorillonite sous forme purifiée, activée et organophile afin d'éliminer les phosphates des eaux résiduaires issues des industries industrielles.

Pour cela nous avons préalablement procédé à la modification de la structure de la bentonite. Une réaction d'intercalation avec deux types de tensioactifs a été opérée.

Aussi, Il ya lieu de préciser que cette étude a porté essentiellement sur l'adsorption d'un type des phosphates notamment les Hydrogénâtes phosphate de potassium (KH_2PO_4) sous forme d'anions de Dihydrogéo Phosphate du potassium ($\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$).

Introduction générale

Notre manuscrit comporte cinq chapitres :

✚ Trois chapitres théoriques concernant :

1. Les Argiles.
2. L'Adsorption.
3. Les Phosphates.

Le quatrième chapitre concernant l'expérimentation (matériels et méthodes), le cinquième chapitre : Résultats et discussions, et enfin une conclusion générale.



Chapitre I :
Les Argiles

I. Etude Bibliographique**I.1. Introduction.**

L'argile désigne un matériau naturel composé principalement de minéraux à cristallites très fines (en général inférieur de $2\mu\text{m}$). Sa formation est liée aux altérations physiques, chimiques et biologiques qui affectent les roches massives mères. La composition chimique des argiles est très semblable à la décomposition moyenne de la surface terrestre. Celle-ci est composée d'au moins de 50% de silicates d'alumine plus ou moins hydratés, avec la présence de quelques minéraux associés comme des oxydes et hydroxydes de fer, carbonates, quartz.... Les argiles sont aussi souvent associées avec la matière organique sous forme de complexes argilo-humiques. Les argiles sont caractérisées par une structure feuilletée (phyllosilicates) ou une structure fibreuse (sépiolite et palygorskite). Grâce à diverses propriétés physico-chimiques comme la grande surface spécifique, la plasticité, la capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, la faible perméabilité, les argiles peuvent être appliquées dans plusieurs domaines comme la fabrication de matériaux de construction, le cosmétique, la dépollution des eaux ou le stockage des déchets y compris les déchets nucléaires.

I.2. Définition des argiles :

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

Les argiles sont des roches constituées d'une variété de minéraux très fins, plus ou moins bien définis, et dont la forme est généralement aplatie. Ils sont constitués par des minéraux spécifiques dits : argileux, mais on trouve aussi des espèces dont les plus fréquentes sont la silice, des silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des carbonatés [3].

Les minéraux argileux sont surtout des silicates d'alumine, dont la forme cristallographique se traduit par l'existence d'empilements de feuillets ou agrégats fibreux, dont la dimension moyenne est de 2μ environ [3].

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

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

I.3. Structure des minéraux argileux :

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

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

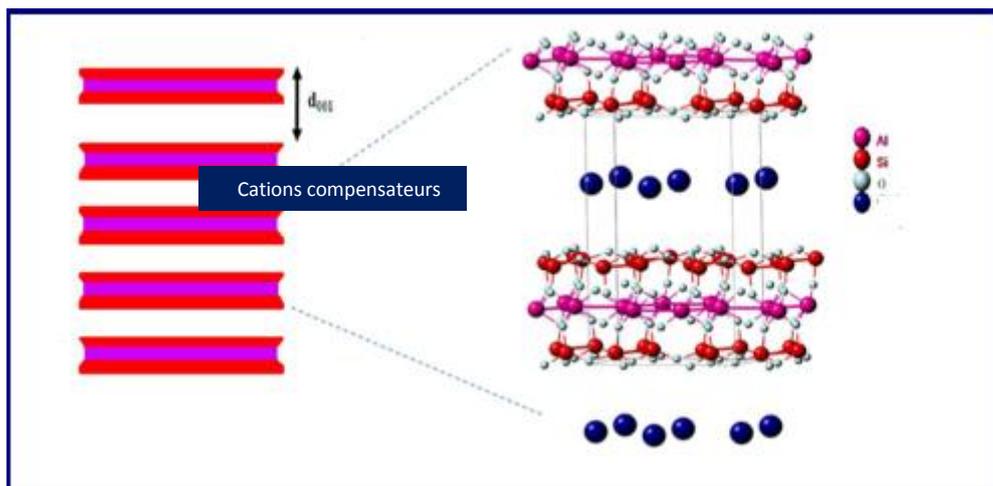


Figure. I.1. Structure Feuilletée [4]

I.3.1. La couche octaédrique :

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

I.3.2. La couche tétraédrique :

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

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

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

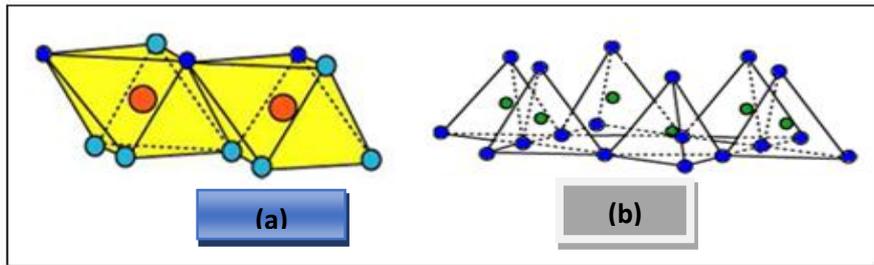


Figure. I.2. Unités Structurelles (a, b). Tétraédriques Et Octaédriques [4].

I.3. Classification des phyllosilicates :

Les phyllosilicates sont classés principalement selon trois critères :

L'empilement des couches octaédriques (O) et tétraédriques (T).

La quantité des sites octaédriques occupés par Al^{+3} .

Pour la couche octaédrique la quantité de groupement substitués des ions d' Al^{+3} par les ions bivalents (souvent le Mg^{+2}), ou de Si^{+4} par des ions trivalents (Al^{+3}) pour les couches tétraédriques.

S'il y a juxtaposition d'une couche octaédrique et d'une couche tétraédrique, on obtient un minéral noté T.O.

*Les sites octa occupés par des ions de magnésium (Mg), donne la chrysolite.

*Les sites octa occupés par des ions d'aluminium (Al), donne la kaolinite $Al_2(OH)_4Si_2O_5$.

S'il y a juxtaposition d'une couche octaédrique prise en sandwich entre deux couches tétraédriques on obtient un minéral noté T.O.T.

Comme le talc et (talc Mg_3) $Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$

Les sites octa occupés par des ions aluminium (Smectite di octaédrique) donne : Les Pyrophyllite $Al_2(OH)_2Si_4O_{10}$. [2].

I.4. Les principales familles structurelles :

Il existe plusieurs familles de minéraux (Phyllosilicates)[5].

- La famille des minéraux à 7 A°

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

I.4. 1.Famille des minéraux à 7Å°

Chaque feuillet est constitué par l'association d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, le représentant de cette famille et le plus commun est la kaolinite, c'est un minéral di octaédrique où il se produit très peu de substitutions iso morphiques. En adoptant une écriture verticale, correspondant à l'axe Z du feuillet, on représente les schémas des motifs unitaires [5].

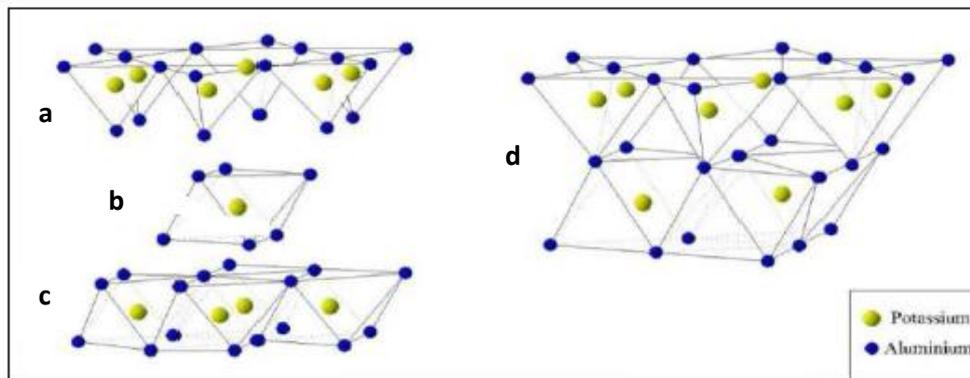


Figure .I.3. Modèle Structural De Kaolinite : a- Feuillet Tétraédrique, b-Octaèdre- Les Atomes Coordonnés Peuvent Etre Al, Fe, ou Mg, C-Feuillet Octaédrique, d- Modèle Schématique De La Couche De Kaolinite [4].

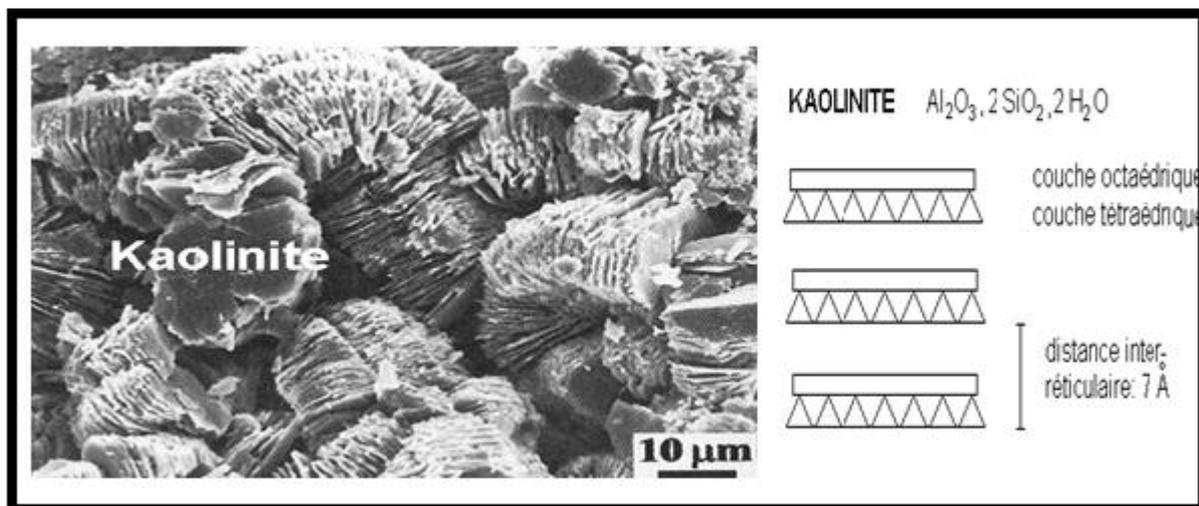


Figure.I. 4. Micrographie De LaKaolinite [4].

I.4. 2. Famille des minéraux A 10A°.

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

Ces caractéristiques minéralogiques sont proches de celles des micas d'où l'existence d'intermédiaires illite- mica blanc. La glauconite correspond à des feuillets de 10A° dont les plaquettes empilées peuvent donner de petits grains vert jaunâtre ou vert bleu.

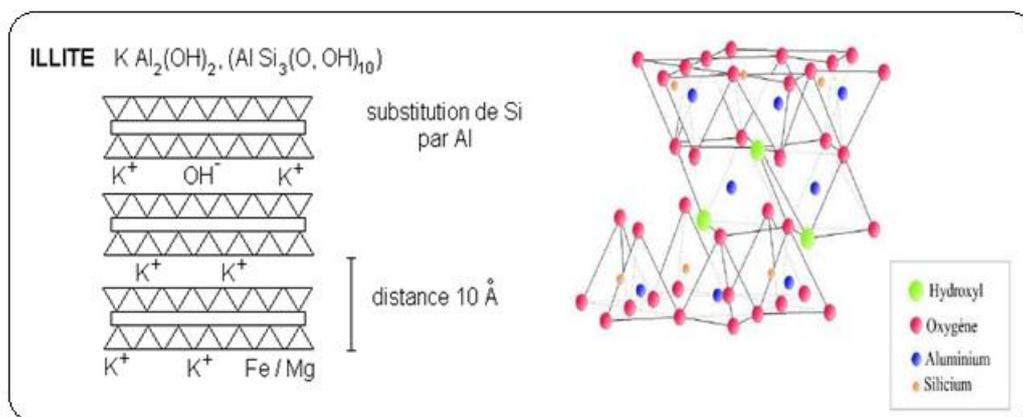


Figure I.5. Structure De Minérale Argileuse (Illite).

I.4. 3. Famille des minéraux A 14A° :

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

Les éléments appartenant à cette famille sont appelés généralement les chlorites vrais, qui sont caractérisés par une équidistance stable, du fait que le feuillet brucitique.

Critique est électriquement chargé. Lorsque ces chlorites présentent un déficit de charge, La substitution peut se faire par la présence des cations hydratés entre deux feuillets, ce qui conduit à des chlorites gonflants [5].

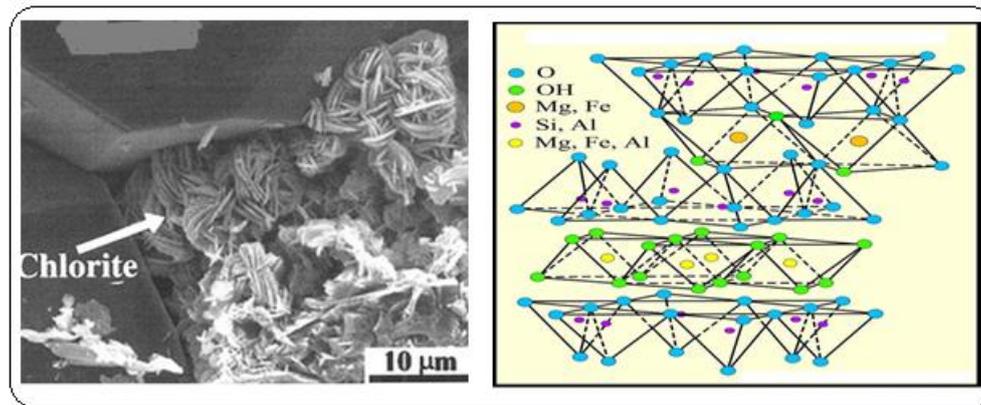


Figure.I.6. Structure De Minérale Argileuse « Chlorite» [2].

I.5. Les propriétés des argiles :

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, à la structure en feuillet et à la charge négative des particules [6], donc pour définir ces minéraux argileux de façon très précise, nous présentons ci-dessous les propriétés les plus importants des argiles :

I.5. 1. Capacité d'échange cationique (C.E.C) :

I.5.1.1. Notions de cations échangeables :

La neutralité électrique des charges doit être respectée, et cela à l'échelle du motif unitaire ou de la maille constituant le feuillet argileux, elle peut être obtenue par simple combinaison des couches tétraédriques de silice (Si) et des couches octaédriques d'alumine (Al) comme dans le cas de la kaolinite. Plus généralement, en raison de ce que les cations constitutifs de certains sites du réseau sont souvent substitués par d'autres, de valence plus faible, l'équilibre électrique ne peut être rétabli que par l'apport de charges de compensation.

On signale que toutes les cavités ne sont pas nécessairement des sites disponibles pour l'occupation par des cations.

Les possibilités de fixation des charges de compensation à l'intérieur du feuillet sont donc limitées.

En général, quand il y a substitution avec déficit de charges dans la couche tétraédrique, la compensation peut se faire par l'introduction de cations dans les cavités hexagonales de sa couche élémentaire d'oxygènes, donc sur l'une des faces basales du feuillet. Dans ce cas les

cations sont énergiquement liés et peuvent être communs à deux feuillets successifs, ils donnent une grande stabilité aux empilements de feuillets comme pour le cas des illites.

Quand la substitution a lieu dans une couche octaédrique enfermée entre deux couches tétraédriques, les charges d'appoint se placent également dans les cavités hexagonales de l'une des couches tétraédriques. Ainsi les cations étant éloignés de la couche déficitaire, seront très faiblement liés, c'est le cas de la montmorillonite.

Comme il n'y a pratiquement plus d'attraction entre les feuillets successifs ils sont alors facilement accessibles par le milieu environnant et peuvent être échangés avec d'autres ions.

Les cations échangeables sont donc constitués principalement par les porteurs de charges de compensation faiblement fixés sur les plans basaux des feuillets et aussi, dans une certaine mesure, par ceux retenus latéralement dont les charges satisfont les valences rompues aux limites du cristal.

La quantité de cations susceptibles d'être échangée, représente la capacité d'échange de cations (C.E.C), exprimée en milliéquivalents par 100g d'argile calcinée à 1000 C°. Pour les montmorillonites, selon leurs origines, elle varie selon certains auteurs de 80 à 150 meq/100g, [6].

Il y a dans les argiles deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe.

I.5.1.2. CEC interne (substitutions isomorphiques) :

La plus fréquente est la substitution d' Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique, c'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite, pour cette argile [5]. La distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possibles.

I.5.1.3. Les phénomènes de Bordure (CEC externe):

Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui, en fonction du pH, peuvent capter ou

libérer des protons. D'autres cations, le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH[6].

I.5.1.4. Acido-Basicité au sens de lewis :

Lewis a considéré, comme acide toute molécule pourvue d'un orbitale libre et qui, par conséquent, tend à s'unir à une molécule possédant une paire libre d'électrons et fonctionnant comme une base. Le radical X du groupement X-OH agit comme un acide de Lewis accepteur d'électrons et peut ainsi être lié à la base OH⁻, donneur d'électrons, ou à un autre donneur L-, Base plus forte, selon l'équilibre suivant : [7].



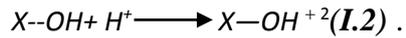
Tableau I.1:Capacité d'échange cationique des minéraux argileux :

| <i>Minéraux argileux</i> | <i>La capacité d'échange cationique (meq /100g)</i> |
|--------------------------|-----------------------------------------------------|
| <i>Kaolinite</i> | 3-15 |
| <i>Montmorillonite</i> | 80-150 |
| <i>Illite</i> | 10-40 |
| <i>Vermiculite</i> | 100-150 |
| <i>Chlorite</i> | 10-40 |

Nous remarquons que La capacité d'échange cationique de la montmorillonite est la plus importante (dans la gamme de 80-150 meq /100g) parmi tous les minerais d'argile en raison de leur substitution isomorphe élevée dans les couches octaédriques et tétraédriques respectivement [8].

I.6. Détermination des points isoélectriques des argiles :

Le point isoélectrique de l'adsorbant (PZC) est un paramètre important pour caractériser l'interface solide-solution. Elle est le point au quel l'adsorbant possède un potentiel de charge nul sur sa surface, la présence des ions OH⁻ et H⁺ dans la solution peut changer le potentiel de Charges de surface des adsorbants. Les argiles sont constituées d'un ensemble d'oxydes (SiO₂, Al₂O₃...) qui s'hydratent et forment des hydroxydes amphotères de types SOH. Les réactions de protonation et de déprotonation peuvent être écrites sous la forme suivante :



Avec X= Si/Al.

- **Si le pHf > pHi** (le milieu est acide) : les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H⁺, donc la surface acquiert une charge positive.
- **Si le pHf = pHi** : les proportions en X-OH⁺ et X-O⁻ sont équivalentes. C'est le point de zéro de charge (PZC), donc la surface est électriquement neutre.
- **Si le pHf < pHi** (le milieu est basique) : les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH⁻ de la solution, donc la surface a une charge négative [9].

I.7. La surface spécifique :

Les argiles sont largement utilisées comme des adsorbants à cause de leur grande surface spécifique, qui comprend la somme de deux surfaces, l'une externe spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé. La surface spécifique semble être un paramètre très important dans la caractérisation précise de l'argile. En effet, plus le sol est fin plus la surface spécifique est élevée.

Tableau I.2 :La surface spécifique de quelques minéraux argileux [8] :

| <i>Minéral</i> | <i>Surface interne (m²/g)</i> | <i>Surface externe (m²/g)</i> | <i>Surface totale (m²/g)</i> |
|--------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|
| <i>Kaolinite</i> | 0 | 10-30 | 10-30 |
| <i>Illite</i> | 20-55 | 80-120 | 100-175 |
| <i>Smectites</i> | 600-700 | 80 | 700-800 |
| <i>Vermiculite</i> | 700 | 40-70 | 760 |

| | | | |
|-----------------|------|---------|---------|
| <i>Chlorite</i> | ---- | 100-175 | 100-175 |
|-----------------|------|---------|---------|

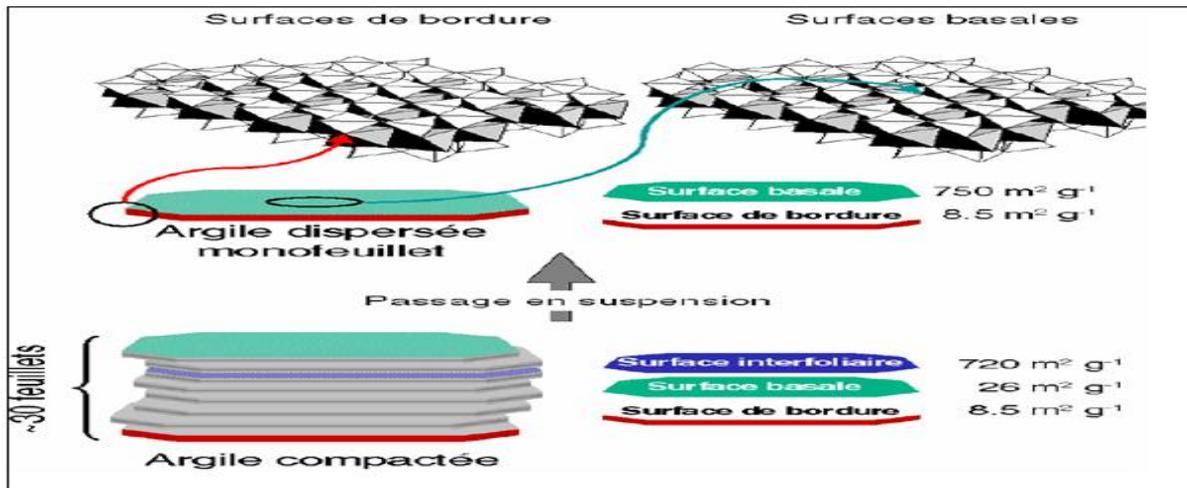


Figure I.7. Surface Des particules Argileuses, Interne Et Externe (LaSurface De La Montmorillonite) [4].

I.8. Phénomène de gonflement :

Mise en suspension aqueuse, l’argile et plus particulièrement la montmorillonite, fixe une quantité notable d’eau sous différentes formes :

- Eau libre : c’est l’eau qui n’a aucun lien avec l’argile elle s’élimine par évaporation aux conditions atmosphériques normales.
- Eau liée : Elle comprend l’eau d’imbibition (eau d’humidité), et l’eau inter feuillet. Concernant la première, le grain présente une surface chargée électriquement, autour de laquelle s’orientent les dipôles d’eau.

Par chauffage, cette eau sera éliminée d’autant plus facilement que sa distance à la surface est grande. Quand la deuxième, elle représente l’eau qui pénètre dans le grain *entre* chaque feuillet et augmente ainsi la distance réticulaire (Figure.I.8.) [10].

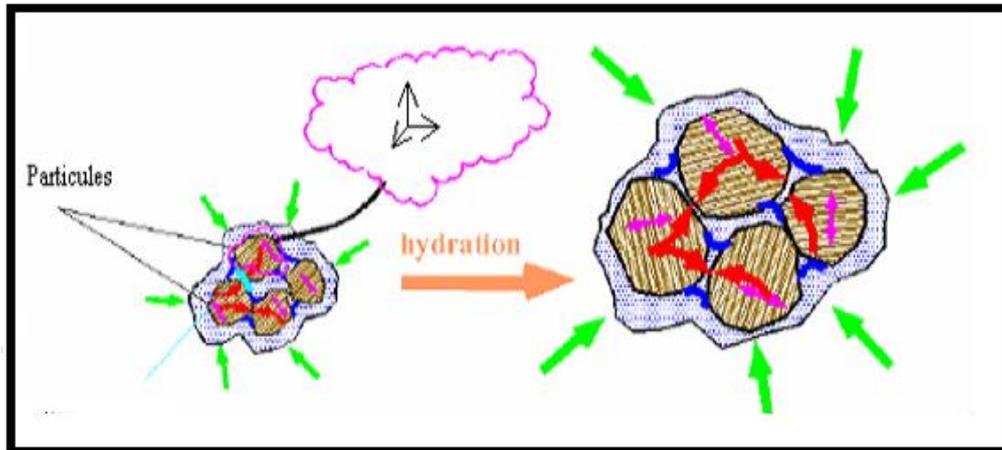


Figure I.8. Argile Gonflante

D'après la figure I.8, on peut conclure que deux types de gonflement peuvent se produire au sein des matériaux argileux : Le gonflement interfoliaire et le gonflement interparticulaire.

I.8.1. Le gonflement inter foliaire (cristallin) :

Le gonflement cristallin intervient à l'échelle la plus petite de la structure argileuse, il permet une augmentation de distances inter foliaires de 0,96 à 2nm et il dépend du nombre de couches de molécules d'eau adsorbées entre deux feuillets voisins.

C'est le cas de smectites telles que la montmorillonite et des chlorites. L'eau pénètre à l'intérieur des particules et s'organise en couches mono moléculaires, le gonflement interfoliaire présente une ampleur très importante. Mais elles trouvent aussi leur application dans l'industrie comme catalyseurs ou support catalytiques. [9].

I.8.2. Le gonflement Inter particulaire (osmotique) :

Appelé aussi le gonflement osmotique ou le gonflement macroscopique, par rapport à l'eau qui prend une échelle macroscopique, il se produit lorsque l'énergie d'hydratation est suffisante pour franchir la barrière de potentiel due aux forces électrostatiques attractives entre les feuillets contrairement au gonflement interfoliaire, le gonflement inter particulaire a une ampleur assez limitée, mais affecte toutes les argiles [9].

I.9. Les Argiles modifiées :

Dans le but de valoriser les matériaux naturels, les minéraux argileux peuvent être modifiés afin d'améliorer leurs propriétés adsorbantes, ces modifications qui sont de types physicochimiques basées essentiellement sur l'échange ionique, conduisent généralement, selon la nature de la

modification, non seulement à l'obtention d'adsorbants hydrophobes, mais aussi des catalyseurs hétérogènes. On peut citer l'échange d'ions avec des cations organiques ou inorganiques, le greffage des composés organiques, l'activation à l'acide, la calcination.

I.9.1. Les argiles activées :

L'attaque acide est une méthode utile pour le comportement des matériaux argileux en tant que catalyseurs, il commence par l'adsorption de l'acide sur la surface de solide pour conduire à la substitution des ions échangeables par des protons qui sont diffusés ensuite vers les sites actifs du solide activé où les réactions chimiques se produisent (remplacement des cations structuraux Al^{+3} , Mg^{+2} , Fe^{+3} par les H^+). Ce traitement crée une méso porosité avec d'importants changements de texture et de structure [11].

Les travaux menés par Ostahus et al (1954), sur l'activation de deux types d'argiles: la nontronite et la montmorillonite à différentes concentrations dont l'objectif est la purification de ces derniers à une température constante et ambiante ($25^{\circ}C$) ; les résultats des analyses chimiques (composition chimique) par fluorescence-X et la cinétique d'adsorption de cet acide par ces derniers montrent la dissolution de la couche octaédrique d'alumine, la diminution du taux des oxydes ferriques, de magnésium de calcite, l'augmentation de la teneur de la couche tétraédrique de silicium SiO_2 (53% -60%) dans le cas de la montmorillonite et de (44 % -50%) dans la nontronite, et l'augmentation du rapport massique $Si/Al+Fe+Mg$ elle passe de 7,33 % à 9,55% dans le cas de la montmorillonite et de (4,66 % à 7,88%) dans le cas de nontronite ce qui montre l'augmentation de leurs espaces interfeuillaires et confirment l'hydrophilités de ces derniers avec l'augmentation de leurs énergies d'activation donc ils deviennent amorphe.[12].

Des résultats publiés aussi sur les argiles sont apparus au début des années 1960, C'est ainsi que Fripiat et col (1962), ont utilisé des montmorillonites homoioniques sodiques, calciques et acides pour l'adsorption de certains amines (monoamines et diamines), ils ont montré que la montmorillonite acide adsorbe d'avantage ces produits par rapport aux deux autres matrices.[13].

Tavani et al.(1999), ont mis en contact l'acide sulfurique à différentes concentrations (0.1M-3M) sur la montmorillonite, les analyses chimiques par fluorescence minéralogique par diffraction des rayons X et la BET par adsorption d'azote, montrent l'augmentation de la teneur de la couche tétraédrique de silicium et la diminution de la couche octaédrique d'alumine dues

à la dissolution des oxydes de fer, de magnésium et de calcite, aussi l'augmentation de la distance réticulaire elle passe de 14.44°A à 15, suivi par l'accroissement de la surface spécifique ($34\text{m}^2/\text{g}$ — $340\text{m}^2/\text{g}$) ce qui montrent que l'argile devient hydrophile et méso poreuse à cause de phénomène d'activation.[14].

Onal et al (2001) ont étudié l'influence d'acide sulfurique sur la structure d'argile à différentes concentrations (0.1M-0.4M) sur une bentonite brute calcique; les résultats des analyses de la Capacité d'échange cationique C.E.C et de la BET montrent la diminution de la capacité d'échange ionique de la montmorillonite calcique (Kutaya) en fonction de la concentration d'acide ce qui montre la validité d'échange Cationique entre les ions de calcium de la montmorillonite et les ions d'hydronium H^+ issu de l'acide d'une part; et l'augmentation de la surface spécifique passe de 43°A à 134°A ;ces résultats indiquent la transformation de l'argile à partir de l'état cristallin vers l'état amorphe et hydrophile.[15].

Les travaux étudiés par Noyan et al (2006), sur deux types de bentonite, la bentonite brute calcique et la bentonite calcique traitée par l'acide sulfurique à différentes concentrations

(0.1M—0.7M) ; à $T=90^\circ\text{C}$ pendant 6 Heures utilisées pour adsorption de l'huile de colza, le rendement d'adsorption atteint le maximum (70%) dans le cas des bentonites activées par rapport à la bentonite brute (20%); cette augmentation fait preuve que l'activation acide augmente la surface spécifique de ces derniers ($43\text{m}^2/\text{g}$ - $250\text{m}^2/\text{g}$) et leur porosité ce qui favorisent l'accroissement de la vitesse d'adsorption dans la bentonite activée par rapport à la bentonite brute.[16].

Steudel et al. (2009), ont mis en contact une montmorillonite avec de l'acide sulfurique 5 fois molaire (5M) à 80°C pendant 90 heures. L'analyse par la diffraction des rayons X a montré que le minéral ne présente aucune cristallinité, il devient complètement amorphe après ce traitement[17].

Dans des études récentes de Zaghouane(2011), il a utilisé une montmorillonite activée par acide sulfurique (H_2SO_4) dans l'adsorption du 2, 4, 5-trichloro phénol (2, 4,5-TCP). Cette adsorption a été réalisée en fonction de plusieurs paramètres : le pH, la concentration initiale de TCP, la température, la masse de l'adsorbant et le temps de contact. Les résultats obtenus indiquent que la quantité adsorbée de TCP augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de TCP et avec le temps de contact et diminue avec l'augmentation de la température et du pH de la solution. La valeur de l'énergie d'activation est de l'ordre de 47,7 kJ/mol, ce qui montre

que l'adsorption est assignée à une physisorption. La cinétique d'adsorption a été décrite par le modèle de pseudo second ordre.[18].

Les travaux menés par Zorica et al. (2011), sur la modification de deux types différentes de la bentonite prélevées en deux gisement différents (Petrovic, Aleksinac ; Serbie) traitées par l'acide sulfurique à différentes concentrations, les résultats des analyses : Chimique (FX) ; diffractométrie (DRX) ; et la microscopie à balayage électronique (MEB) ; et de BET ; montrent l'activation et l'hydrophilisation des deux bentonites; mais la bentonite prélevée du gisement Aleksinac est mieux hydrophile et poreuse par rapport à la bentonite de Petrovica du à leur surface spécifique qui passe de 44 m²/g à 1784 m²/g par rapport à la bentonite de Petrovica qui passe de 6 m²/g à 387 m²/g.).[19].

Les travaux publiés par Amrani et al. (2014) sur l'effet d'acide chlorhydrique à différentes concentrations (0,15*10⁻²M-0,60*10⁻²M) sur une montmorillonite algérienne brute (Hammam Boughrara ;Maghnia) après sa sodification, montrent l'hydratation des échantillons de la bentonite traitée par l'acide chlorhydrique (HCl), l'augmentation de la distance réticulaire avec l'augmentation de la concentration d'acide à 0,25*10⁻²M, elle passe de 12,71°A à 15,90°A, l'accroissements de leurs surfaces spécifiques à partir de 50,8 m²/g à 784 m²/g suivi par le changement de leurs morphologies après le traitement avec l'acide elles ont gonflé ,ce qui confirme leur hydrophilisation.[20].

Garmia. F (2014), a étudié l'adsorption de dichlorophénol 1-6 sur des échantillons de la bentonite sodique et d'autres activées avec l'acide Chlorhydrique (HCl); les résultats d'adsorption montrent que ce dernier est mieux adsorbé dans le cas des bentonites activées par rapport aux bentonites sodiques à cause de leurs hydrations et l'augmentation de leurs surfaces spécifiques.[21].

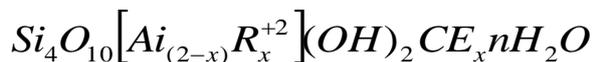
Rasouli et al. (2016) ont étudié les propriétés d'adsorption d'une montmorillonite modifiée par l'activation avec l'acide sulfurique H₂SO₄ puis l'organophilisation par le bromure de cetyltriméthylammonium. Ils ont montré que la montmorillonite modifiée est un adsorbant très efficace dans l'adsorption des colorants réactifs et que l'efficacité maximale de décoloration a été réalisée aux conditions optimales de l'activation : la température de 50°C, la concentration d'acide sulfurique de 3,6 M et le temps de contact de 2,2 h.[22].

I.10. La bentonite :

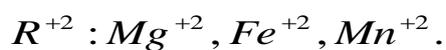
Le mot « Bentonite », dérivé du nom Fort Benton dans le Wyoming (USA) où en 1888 fut découverte une nouvelle variété d'argile, il s'agit d'une appellation technique, donnée pour toute argile ayant comme composant principal la montmorillonite, dont le nom fut proposé en 1847 par Damour et Salvétat pour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

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

La formule générale de la montmorillonite :



Avec :



X : Charge du feuillet.

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

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

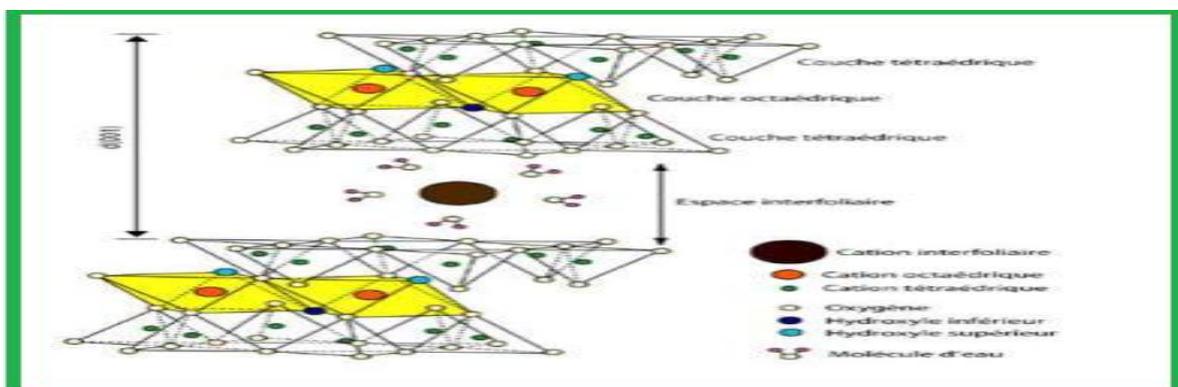


Figure I.9. Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.

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

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

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

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

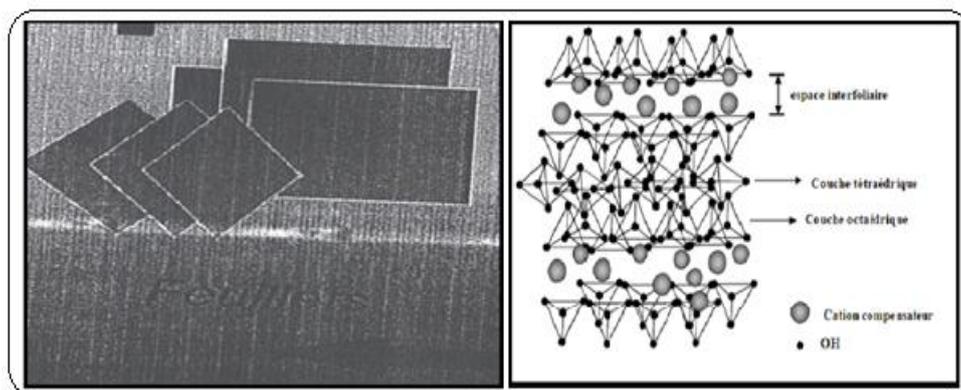


Figure.I.10. Représentation Schématique De L'Empilement Des Feuillets Dans Une Smectite [3]

I.10. 1. Propriété de la bentonite :

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

- ✓ La faible cohésion entre les feuillets, le clivage est aisé et spontané dans l'eau. (Une grande dispersion).Lorsqu'il n'y a pas de clivage, l'eau et ses électrolytes pénètrent entre les feuillets et les font écarter, cette propriété est celle du gonflement et elle est spécifique. (Figure.I.11).

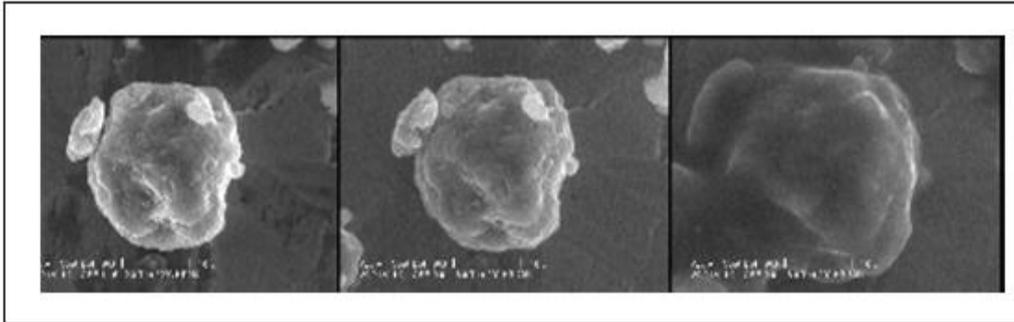


Figure.I. 11. Etapes De Gonflement D'Un Agrégat (Bentonite MX-80) [5].

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

I.11. Les argiles organophiles :

Le traitement organophile est un échange cationique, les cations compensateurs inorganiques naturellement présents dans l'espace interfoliaire de l'argile sont remplacés par des cations organiques porteurs de chaînes alkyles (des surfactants), les surfactants les plus couramment utilisés sont les ions alkylamines. Lors de la réaction d'échange, la tête polaire du tensioactif remplace le cation et le surfactant se loge dans l'espace interfoliaire rendant ainsi l'argile organophile et augmente la distance interfoliaire et l'affinité d'adsorption des molécules organiques. La littérature montre qu'il y a une grande tendance à utiliser les argiles organophiles, leur première application (55%) est le domaine des nano composites, leur deuxième application est le procédé d'adsorption [24].

De nombreux travaux sur les argiles pontées rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation texturales selon leur domaine d'utilisation et d'application nous citons comme titre exemple :

Dans le domaine de l'adsorption et malgré leurs instabilités thermiques ; les complexes inorgano-organo-argileux « CIOA » ; hydrophobes et organophiles ont été largement utilisés dans la dépollution des eaux résiduaires des industries manufacturières telles que les industries du textile, cuir, constructions, verre etc contaminées par certains micropolluants organiques tels que des phénols ; des pesticides ; des colorants...etc.

Nous nous proposons de présenter en revue et pour chaque famille d'argiles à piliers ; une synthèse bibliographique des différents travaux effectués dans ces domaines et publiés par ordre chronologique.

Les premiers résultats publiés sur les argiles organophiles sont apparus au début des années 1960. C'est ainsi que Fripiat et al. (1962) ont utilisé des montmorillonites homoioniques sodiques ; calciques et acides pour l'adsorption de certaines amines (monoamines et diamines) ; ils ont montré que la montmorillonite acide adsorbe davantage ces produits par rapport aux deux autres matrices.[25].

Brindley et Ray (1964) ont étudié l'adsorption d'une série d'alcools (C2 à C18) sur certains types de montmorillonites. Des séries d'espacements basaux entre 14 à 17Å et 30 à 50 Å ont été observées et discutées selon la nature ; la position d'intercalation (horizontal ou verticale) et le nombre d'atomes de carbone de chaque molécule.[26].

Les travaux menés par Blumstein (1965) sur l'adsorption du monomère « Methyl-méthacrylate » sur certains types des argiles (montmorillonites sodiques) « Mon-Na » ; ont montré leur inefficacité qu'ils ont attribuées aux propriétés hydrophiles de ces matériaux.[25].

Plus tard ; Yariv et Heller (1970) se sont intéressés à l'adsorption de certains composés organiques cycliques (aniline ; cyclohexane ; et amines cycliques) sur des montmorillonites.[27].

Les travaux menés par El Dib et al. (1978) sur l'adsorption de certains hydrocarbures hydrosolubles sur deux nouvelles matrices préparées en mélangeant deux argiles brutes (Kaolinite et bentonite) ; ont montré leurs inefficacités qu'ils ont attribuées aux propriétés hydrophiles de ces matériaux.[28].

A partir des années 1980 ; de nombreuses études sur les interactions entre plusieurs composés organiques et COA ont été réalisées en examinant plusieurs paramètres tels que la nature du tensioactif (TA) co-adsorbé ; le rapport TA/argile ; le pH du milieu . [29].

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

Par ailleurs ; certains autres travaux récents sur les interactions argiles pontées-pesticides (notamment sur les herbicides) ont confirmé le caractère hydrophobe de ces COA. C'est ainsi que Nahal et al. (2001), Carrizosa et al. (2001) ont montré à travers les différents résultats obtenus qu'il existe effectivement de fortes interactions pesticides-COA.[30].

Dans le domaine de la décoloration des effluents de l'industrie textile, El Guendi, Lebek et Wladyslaw,Choi et Cho se sont intéressés du leur côté à l'adsorption de certains colorants comme le bleu basique 69 et le rouge basique 22 sur des montmorillonites et vermiculites insérées par des tensioactifs. Globalement, ils ont constaté de fortes affinités adsorbants-adsorbats qu'ils ont attribuées au caractère hydrophobe des molécules tensioactives insérées dans ces argiles. [31-32].

Des études récentes menées par Lee et al. (2001), sur le traitement des eaux polluées par trois colorants (Violet Cibacète « VC », Orange « OR » et rouge phénolique «RP ») par emploi de montmorillonite intercalées par des halogénures de cétypyridin ammonium ; ont confirmé le caractère organophile de ces matrices et ont permis de classer leurs affinités d'adsorption selon la séquence suivante : RP< OR<VC.[33].

Les premiers travaux publiés sur l'application des complexes ou argiles pontées mixtes ont montré le caractère très hydrophobe de cette nouvelle génération de matériaux adsorbants.

C'est ainsi que Zielke et al. (1998) ; Michot et al. (1991) ; ont consacré leurs premières recherches essentiellement sur les tests d'adsorption de certains composés phénolés sur des argiles pontées par l'aluminium et co-adsorbées par des molécules tensioactives cationiquesa travers les différents résultats obtenus ; ils ont montré que la co-adsorption de toutes ces argiles pontées avec des molécules à chaînes longues augmentent l'hydrophobie de ces matériaux.[34].

Pour leur part ; Jiang et al. (2002) ont montré qu'une montmorillonite (Aldrich) intercalée par des poly cations d'aluminium et modifiée par co-adsorption avec de l'hexadécyltriméthyl ammonium HDTMA adsorbe beaucoup plus de phénol que les autres matrices organo- et inorgano-montmorillonites préparées.[35].

Bouras et ses collaborateurs (2001 - 2003) ont étudié l'adsorption d'une série des composés organiques (phénols ; pesticides ; colorants anioniques ; tensioactives) sur certains types de montmorillonite (M-Al ; M-Fe ; M-Ti) , des séries d'espacement basaux entre (20 à 27)A° ; ont été observées et discutées selon ; la nature du complexe poly cationique intercalé ; la position d'intercalation ; et le nombre d'atomes de carbone de chaque molécule avec optimisation des conditions opératoires tels que : le pH du milieu ; le rapport (Me/argile) ; (H+/Ti) ; ou (OH /Me) ; ainsi la vitesse d'adsorption selon la séquence suivantes(B-Ti<B-Al<B-Fe) , aussi ces paramètres influent sur le phénomène et la cinétique d'adsorption ; d'où l'obtention des résultats suffisantes concernant la vitesse d'adsorption selon la séquence suivante : B-NaΔ<B-P<B.P.S.Et $\Delta G^\circ < 0$; $\Delta S^\circ > 0$. Dont le PH est acide .[36].

D'autre part, de même études faites par Boubreka, Kacha et ses collaborateurs (2005) ; sur les traitements des eaux polluées par le colorant acide (Surpanol Gaune « S.4.GL »).Avec l'utilisation de la montmorillonite algérienne sous trois formes ; montmorillonite, les homoionique sodique « Mon-Na » ; modifiée avec l'intercalation de sel d'alumine sous forme « Mon Al » et inséré par des composés organiques à long chaîne (Tensioactives),les résultats d'absorption de ce colorant sur ce trois matrices argileuses montrent que la vitesse d'absorption est plus élevée dans la matrice argileuse organophile (montmorillonite sodique ponté par l'alumine et greffé par le tension actifs non ioniques à cause de leur hydrophobité et leurs distance réticulaire (30 A°) par rapport aux deux autres matrices pontés par les sels d'alumine et l'argile sodique (17A°et12.40 A°).[37].

De leur part Qian-Yan ; Qian Li et ses collaborateurs (2006) ; ont montré qu'il était possible de former un composite organo-bentonite avec l'intercalation et la polymérisation du monomère (EPICH-DMA) utilisé comme adsorbant des colorants acides qu'ils se trouvent dans les eaux polluées ; les résultats obtenus sont satisfaisants selon le phénomène d'adsorption a partir d'analyse minéralogique (DRX) ; ainsi la cinétique d'adsorption (thermodynamique) d'après les résultats obtenus concernant l'énergie libre (ΔG°) ; Entropie(ΔS°)et l'Enthalpie(ΔH°) montrent que ce dernier est un bon adsorbant dans le cas de matrice (composite) pliée ;

intercalée avec (EPI-DMA) à cause des effets hydrophiles de polymère et des effets hydrophobes d'argile.[38].

Les travaux menés par Bendou et al (2009) ; sur l'étude des préparations des argiles organophiles à base d'acide l'acrylique utilisée pour l'élimination des colorants acide issue des bains des teintures de l'industrie du cuir et peau TAMMAG de Rouiba montrent que le taux d'élimination est grand 80 % pour l'argile organophile à base de monomère d'acide acrylique par rapport aux autres argiles brute et sodique à cause de leur porosité et leur hydrophilie.[39].

Gomri et al (2010) ont étudié l'absorption des chlorophénols sur trois types d'argiles bentonitiques :cationiques, anioniques et organophiles ; les résultats d'absorption de ce dernier montrent que le taux d'élimination des chlorophénols est plus élevée 70 % dans le cas des argiles organophiles greffés cetyl pyridine ammonium par rapport aux deux autres types d'argiles cationiques et anioniques pontées par le magnésium (Mg) à cause toujours de leur hydrophilie et activation acide et aussi leurs porosité et l'agrandissement de leurs distance réticulaire 30A° par rapport aux autres matrices 18A° et 16A° .[40].

Les travaux réalisés par Mouaziz et al (2012) qui ont étudié l'adsorption de Bleu Telon sur trois types des argiles organophiles intercalées par des sels de Bis-imadazolium sous trois formes (Ortho,Meta,Para), les résultats de caractérisations par les méthodes suivantes (DRX,IRTF,MEB) sur les trois argiles modifiées et organophiles montrent que la vitesse d'absorption de ce colorant est plus grande dans la matrice argileuse greffé par para –Bi-Imidazolium par rapport aux deux matrices argileuses organophiles (greffées par Ortho et Meta –Bi- Imidazolium),à cause de l'agrandissement de la distance réticulaire,et aussi la position Para facilite l'insertion perpendiculaire de colorant Bleu de Telon par rapport aux deux positions (Ortho et Meta –Bi- Imidazolium) des matrice argileuses.[41].

Par ailleurs Ennajih et al (2014) sur l'étude de préparations des argiles organophiles ou bien des nano composites à base des différents surfactants telle ceux : Benzimidazole et thiabendazole d'une part et avec des polymères différentes ce sont les polyéthylène et les poly propylène utilisées pour l'éliminations des métaux lourds notamment le cobalt (Co) et le cadmium (Cd), les résultats des analyses de caractérisations (DRX, IRTF, MEB, montrent l'intercalation de tensioactifs et les polymères organiques dans les argiles par le procédé de greffage et polymérisation d'où l'augmentation de leurs distances réticulaires, la formation de nouveaux groupements fonctionnels et l'augmentation de leurs porosités et hydrophobies dans toutes les matrices organophiles, les résultats d'élimination des deux métaux (Co, Cd) par le procédé

d'adsorption est mieux dans le cas des argiles organophiles greffés par les deux tensioactifs (Benzimidazole et thiabendazole), par rapport aux argiles greffés par les deux polymères (polyéthylènes et les polypropylènes), ceci est due que dans les argiles organophiles à base des tensioactifs jouent le rôle des matrices argileuses des transitions, et les argiles organophiles à base des polymères jouent le rôle des matrices argileuses sous formes des nano composites exfoliés.[42].

Les résultats des études d'adsorption de dioxyde de carbone (CO₂) sur deux types d'argile, montmorillonite brute anionique et montmorillonite modifiées et organophiles sous forme des matériaux méso poreux de type MC-C18 modifiées par des résines cationiques sous forme des dendrimères réalisée par Ghomari et al (2016), montrent que la vitesse d'adsorption de CO₂ est plus grande dans le cas de la montmorillonite organophile (greffé par MC-C18) ou il a montré des propriétés intéressantes dans la capture réversible de dioxyde de carbone (CO₂) à cause de leur hydrophilisation et hydrophobie d'où l'augmentation de leur distance réticulaire ce qu'il facilite la pénétration de dioxyde de carbone (CO₂), contrairement à l'argile brute anionique, la montmorillonite possède un caractère d'une base faible aux atomes d'oxygène entourant les sites d'échange d'ions tels que les groupements hydroxyles –OH qui agissent comme des sites d'adsorption qui interagissent avec les molécules de dioxyde de carbone (CO₂) en phase gazeuse.[43].

Zahaf et al (2017) ont utilisé des argiles (Bentonites) algériennes du gisement de Mostaganem, ces derniers sont modifiés, pontés par des sels d'alumines, et greffés par Cetyl Trimethyl Ammonium Bromid (CTAB) utilisés pour adsorption des polluants organiques sous forme des colorants (Jaune Bemacid E-4G, Jaune Procion MX-4R) et inorganiques sous forme des métaux lourds notamment (Pb, Cu⁺², Cr⁺²), les résultats de leurs caractérisations par les méthodes des analyses suivantes : la diffraction pour des rayons X (DRX), l'analyse spectrale infra rouge et transformé de Fourier (IRTF), la surface spécifique par la BET, et leurs capacité d'échange cationique (CEC) montrent une augmentation de la distance réticulaire des montmorillonites sodique pontés et organophiles (M-Al et M-CTAB) par rapport aux autres argiles respectivement :

Elles passent de 12.7°A à 14.8 °A et 18°A, aussi la formation des nouvelles bandes d'absorption apparaissent en caractérisant la montmorillonite ponté par les sels d'alumine M-Al et greffé par le tensioactif M-TAB ; aussi l'analyse texturale par la méthode BET nous a confirmé la création d'un réseau microporeux très dense et des surfaces spécifiques très élevées par rapport

à la bentonite naturelle (59,02 m²/g), provoquée grâce à l'intercalation de piliers métalliques (110 m²/g) et CTAB (194,4 m²/g).

La modélisation du phénomène d'adsorption selon les deux modèles de Langmuir et Freundlich a été aussi étudiée. En se basant sur les coefficients de corrélation R² relatifs à la linéarité des droites des isothermes d'adsorption, nous avons remarqué que le processus d'adsorption des ions sur les adsorbants étudiés suit le modèle de Freundlich. La faible représentativité de modèle de Langmuir, nous ramené a recourir aux équations de Dubinin–Radushkevich D–R, de Harkins-Jura et de Temkin. Ces modèles mathématiques qui prennent en considération les propriétés de surface de matériau, décrivent de façon convenable les isothermes d'adsorption de ces trois éléments métalliques par B-Al et B-CTAB.

Le processus d'adsorption de ces métaux lourds est de nature physique, selon la valeur d'énergie d'adsorption calculée par l'équation de D-R, cette valeur a été trouvée inférieure à 8 kJ/mol. Aussi l'étude thermodynamique a confirmé que le processus de rétention est spontané et endothermique (l'énergie libre négative et l'enthalpie positive).[44].

I.11.1. Généralités sur le mécanisme d'adsorption des surfactants cationiques :

L'adsorption des surfactants cationiques sur l'argile est d'un grand intérêt et d'une importance fondamentale. Elle a suscité beaucoup de travaux de recherches. L'adsorption des surfactants sur des substrats minéraux est régie principalement par des interactions électrostatiques et hydrophobiques qui incluent à la fois l'interaction entre le surfactant et la surface du substrat et l'interaction mutuelle entre les molécules du surfactant. A faible recouvrement de surface, les cations du surfactant s'adsorbent physiquement comme ions individuels sur les sites de surface à charge négative. Dans cette première étape d'adsorption les cations s'échangent avec des protons ou cations présents à l'interface solide liquide.

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

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

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

I.11.2. Echange des cations interfoliaires par des cations organiques :

Les argiles naturelles ou synthétiques sont des minerais hydrophiles qui, par un traitement chimique peuvent être rendues organophiles, c'est à dire compatibles avec les polymères organiques conventionnels. Parmi les méthodes de modification organophiles, l'échange cationique est celle la plus couramment mise en œuvre. Les cations les plus fréquemment utilisés sont les ions alkylammonium. La substitution est réalisée en milieux aqueux, car le gonflement de l'argile facilite l'insertion des ions alkylammonium au sein des galeries interfoliaires. Après filtration de la suspension et séchage de l'argile, la présence des ions alkylammonium à la surface des feuillets, des particules primaires, et des agrégats confère à l'argile un caractère organophile. De plus, leur intercalation entre les feuilles entraîne une augmentation de la distance interfoliaire. Pour rendre une argile organophile, il faut tenir compte [42] :

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

I.11.3. Influence de la nature de l'argile :

La quantité d'ions modifiants adsorbée à la surface des feuillets dépend du nombre de sites accessibles, donc de la CEC et de la structure du minérale argileux. Par exemple, dans le cas de vermiculites, les cations compensateurs peuvent être hydratés, car la densité de charges est moins importante que dans le cas de micas. Cependant, la CEC des vermiculites est très élevée (environ 200 meq/100g) et un échange cationique trop important peut également être contraignant pour la réalisation de nano composites. En effet, la diffusion de molécules dans les espaces interfoliaires peut être limitée par un encombrement stérique trop important [45].

I.11.4. Influence de la densité de charge :

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

I.11.5. Influence du cation compensateur :

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

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

L'effet de la charge portée par le cation a également été observé par Mac Atee, (1959). Il a prouvé que pour un même ion alkyl ammonium, un échange total se fait avec une montmorillonite sodique alors qu'il reste limité à 70 ou 80 % avec des montmorillonites contenant des ions calcium ou magnésium.[46].

En résumé, plus le cation compensateur est petit et mobile, plus l'échange cationique est facilité. Les cations compensateurs le plus fréquemment présents dans les argiles peuvent donc être classés par ordre croissant d'aide à l'échange cationique : $Cs^+ < Rb^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Na^+ < Li^+$ [47].

I.11.6. Influence de la nature de l'ion alkyl ammonium :

Le type d'ion alkylammonium joue un rôle important sur l'échange cationique. En effet, la longueur de la chaîne carbonée, la taille et la forme de la tête polaire, ainsi que les groupements organiques portés par l'ion ont des influences non négligeables sur l'efficacité de l'échange.[46].

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

La fixation des cations organiques dépend également de la taille et de la forme de la tête polaire (Roland et Weiss 1963). Les résultats des travaux de Mac Atee, Am (1959) ont montré que les ions issus d'amines primaires ne s'adsorbaient pas en quantité suffisante pour atteindre la CEC contrairement aux ammoniums quaternaires. Il a également été démontré que la force des liaisons des dérivés aminés décroît fortement des composés primaires aux secondaires et aux tertiaires [48].

I.12. Organisation des ions alkyl ammonium a la surface des feuillets :

Il n'est pas aisé de maîtriser la structure obtenue après la modification organophile, car les chaînes peuvent adopter différentes conformations au sein de l'espace interfoliaire, l'arrangement obtenu dans ces espaces est fortement dépendant de la concentration initiale en alkylammonium par rapport à la CEC de la montmorillonite. En effet, l'adsorption de la première couche d'ions à la surface est liée au processus d'échange cationique, mais les couches adsorbées par la suite sont liées à la première par des interactions chaîne/chaîne de type Van der Waals et suivent des lois d'adsorption classiques. Lagaly a décrit les conformations probables des ions alkylammonium à la surface des feuillets. Selon la longueur de la chaîne carbonée et le déficit de charges du feuillet, ils peuvent s'organiser en monocouches, en bicouches, suivant un arrangement pseudo trimoléculaire ou de type paraffinique [48].

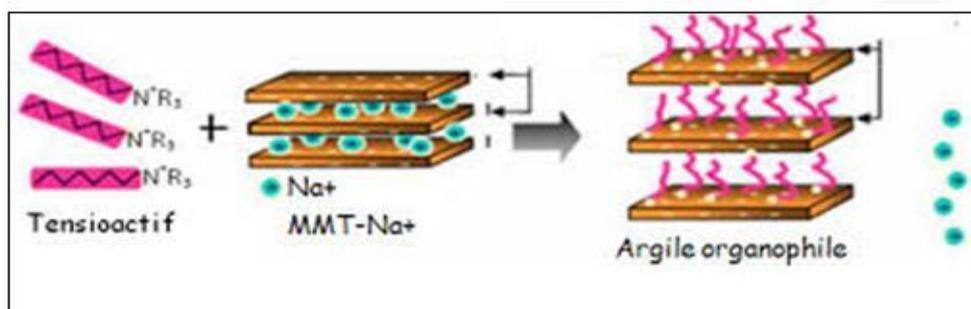


Figure.I.12. Conformations Probables Des Ions Alkyl Ammonium A La Surface Des Feuilletes Selon Lagaly [48].

Par ailleurs, Gherardi, 1998a décrit l'organisation d'ions alkylammonium de chaînes carbonées possédant plus de douze groupements méthylène, dans le cadre d'adsorption supérieure à la CEC et ses conséquences sur l'organisation multi-échelle des montmorillonites en solution aqueuse. L'auteur constate que si la concentration initiale en ions est égale à la CEC de la montmorillonite, l'argile est totalement hydrophobe et flocule du fait des interactions entre chaînes carbonées. Les particules primaires sont alors composées de 7 à 8 feuillets. Les

interprétations et les propositions de conformations des chaînes faites par Lagaly utilisent uniquement des mesures de diffraction de rayons X et se basent sur l'hypothèse du cas idéal d'un arrangement des carbones de la chaîne alkyle en conformation trans.[49].

Vania et Al (1994) ont montré en mesurant par spectrométrie Infra Rouge les variations des longueurs d'ondes associées aux vibrations des groupements méthylène, et ont affirmé que cette hypothèse n'était pas vérifiée.[50].

L'utilisation de la modélisation par dynamique moléculaire permet désormais de confirmer que l'organisation des chaînes dans les galeries est plus complexe que celle décrite par Lagaly dans les années 80. Les travaux de modélisation de Hackett et al (1998) ont montré que les chaînes alkylammonium présentaient dans les espaces interfoliaires une forte tendance à se coucher sur la surface des feuillets tant que la densité de la matière organique dans cette espace reste faible. Le passage d'une monocouche à une bicouche puis à un arrangement pseudo-trimoléculaire se fait pas à pas en fonction de la densité de matière dans l'espace interfoliaire.[51].

Pospisil et al (2002) ont mis en évidence que l'augmentation de la concentration en ions alkylammonium lors de l'échange cationique permettait d'obtenir des distances interfoliaires plus importantes dues à l'obtention de structures paraffines dans l'espace interfoliaire.[52].

I.13. Capacité d'adsorption des argiles organophiles et applications :

Pour la plupart, plus la quantité de la matière organique d'un organo argile augmente, plus la capacité d'adsorption augmente aussi. En outre, les cations à chaîne alkyl linéaire possèdent de plus hautes capacités d'adsorption que celles des cations cycliques similaire *Jaynes et Vance*(1996), Soule et Susan (2001) ont démontré quand la chaîne carbonée est longue, l'adsorption des composés organiques non ionique passe d'un mécanisme d'adsorption à celui d'un partage.

On peut citer son emploi comme terre décolorante dans l'industrie des matières grasses, en tant que liant dans le génie civil et comme catalyseur et échangeur d'ions dans l'industrie chimique et pétrolière [53-54].

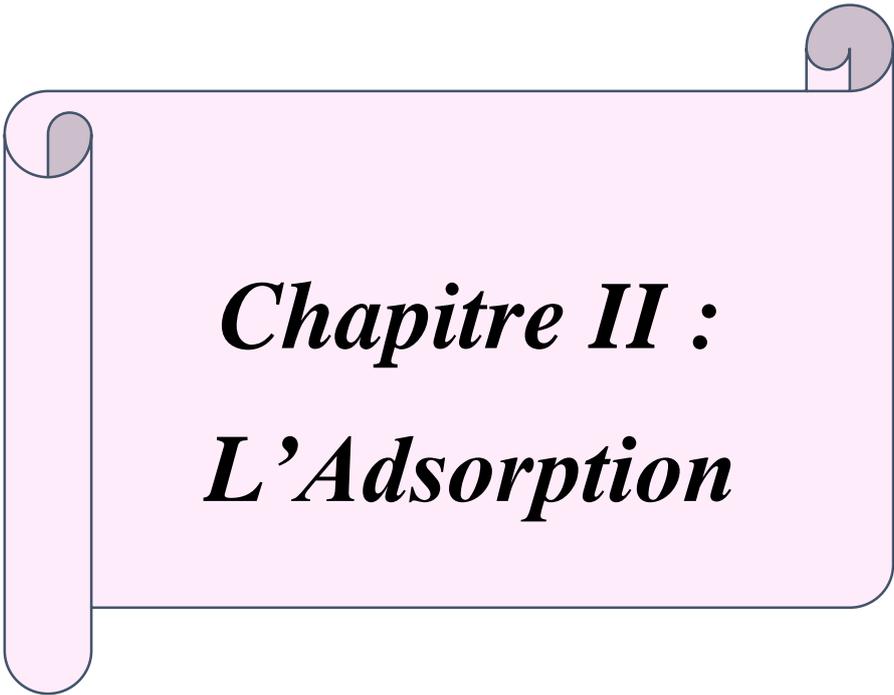
Aussi, elle est utilisée dans l'industrie du papier, textile, et du cuir, comme sorbant adéquat dans l'épuration des eaux résiduaires contaminées par les métaux lourds, et dans les produits cosmétiques, Dans le domaine de forage elle constitue un support colloïdal des boues à base d'eau et un allégeant dans les laitiers de ciment [55].

Elle est utilisée sous forme d'argile pontée avec la formation des matrices inorgano-organo argileux par procédé d'intercalation (pontage) des différentes substances organiques parmi ceux les ammoniums des amines quaternaires.

I.14. *Domaine d'utilisation :*

Plusieurs travaux ont été publiés sur l'application de ces nouvelles générations de matériaux adsorbants, ils ne sont pas utilisés seulement dans la dépollution des eaux mais elles trouvent aussi leur application dans l'industrie comme catalyseurs ou support catalytiques [56].

Grace à la structure particulière de la bentonite et son exploitation peu onéreuse, ils lui confèrent certaines propriétés. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, aussi par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie) qui rendent son application très utile dans divers domaines [57].



Chapitre II :
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 comme les métaux lourds des eaux usées. En effet, l'adsorption des espèces toxiques sur la phase solide est le processus chimique le plus important, affectant leur comportement et leur biodisponibilité. Ajouté à cela que son utilisation est assez large en raison de sa facilité d'emploi. L'adsorption va se traduire par une diminution de la mobilité et de l'accessibilité du polluant. Pour être utilisable à des fins séparatives, elle doit être réversible [58]. Donc lorsque on immerge un solide dans un liquide, il se forme entre les deux, une couche dont les propriétés sont très différentes de celles du reste de la solution. Si la surface du solide est électriquement chargée (cas des oxydes métalliques, des minéraux en général et des argiles en particulier), l'interface liquide-solide acquiert des propriétés électriques. Ainsi le dépôt des limons dans le delta des fleuves s'explique par les variations des propriétés électriques de surface des argiles entre une eau douce et une eau salée. L'interface est aussi le siège d'échanges de matière, Lorsque l'on plonge de la bentonite dans une eau de pH neutre, le pH décroît brusquement vers les valeurs acides, il y a donc un échange d' H^+ entre l'argile et la solution.

L'adsorption étant un phénomène localisé à l'interface liquide-solide, la structure et les propriétés de cet interface seront déterminantes [59]. L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles [60]. Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës : Gaz/Liquide, Liquide/Liquide, gaz/solide, solide/solide et solide /Liquide.

II.2. Définition du phénomène d'adsorption :

L'adsorption est un phénomène superficiel qui se produit à la couche séparatrice de deux milieux et qui consiste en une adhésion des molécules à la surface d'une matière adsorbante grâce à l'attraction moléculaire, cela implique que seules les molécules se trouvant à la surface de la matière adsorbante sont actives, tandis que celles qui se trouvent au sein de celle-ci n'y participent pas, parce que leurs forces d'attraction sont neutralisées par celles des molécules voisines [61].

Le terme surface, doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grains non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne

engendrée par les fissures, cavernes, capillaires et les pores accessibles aux molécules de la phase liquide. Le solide est appelé adsorbant, le liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat. L'adsorption s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système, c'est un phénomène exothermique.

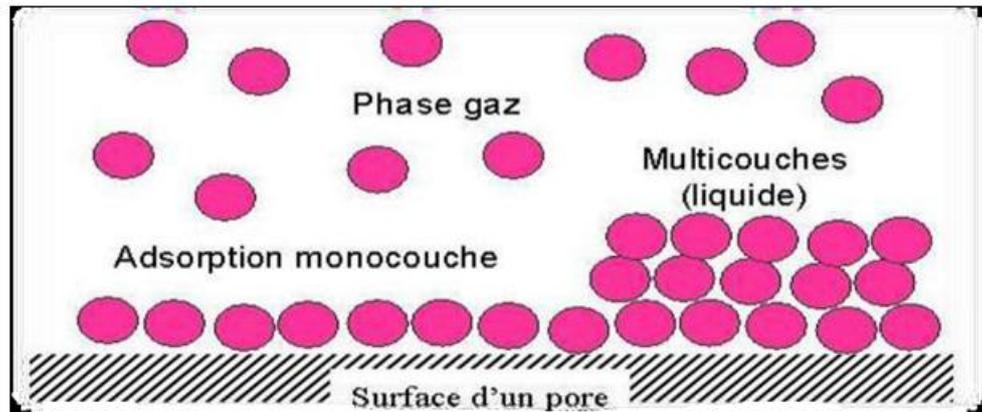


Figure. II.1: Le phénomène d'adsorption.

II.3. Types (nature) de l'adsorption :

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

II. 3.1. Adsorption physique (physisorption) :

La fixation est due à des forces d'interaction physique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ces forces d'interactions, qui font intervenir les forces de Van der Waals, ainsi que les liaisons hydrogènes sont de nature physique sans transformation de la surface. Cette physisorption est un processus qui ne requiert que les énergies de l'ordre de quelques Kilocalories par mole, elle est favorisée par un abaissement de la température [62]. L'adsorption physique est un phénomène exothermique.

II.3. 2. Adsorption chimique (chimie sorption) :

Elle est accompagnée par une réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat ; c'est-à-dire avec une transformation de la surface. Il en résulte que dans la chimie sorption l'adhésion des molécules est beaucoup plus forte que dans l'adsorption physique. Elle met en jeu des énergies en général supérieures à 10Kcal/mole. Elle est favorisée en général par un accroissement de la température.

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

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

| Propriétés | Adsorption physique | Adsorption chimique |
|---------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Type de liaison | physique | Chimique |
| Chaleur d'adsorption | $\leq 6\text{Kcal/mole}$ | $> 10\text{Kcal/mole}$ |
| Température du processus. | Favorisée par un abaissement de la température | Favorisée par accroissement de la température |

II. 4. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption :

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

II. 4. 1. l'adsorbant :

Son influence peut être liée aux dimensions des pores, à la surface spécifique [63].

II. 4. 2. Dimension des pores ;

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

II. 4. 3. Nature de l'adsorbant :

On peut classer les adsorbants en :

- Adsorbants apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires (exemple du charbon, du graphite, talc, etc.).
- Adsorbats polaires, qui adsorbe les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective.

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

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

II. 4. 4. Influence de l'adsorbat :

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

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

L'introduction, dans les composés du groupe hydroxyle abaisse en principe la grandeur de l'adsorption [64].

II.4.5. Influence de la température :

Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique) ou bien endothermique suivant la nature du matériau de sorte qu'une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant. Par contre, pour une adsorption activée (chimie sorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement et l'augmentation de la température favorise l'adsorption. Aussi de nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature qui atteste de la variabilité des processus thermodynamiques.

II.4.6. La Polarité :

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

II.4.7. Le pH :

Le pH a parfois des effets non négligeables sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux valeurs de pH les plus faibles. Cette propriété s'applique à l'adsorption des substances acides [65].

II.5. Description du mécanisme de la cinétique d'adsorption :

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

admis, en général, que le processus (mécanisme) dynamique de l'adsorption dans un système hétérogène peut être séquencé en cinq étapes qui sont représentées dans la figure ci-dessous [66].

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

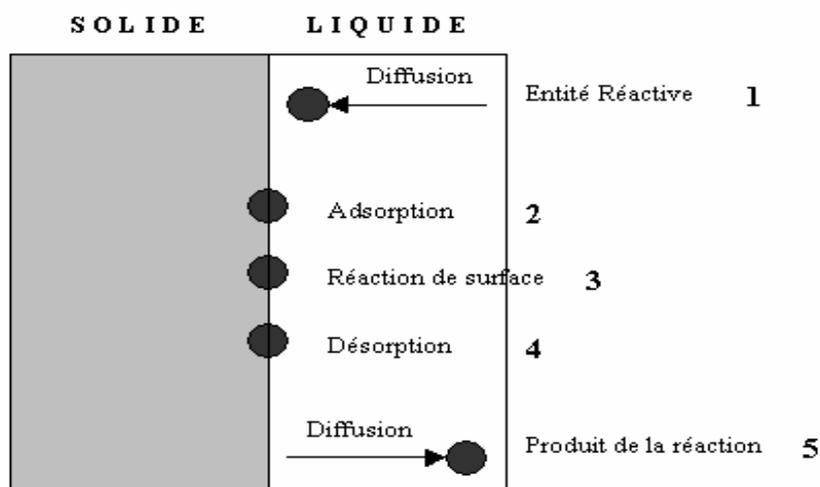


Figure II.2. Les cinq étapes élémentaires observées lors de la dissolution d'un solide à l'interface solide/ solution aqueuse (modifié de Trudgille, 1986) [67].

II. 6. Isotherme d'adsorption :

On représente le phénomène d'adsorption quantitative par la courbe isotherme qui relie la quantité (M) de substance adsorbée (en moles, en poids ou en volume) par unité de poids d'adsorbant à la concentration.

II.6. 1. Classification des isothermes :

Gilles et ses collaborateurs ont classé les isothermes en phase Liquide/solide, en quatre groupes principaux de courbes. [68]

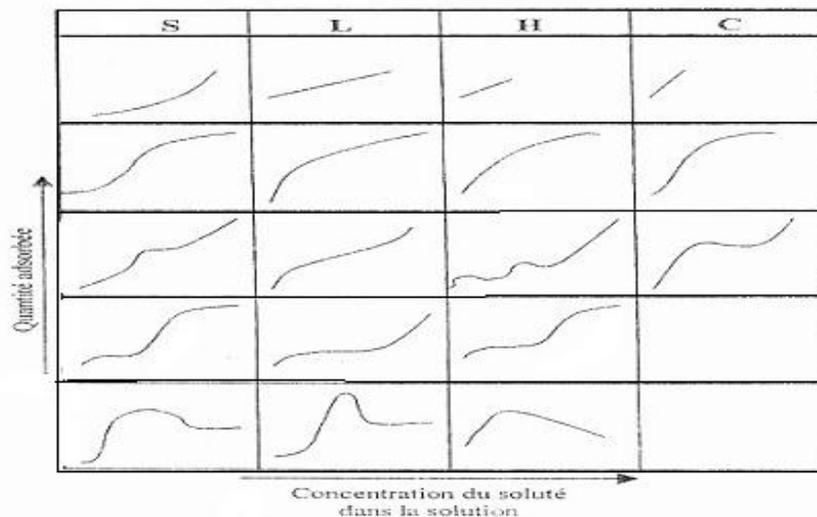


Figure.II.3. Types de courbes d'adsorption Liq/Sol d'après la classification de Gilles et Coll (1960) [68].

- Courbes de type (S) : elles sont obtenues lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. Les couches adsorbées facilitent l'adsorption des couches suivantes, à cause d'une attraction latérale, ce qui donne une nouvelle couche adsorbée dans laquelle les molécules sont tassées verticalement. Un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour occuper les sites d'adsorption.

- Courbes de type (L) : elles sont les plus fréquentes, l'adsorption dans ce cas devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente, ceci se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement, mais plutôt à plat.

- Courbes de type (H) : elles sont aussi appelées « courbes à haute affinité ». Elles sont caractéristiques d'une chimisorption du soluté. On les rencontre dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption de macromolécule et lorsque le soluté est aggloméré en micelles.

- Courbes de type (C) : elles sont caractérisées par un partage constant du soluté entre le solide et la solution. Ce type d'isotherme se rencontre, dans le cas d'adsorption sur les fibres textiles et sur d'autres substrats constitués « des régions cristallines séparées par des régions amorphes ».

Dans chaque groupe principal, on rencontre un palier, correspondant à la formation d'une couche monomoléculaire, une augmentation d'adsorption, au-delà de ce palier, peut indiquer une réorientation des molécules déjà adsorbées, pour former un film plus compact ou bien la formation de multicouches.

II.7. Modélisation des isothermes d'adsorption :

Plusieurs auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques, afin de faire le lien entre la masse de l'adsorbat fixée à l'équilibre (q_e) et la concentration sous laquelle cet équilibre a lieu (C_e). Il s'agit de la relation non cinétique $q_t = f(C_e)$, et on la nomme isotherme. En général, la concentration de l'adsorbat retenu par l'adsorbant s'obtient en calculant la différence entre la concentration initiale C_0 et la concentration finale du soluté C_e . Ainsi la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre q_e est donnée par l'équation suivante : [69].

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m_{\text{Adsorbant}}} \text{ (mg/g) (II.1).}$$

Avec :

Q_e : la quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant à l'état d'équilibre en (mg/g) .

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

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

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

V : le volume de solution (L).

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

II.7.1. Modèles mono-soluté à deux paramètres :

II.7.1.1. Le Modèle simple de Langmuir :

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

$$X/m = \left(\frac{X}{m}\right) \cdot C_e / (1 + bC_e) \text{ (II. 2).}$$

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

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

$\left(\frac{X}{m}\right)$: la capacité maximale d'adsorption de la monocouche en (mg/g).

b: paramètre de Langmuir.

L'équation est linéarisable de la manière suivante:

$$\frac{Ce}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{b} \cdot \left(\frac{x}{m}\right)^0 + Ce / \left(\frac{x}{m}\right)^0 \dots\dots\dots (II.3).$$

En traçant la droite $\frac{Ce}{\frac{x}{m}} = f \frac{Ce}{\left(\frac{x}{m}\right)^0}$, on détermine la valeur de la capacité maximum de la monocouche, en ce qui concerne l'adsorption en phase liquide, le modèle de Langmuir donne plusieurs types d'isothermes qui sont reliés précisément à divers modes de fixation de l'adsorbat sur l'adsorbant [70].

II.7.2.Le modèle de Freundlich :

D'après Van Bemmelen (1888) et Freundlich (1909) ; le modèle empirique basé sur la relation entre la quantité adsorbée qe et la concentration résiduelle du soluté Ce , selon la relation suivante :

$$\frac{x}{m} = KfCe^{1/nf} (II.4).$$

La Linéarisation et la représentation graphique de l'équation (II.5) en $\ln qe$ en fonction de $\ln Ce$ permettent de déterminer Kf et nf .

$$\ln \frac{x}{m} = \ln kf + \frac{1}{nf} \ln Ce (II.5).$$

Avec :

$\frac{x}{m}$: Quantité adsorbée par gramme de solide en (mg/g).

Ce : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption ;

KF : constantes tenant compte la capacité d'adsorption ;

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

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

En portant $\ln(X/m)$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $(1/n)$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln K_f$, d'où on tire les constantes de Freundlich K_f et n [71].

II.7.3. L'Isotherme de Dubinin–Radushkevich (D–R) :

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

Cette isotherme suppose une surface hétérogène et est exprimée comme suit :

$$\frac{q_e}{q_{mDR}} = e^{-\beta \varepsilon^2} \text{ (II.6).}$$

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

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

β est calculé à partir de la pente du tracé de $\ln q_e$ en fonction de ε^2 et l'énergie moyenne d'adsorption E (kJ mol^{-1}) peut être obtenue à partir des valeurs de β en employant équation suivante [69]:

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

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

$E < 8 \text{ kJmol}^{-1}$: la physisorption domine le mécanisme de sorption.

E est entre 8 et 16 kJ mol^{-1} , l'échange ionique est le facteur dominant.

$E > 16 \text{ kJmol}^{-1}$: la sorption est dominée par diffusion intra particule [72].

II.7.4. Isotherme d'adsorption de Harkins-Jura et de Temkin:

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

$$qe = \left(\frac{A}{B + \log Ce}\right)^{1/2} \quad (\text{II.9})$$

Où A et B sont des paramètres d'isotherme de Harkins -jura. La forme linéaire de cette équation est :

$$\frac{1}{qe^2} = \frac{\beta}{A} - \frac{1}{A} \log Ce \quad (\text{II.10})$$

II.7.5. 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 taux de recouvrement θ . C'est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène.

Plusieurs auteurs proposent d'utiliser ce modèle en phase liquide, en traçant qe ou θ en fonction de $\ln Ce$.

$$\frac{qe}{q_{max}} = \theta = \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \ln(KTCe) \quad (\text{II.11}).$$

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

T : température absolue (en K).

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

KT : constante de Temkin (en L.mg⁻¹).

Ce tracé de qe en fonction de $\ln Ce$, $\beta T = \frac{RTq_{max}}{\Delta Q}$ permet de déterminer Puis en introduisant une valeur de q_m (par exemple issue de l'application de Langmuir), de calculer la variation d'énergie d'adsorption ΔQ .

II.7.5.1. Modèles mono-soluté à trois paramètres :

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

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

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{KRPCeqm}{1+(KRPCe^{1/n})} \text{(II.12).}$$

Avec :

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre ;

C_e : concentration de la solution à l'équilibre ;

q_m : quantité adsorbée maximale (mg/g) ;

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

KRP : constante d'équilibre relative au modèle de Redlich-Peterson.

II.7.6. Modèle de Langmuir-Freundlich :

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

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{qmKlf(Ce)^{\frac{1}{n}}}{1+qmKLF Ce^{\frac{1}{n}}} \text{(II.13).}$$

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre ;

C_e : concentration de la solution à l'équilibre ;

KLF : constante d'équilibre relative au modèle de Langmuir-Freundlich ;

q_m : quantité adsorbée maximal (mg /g) ;

n : facteur d'hétérogénéité dépendant des propriétés de surface du matériau [73].

II.7.7. Modélisation de la cinétique d'adsorption :

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

1. Le matériau adsorbant est non poreux et il y aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles (situation rencontrée avec des suspensions de particules de kaolinite).

2. Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux (situation assez fréquente rencontrée avec les particules de minéraux argileux constituées de quasi cristaux et possédant des espaces interfoliaires accessibles).

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

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

II.7.8. Modèle de pseudo-premier ordre :

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

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

Un développement de ce modèle prenant en compte la réaction de désorption est également proposé :

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

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

Où :

K1: constance de vitesse d'adsorption pour une cinétique du pseudo premier ordre (min⁻¹);

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

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

II.7.9. Modèle de Pseudo-Second ordre :

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

$$\frac{dq_t}{dt} = K1 (q_e - q_t)^n \quad (\text{II.16}).$$

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K2q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{II.17}).$$

K2 : constante de vitesse d'adsorption de pseudo deuxième ordre (g.mg⁻¹.mn⁻¹).

L'expression suivante démontre la vitesse initiale de sorption h (mg.g⁻¹.min⁻¹) .

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

II.7.10. Modèle d'Elovich :

L'équation d'Elovich décrit principalement l'adsorption chimique sur des adsorbants très hétérogènes, mais elle ne donne aucun mécanisme d'interaction précis pour

Adsorbat - adsorbant.

Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = \alpha e^{(-\beta qt)} \quad (\text{II.19}).$$

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

$$qt = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{n} \ln t \quad (\text{II.20}).$$

Où :

α : Le taux d'adsorption initiale en (mg/g min)

β : Constante reliée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimie sorption en (g/mg).

II.7.11. Modèle de la diffusion intra particule :

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

Le transfert du soluté de la solution vers la couche limite entourant la particule ;

Le transfert du soluté de la couche limite vers la surface absorbante ;

Le transfert du soluté vers les sites adsorbants : diffusion dans les micros et macro pores

Interactions entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface :

Adsorption, complexation et précipitation.

II.7.11.1. Coefficient de diffusion :

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

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

$$qt = Kt^{1/2} + \times i \dots \dots \dots (II.21).$$

Où :

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

q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg.g⁻¹)

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

t : temps (min)

II.7.11.2. Modèle de diffusion dans le film liquide :

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

$$-\text{Log} \left[1 - \left(\frac{qt}{q_e} \right)^2 \right] = K_d t \quad (\text{II.22}).$$

K_d : constante de vitesse (s⁻¹).

II.8. Caractérisation thermique de l'adsorption :

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

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

ΔH (KJ.mol⁻¹) : variation d'enthalpie

ΔS (J.mol⁻¹.K⁻¹) : variation d'entropie

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

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

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

La relation thermodynamique $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ associée à la relation de Vant' Hoff :

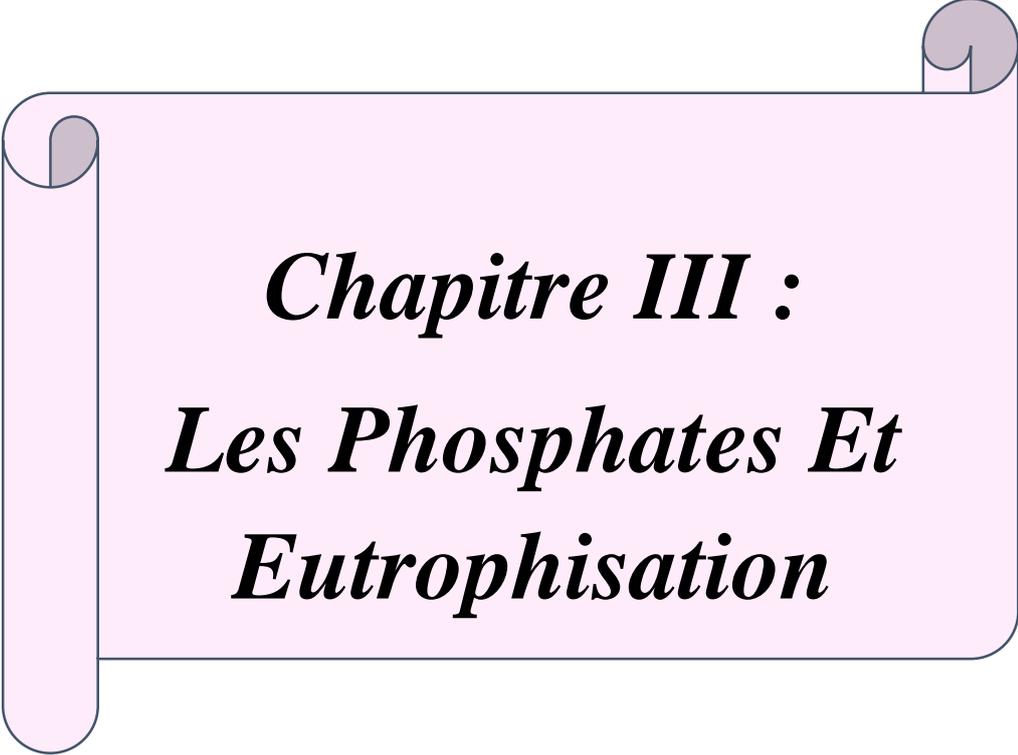
$\Delta G = - RT \ln K$ [89], nous permet d'aboutir à l'équation d'Eyring [73] :

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

K : constante de distribution de sorption

R : constante des gaz parfaits 8,31 J.mol⁻¹.K⁻¹

T : Température (K).



Chapitre III :
Les Phosphates Et
Eutrophisation

III.1. Introduction :

Le phosphore, élément essentiel pour la vie n'a pas de toxicité propre et ne présente pas de risque sanitaire direct, mais il peut provoquer des dommages à l'environnement. Il est présent partout sur la terre, il est néanmoins peu concentré en général et sa relative rareté par rapport au besoin des êtres vivants, lui confère le statut d'un élément stratégique pour la vie dans le monde, et sa faible bio disponibilité dans la majorité des sols cultivés ont fait de lui un élément primordial pour la satisfaction des besoins nutritifs des végétaux, et par conséquent de ceux de l'humanité, malgré cela, les rejets les réseaux hydrographiques conduisent dans de nombreux pays à l'eutrophisation de certains milieux aquatiques, c'est-à-dire l'enrichissement du milieu qui se manifeste par le développement intense d'algues et de végétaux aquatiques [74].

III.1.1. Définition des phosphates :

Le phosphore (P) est un élément chimique non métallique abondant dans la nature, il est le onzième constituant de la croûte terrestre (0,12%). Il se combine avec d'autres éléments pour former un grand nombre de minéraux, tels que les phosphates et les fluoro phosphates d'aluminium, de calcium, de fer ou de magnésium. Il est l'un des cinq éléments nutritifs essentiels (carbone, hydrogène O₂, N₂ et le phosphore) à la croissance des végétaux. Dans la phase solide le phosphore élémentaire se présente sous trois formes allotropiques : le phosphore blanc, le phosphore rouge et le phosphate noir.

Le phosphore blanc est la forme solide élémentaire, le plus dangereux, très réactive et extrêmement toxique, l'exposition à cette substance peut causer des brûlures et des nausées, des crampes, de la somnolence et même mener à la mort. Toutes fois sa réaction rapide avec l'oxygène ; fait en sorte que le phosphore blanc est presque immédiatement transformé en produit moins nocif. Dans l'eau les réactions sont moins rapides, il peut y avoir de l'accumulation dans les organismes aquatiques, comme dans les sols chauffés à des températures modérées (200°C, 300°C), le phosphore blanc se transforme en phosphore rouge, cette forme non toxique est relativement stable dans l'air, et couramment utilisée comme amorce pour les allumettes ou pyrotechnique. Le phosphore noir quant à lui, il existe sous deux formes cristalline et amorphe, c'est la forme la plus stable.

Les phosphates sont des substances importantes, car ils entrent dans la constitution de l'ADN, on les trouve dans l'ATP, une molécule qui joue un rôle dans la distribution de l'énergie chez les humains et les organismes vivants. Ils font aussi partie des os et des tissus nerveux. Le

phosphate est un oligoélément essentiel à la vie ; on le trouve donc en petites quantités dans les aliments, comme les viandes, les poissons et les œufs.

Dans les végétaux il est emmagasiné sous forme de phosphates liés (phosphates ouacide physique), comme cette forme ne peut être assimilée, ces molécules doivent d'abord être décomposées [75].

III.1. 2. Les types de phosphate :

Dans l'environnement on trouve généralement le phosphate sous forme de :

- Ortho phosphates (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}) qui sont des sels minéraux de l'acide phosphorique (H_3PO_4). Cette forme notée parfois o-p, est également appelée lien de la mesure des concentrations dans les eaux « phosphore réactif ».

- Poly phosphates(ou phosphates condensés) qui correspondent à des molécules plus complexes des phosphates minéraux. On parle également de « phosphore hydrolysable » dans l'acide.

- Phosphates organiques, qui correspondent à des molécules minérales à base carbonée, comme dans les matières organiques vivantes ou mortes (animaux, végétaux, microorganisme etc....) [76].

III.1.3. Classification des phosphates :

Selon le pH rencontré dans les eaux de surface et la phase aqueuse des sols, le phosphore inorganique dissous existe sous la forme d'ions H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} .

On dose généralement la somme des deux formes exprimées en P-PO_4^{3-} encore appelée ortho-phosphates (ou phosphore réactif dissous). Cette forme représente la fraction la plus active biologiquement et chimiquement, ce qui lui confère un rôle central dans le cycle du phosphore. Accompagnant l'orthophosphate libre, les phosphates condensés, acides pyrophosphoriques et métaphosphoriques, regroupés sous le terme de polyphosphates, d'origine naturelle ou industrielle sont instables. Le phosphate organique dissous représente quant à lui l'ensemble des produits intermédiaires de la dégradation de la matière organique qui sont rapidement hydrolysés exo-enzymatiquement en orthophosphate.

La fraction organique représente l'ensemble des phosphates de la matière organique animale et végétale vivante ou en voie de dégradation.

La fraction inorganique particulaire désigne le phosphore minéral apatitique, le non apatitique est la forme adsorbée [77].

- La forme apatitique se trouve généralement sous forme de sels solubles cristallisés, liée au calcium ou encore au manganèse, et plus particulièrement aux fluoroapatites et hydroxy apatites qui comptent parmi les formes les moins solubles des phosphates de calcium.

- La forme non apatitique désigne la forme complexée par le fer ou l'Aluminium et le phosphore adsorbé (physiquement ou chimiquement) à la surface des particules (carbonate de calcium, hydroxyde de Fer et d'aluminium, argile, matière organique).

- La forme adsorbée est constituée de phosphates qui précipitent ou s'adsorbent à la surface de certaines particules comme la précipitation des phosphates de calcium sur les carbonates de sodium, les phosphates d'aluminium précipités sur les aluminosilicates ou sur la gibbsite ou les phosphates de fer précipités sur des oxydes de Fer.

Le phosphore se trouve dans les eaux usées sous différentes formes [78].

- Phosphore insoluble contenu dans les membranes cellulaires (végétales ou animales).
- Ortho phosphates organiques dissociés.
- Phosphates inorganiques condensés.
- Polyphosphates (détergents...).

La moitié du phosphore serait à l'état d'ortho phosphates et de phosphates organiques hydrosolubles en orthophosphate.

Tableau III.1 :Formes de phosphore dans les eaux usées :

| la forme | Classe | Type | Formule chimique | Etat | |
|----------------------|-----------------------------------------|----------------|------------------|---------------------|-----------|
| Phosphates Totaux | Inorganique | Orthophosphate | Orthophosphate | Soluble | |
| | | | $H_2PO_4^-$ | | |
| | | | HPO_4^{2-} | | |
| | | | | PO_4^{3-} | |
| | Polyphosphate | Pyrophosphate | | $H_2P_2O_7^{2-}$ | Soluble |
| | | | | $H_2P_2O_6^{3-}$ | |
| | | Triphosphate | Triphosphate | $H_2P_3O_{10}^{2-}$ | Soluble |
| | | | Trimetaphosphate | $H P_3O_9^{2-}$ | Soluble |
| | | | | $P_3O_9^{3-}$ | |
| | Phosphate organique sous forme complexe | | | | Insoluble |

III.1.4. Les sources des phosphates :

Le phosphate est un élément indispensable pour la vie humaine, animale et végétale sur la terre ; il est présent partout, mais à faible concentration dans beaucoup de roches, d'origine sédimentaire pour plus de 90% de la ressource et métamorphique pour le reste. Les gisements sont constitués de minerais de nature apatitique pour l'essentiel, dont les teneurs en P varient de 10a 17% du cycle du phosphore.

Bien que les sels contiennent une grande quantité de phosphores seule une petite partie est accessible aux organismes vivants. Ce phosphore assimilable est partiellement absorbé par les plantes, transféré aux animaux par leur alimentation. Ces derniers utilisent une partie et ils rejettent une autre au sol par les excréments. Une partie peut aussi être transportée vers les cours d'eaux et les mers ou les organismes vivants en assimilent une autre partie .Une autre fraction est retournée aux sédiments au fond des océans, sous forme de particules ou d'organismes morts ; ou ils seront retransformer en roches sédimentaires qui a long terme seront ramenés à la surface par le mouvement des plaques tectoniques et le cycle recommencera,

mais l'équilibre naturel du cycle du phosphore a toutefois été considérablement modifié par les actions anthropiques au cours des dernières centaines d'années.

L'action humaine a eu pour effet d'accroître la quantité et la fréquence des émissions de phosphores dans l'environnement et depuis la seconde moitié du 20^{ème} siècle, les changements se sont accélérés dans les pays développés.

Selon Nicolas Hulot ; l'utilisation mondiale des fertilisants et le taux d'accumulation de phosphores dans les sols agricoles a triplé entre 1960 et 1990 pour diminuer un peu dans les quinze dernières années, les flux actuels de phosphores vers les océans sont actuellement trois fois plus élevés (22 ter grams) que les niveaux naturels de référence (80 ter grams) [80].

III.2. Eutrophisation des milieux aquatiques :

L'eutrophisation est une forme de dégradation de certains écosystèmes aquatiques qui se produisent lors d'un enrichissement prononcé en éléments nutritifs dans le milieu. Cette dégradation est à l'origine d'un phénomène naturel extrêmement lent qui intervient dans l'évolution du lac. Cependant ce processus peut être fortement accéléré par des apports anthropiques de nutriments d'origine agricole, domestique ou encore industrielle.

Les principaux nutriments à l'origine de l'eutrophisation sont le phosphore principalement sous forme de phosphates telle qu'une quantité excessive de ces derniers favorise la croissance rapide de la végétation aquatique, comme le phytoplancton, les algues et l'azote (sous forme d'ammonium de nitrates, la matière organique joue également un rôle important) [81].

Les inconvénients d'eutrophisation sur la faune et la flore (effets d'eutrophisation sur la santé) sont :

- L'accroissement anormal de la flore aquatique, aussi appelée eutrophisation en plus de présenter un problème visuel, elle peut aussi causer des problèmes sanitaires. La prolifération de cyanobactéries ou algues bleues vertes et leur dégradation entraînent la libération de toxines nocives pour la santé (cyan toxines). Les effets de potentiels de ces derniers sur l'être humain dépendent du type de toxine libérée ainsi de la concentration de l'eau. Alors que les endotoxines causent une irritation de la peau (contact) ou des muqueuses, l'ingestion, l'inhalation des hépatotoxines posent un risque pour le foie et les neurotoxines attaquent le système nerveux. Cependant plusieurs cas de mortalité ont été associés à une exposition aux cyanobactéries.

Ce type de pollution affecte tout particulièrement les lacs ou le renouvellement des eaux est en règle générale relativement lent. Ainsi, une quantité importante de nutriments s'accumule dans les lacs qui réceptionnent les eaux de ruissellement et des rivières de l'ensemble du bassin versant en Algérie, depuis les dernières décennies, s'est lancée dans un important programme de mobilisation de ressource en eau de surface à travers la construction de plus de barrages, de réservoirs, ces derniers sont souvent situés à l'extérieur des bassins versants, où l'urbanisation et les activités humaines (industrielle et agricole) sont nombreuses ; ces facteurs humains vont par le biais des eaux du ruissellement enrichir les réserves de ces barrages en élément nutritif .

L'Algérie depuis les dernières décennies, s'est lancée dans un important programme de mobilisation des ressources en eau de surface à travers la construction de plusieurs barrages réservoirs. Ces derniers sont souvent situés à l'exutoire de bassins versant où l'urbanisation et les activités humaines (industrielles et/ou agricoles) sont nombreuses [82].

III.3. Les Concentrations de phosphore optimales pour la croissance des algues :

Le phosphore est un macronutriment requis pour la croissance d'algues, et la croissance des algues dépend de la quantité de phosphore disponible et la vitesse à laquelle il est sollicité. La concentration critique de P (CCP) est la concentration nécessaire à la croissance maximale dans les conditions de croissance en vigueur.

Les algues d'eau douce sont principalement divisées en trois catégories en fonction de la CCP et leurs limites de tolérance [141.11]. Les espèces de la première catégorie (par exemple, chlorophytes) ont à la fois une limite de tolérance supérieure CCP et en dessous de 20 µgP/ L. Les espèces de la deuxième catégorie (par exemple, les diatomées) ont un CCP en dessous de 20 µgP / L, mais une limite de tolérance bien au-dessus de ce niveau.

Asterionella formosa est une diatomée qui atteint la densité des cellules à une concentration maximale de P aussi faible que 1 µgP / L. Les espèces de la troisième catégorie (par exemple les cyanobactéries) ont à la fois le CCP et la limite supérieure de tolérance supérieure à 20 µgP / L.

Oscillatoria rubescens, une cyanobactérie, n'atteint pas son maximum jusqu'à ce que la densité des cellules concentrations de P sont environ 3000 µgP / L.

L'optimum de croissance des algues est obtenu par absorption de P. Toute quantité de P absorbée par les cellules des algues au-dessus du CCP implique le stockage des nutriments utilisés ; cet excès est désigné comme l'absorption de luxe P (LUP) [101].

Le P en excès peut être accumulé dans les cellules d'algues et utilisé pour la croissance externe lorsque le P se fait rare.

Les Cyanobactéries filamenteuses absorbent l'excès P à P-couches de sédiments enrichis supérieure et dominant alors la communauté de phytoplancton dans les lacs P limitée [102]. Toutefois, l'absorption de phosphore par les diatomées peut être dominante à Si haute: ratios P dans la communauté de phytoplancton [83].

III.4. Le Contrôle du phosphore :

Réduire la charge de phosphore externe est une mesure communément admise pour rendre efficace, à long terme le contrôle d'eutrophisation des lacs.

Diversification, l'élimination totale de la source d'origine anthropique, et / ou traitement des eaux usées de pointe supprime normalement P ~ 90% ou plus à partir des eaux usées, ont été couramment employées pour limiter la charge de P externe. Une telle restauration extérieure mesurée se traduit par une diminution immédiate des niveaux de P en lac. Cependant, ils ne peuvent pas la charge en phosphore nettement inférieure interne (quantité de P diffusant à travers l'interface eau-sédiments).

Des études récentes indiquent que le chargement interne P dans les sédiments est important. Dans certains cas, la charge interne P contribue à P dans l'eau sus-jacente à des niveaux supérieurs de sources externes.

La concentration de phosphore du lac de l'eau joue également un rôle dans le retard dans le rétablissement des lacs eutrophiés. La contribution de P chargement interne à l'épilimnion dans les lacs profonds au cours de l'été peut être faible, en dépit des éléments nutritifs s'accumulent dans l'hypolimnion durant l'anoxie, le métal imnion peut isoler efficacement. Une grande partie de la zone des sédiments de l'épilimnion.

La concentration de P élevée et suffisantes rayonnement solaire de l'épilimnion dans les lacs eutrophies profondes peuvent soutenir et d'accélérer un taux élevé de la production primaire. La sédimentation du phytoplancton épilimnion forme une couche de sédiments frais. Ainsi, les nouvelles versions de P peuvent résulter de la couche de sédiments supérieure frais, même quand le contrôle interne P est employé.

Par conséquent, après le chargement externe de phosphore a été réduit au minimum, l'accélération de la récupération des lacs eutrophies nécessite un traitement en lac pour enlever P à partir de l'eau la colonne et la libération P limité à partir des sédiments [84].

III.5. La pollution par les phosphates :

Les phosphates rejetés dans l'environnement proviennent, à parts sensiblement égales, de sources agricoles (engrais) et industrielles, de déjections humaines et de détergents ou lessives phosphatées. En effet, non toxiques en eux-mêmes pour la vie animale et végétale, ils portent atteinte à l'environnement dès lors qu'ils sont en fortes concentrations : ils deviennent alors de véritables engrais pour les milieux aquatiques qu'ils contribuent à enrichir exagérément en matière organique.

III.5.1. Effets connus sur l'environnement :

Comme l'azote, le phosphore est un constituant essentiel de la matière organique et est un nutriment indispensable pour les organismes vivants. Cependant il doit être considéré comme un polluant lorsqu'il est présent à de fortes concentrations dans l'environnement. Des teneurs dans l'eau supérieures à 0,5 mg.L⁻¹ doivent constituer un indice de pollution. Les rejets de phosphore dans les écosystèmes aquatiques constituent l'un des plus sérieux problèmes environnementaux car ils contribuent à accélérer l'eutrophisation de ces milieux.

La pollution des eaux par le phosphore est donc très souvent à l'origine de développements algaux importants et conduit à la dystrophisation (eutrophisation accélérée) des lacs et rivières [84].

III.5.2. Effets connus sur la santé humaine :

Si les composés phosphorés utilisés à hautes concentrations dans l'industrie (phosphore blanc qui est par exemple un constituant de la mort-aux-rats, P rouge, P noir, etc.) peuvent avoir des effets très toxiques sur l'homme, les concentrations normalement observées dans l'eau ou dans l'habitat semblent ne pas présenter de risque direct pour la santé humaine.

C'est surtout par l'intermédiaire des nombreuses perturbations des écosystèmes aquatiques qui sont imputables aux pollutions par les phosphates que cet élément a des répercussions sur l'être humain [84].

III.6. Méthodes scientifiques de mesure :

Lors du dosage du phosphore dans les eaux, la distinction est généralement faite entre P dissous et P particulaire. Pour différencier ces deux formes, l'échantillon d'eau est préalablement filtré sur une membrane de porosité de 0,45 µm. Le dosage du P doit être effectué dans les 24 heures qui suivent le prélèvement [85].

Les composés phosphorés qui, sans hydrolyse ou minéralisation, répondent au test spectrophotométrie sont considérés être des orthophosphates. Le Phosphore hydrolysable (polyphosphates par exemple) est révélé après hydrolyse acide. Le dosage du P organique nécessite une minéralisation préalable. Le dosage des orthophosphates (o-P) par spectrophotométrie d'absorption moléculaire est fondé sur la formation, en milieu acide et en présence de molybdate d'ammonium, d'un complexe phosphomolybdique qui développe une coloration bleue lorsqu'il est réduit par l'acide ascorbique [86].

Cette méthode fait l'objet des normes Française (NF EN 1189 T90-023) et Européenne (EN 1189 : 1996) [86].

Les polyphosphates, pour être quantifiés, sont hydrolysés à chaud durant 30 minutes en milieu acide concentré. Le P hydrolysable est alors transformé en o-P qui sont ensuite quantifiés selon la méthode précédemment décrite.

Le P total (P minéral et P organique) est dosé après minéralisation à chaud, durant 90 minutes en présence d'acide sulfurique et de persulfate de sodium, pour former des o-P qui peuvent être dosés comme décrit ci-dessus.

Les orthophosphates peuvent également être dosés par chromatographie ionique en phase liquide. Les normes Française (NF EN ISO 10304-1 T90-042), Européenne (EN ISO 10304-1: 1995) et internationale (ISO 10304-1: 1992) utilisent cette technique pour les eaux peu contaminées. Pour les eaux fortement contaminées, les normes Française, Européenne, et Internationale utilisées ont respectivement pour références NF EN ISO 10304-2 T90-046, EN ISO 10304-2 : 1995 et ISO 10304-2 : 1992 [87].

III.7. Déphosphatation dans les eaux usées :

La déphosphatation est une étape clé dans le traitement des eaux usées. En effet, l'utilisation massive et grandissante de phosphates dans les produits d'entretien et en agriculture pose de réels problèmes dans le milieu aquatique.

Les possibilités de précipitation de phosphore à partir des eaux usées résultent du fait que cet élément s'y trouve majoritairement engagé sous la forme d'anions minéraux susceptibles de former facilement des composés insolubles avec des cations di et trivalents.

L'enlèvement chimique du phosphore est considéré comme un traitement tertiaire et il est supposé fournir un rendement de 95%.

La transformation du phosphore dissous en formes particulières inclut trois mécanismes distincts.

- La précipitation chimique des complexes hydroxy métalliques de faible solubilité.
- L'adsorption sélective du phosphore dissous sur des surfaces de complexes hydroxy métalliques.
- La floculation et la co-précipitation de la matière colloïdale finement dispersée.

Le phosphore peut être récupéré techniquement par précipitation ou cristallisation quand la concentration en phosphore dans l'effluent est supérieure à 10 mg/L ; l'effluent doit avoir une faible teneur de matière en suspension (<200mg/L) pour éviter la présence de trop d'impuretés dans le phosphore récupéré [88].

Dans les unités de dépollution, la déphosphatation des effluents peut se faire de deux manières différentes. Il est possible de laisser travailler les microorganismes des bassins d'aération qui vont assimiler puis éliminer une partie du phosphore. Mais lorsque cette solution n'est pas possible l'exploitant a l'obligation d'appliquer un traitement physico-chimique par adjonction de réactifs qui vont permettre la précipitation du phosphore.

Les techniques d'élimination du phosphore sont classées en deux catégories.

- Celles qui font intervenir un procédé biologique qui met en œuvre des microorganismes assurant l'élimination du phosphore.
- Celles qui font intervenir un procédé chimique qui met en œuvre la précipitation d'un sel de phosphore très insoluble [89].

III.8. Adsorption des phosphates par les argiles :

Les travaux menés par les chercheurs S. Henin et al en 1954 sur l'étude de l'adsorption de phosphate sur trois types d'argiles, après leurs sodifications, et activation acide par la chaux (bentonite sodique B-Na, Bentonite Calcique B-Ca, et Kaolinite Na, Ka-Na, et Ka-Ca), les résultats d'adsorption montrent : [88]

À $3 < \text{pH} < 6$ (acide), l'adsorption des anions des phosphates sous forme (H_2PO_4^-) sont prédominants dans la matrice argileuse, la montmorillonite sodique activé (M-Na-H) par rapport aux autres matrices argileuses (M-Na, et M-Ca). En milieu alcalin (basique) le taux d'élimination et d'adsorption des anions des phosphates sous forme (P_2O_5 , H_2PO_4^-), diminue avec l'augmentation du pH, à cause du phénomène de précipitation.

Griffith et al. (1973), Smith et al. (1974), ont étudié l'adsorption des phosphates sur deux types d'argiles la montmorillonite et la kaolinite, à différents pH, appliqués sur les eaux de mer d'Australie, les résultats d'adsorption des phosphates montrent que le rendement d'élimination des phosphates sous formes (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}) est plus élevé dans le cas de la Kaolinite, il tend vers 75% aux pH acide entre (3.8, et 6.9) et (50%) par rapport à la bentonite (montmorillonite), par le mécanisme physique sur les sites actifs de deux argiles [89-90].

Cousin (1980) affirme que l'adsorption des anions des phosphates se fait par une seule possibilité qui est l'échange anionique, en utilisant les argiles, le remplacement dans leurs structures des anions des hydroxyles (OH^-) par d'autres anions serait possible [91].

Les études réalisées par Gonzalaz (1994), et Youcef et al. (2005), Benzinoune et al. (2005), sur l'adsorption des phosphates sur les argiles sodiques et activées (Bentonites, Kaolinite, Bentonite Calcique, kaolinite calcique), purifiées et modifiées sont liées aux pH des milieux étudiés, ce qui explique que le pH joue un rôle important sur les deux mécanismes de rétention ou de libération des anions des phosphates par les procédés physico-chimiques notamment l'activation acide et la précipitation. [92-94].

Les travaux étudiés par Zhu et al. (2009), Lerotheos et al. (2012), sur l'élimination des phosphates par les montmorillonites purifiées et activées pontées avec des complexes de Fer (Fe) et d'Alumine (Al) montrent que les capacités d'échange cationiques sont plus basses dans le cas des matrices argileuses (montmorillonites et les Kaolinites) activées et pontées par (Fe, Al) par rapport aux autres matrices argileuses à cause de leurs capacités maximales d'adsorption des phosphates, ce qui confirme que l'hydropholisation et le pontage par les complexes inorganiques facilitent le procédé d'intercalation et d'adsorption des anions des phosphates. [95-96].

Les résultats publiés par Mehtap et al. (2015), sur l'élimination des phosphates des eaux usées sur des bentonites turquoises purifiées et modifiées par des tensioactifs du type d'ammonium quaternaire sous forme Hexa Cétyle Tri Méthyle Ammonium Chloride (HECTMAC), les résultats

de la caractérisation, par la capacité d'échange cationique, la surface spécifique S_{Bet} , et la composition minéralogique par DRX, montrent le taux d'élimination des phosphates est maximum dans les Bentonites organophiles activés par CTMAC par rapport aux autres argiles. La cinétique d'adsorption suivie du modèle de deuxième ordre informe que l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbant est de nature physique, et l'étude thermodynamique montre que la vitesse d'adsorption des phosphates d'après les trois paramètres (ΔH , ΔS , ΔG), est spontanée et exothermique [97].

Les recherches menées par Yang Yu et al. (2017), sur l'adsorption des phosphates par des argiles greffées pontées par le ciment (lait fluidisé) et par les déchets des aliments agricoles organiques, montrent que le taux d'élimination des phosphates des eaux usées a augmenté avec l'augmentation de la profondeur d'argile céramique, mais moins élevé par rapport à la matrice argileuse pontée par le ciment et greffée par les aliments alimentaires de nature organique ce qui confirme que le pontage et l'organophilisation des argiles sont efficaces et indispensables pour le phénomène d'adsorption des phosphates [98].



Chapitre IV :
Partie Expérimental

IV.1. Introduction :

Dans ce chapitre nous allons caractériser nos argiles à partir de leurs états naturelles, tendant vers leurs états organophiles, dont leurs utilisations comme des adsorbants utilisées pour l'élimination des anions de Hydrogénates phosphates de potassium (KH_2PO_4) sous forme

(H_2PO_4^-), selon le plan du travail suivant :

IV.1.1. Préparation des argiles.**IV.1.1.1. Traitement préliminaire.****IV.1.1.2. Sédimentation de la bentonite.****IV.1.1.3. Traitement chimique de la bentonite.****IV.1.1.4. Sodification de la bentonite.****IV.1.1.5. Activation Acide par l'acide chlorure Hydrique (HCl).****IV.1.2. Préparation Des Argiles Organophiles Avec Les Deux Tensioactifs Diallyl Diméthyle Ammonium Chloride ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NCl}$), et Cetyl Tri Méthyl Ammonium Bromide ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$).****IV.1.3. Détermination des points isoélectriques des argiles.****IV.2. Adsorption De L'Hydrogénophosphate De Potassium (KH_2PO_4) Sur Les Bentonites Sodiques, Activés Et Organophiles (B-Na, B-ac, B-Na-C₁₉, B-Na-C₈, B-ac-C₈, B-ac-C₁₉).****IV.2.1. Préparation de Solution d'Hydrogénates Phosphate de Potassium KH_2PO_4 (Adsorbat).****IV.2.2. Détermination de (λ_{max} (nm)).****IV.2.3. Traçage de La courbe D'étalonnage.****IV.2.4. Paramètres Etudiés.****IV.2.4.1. Influence de la concentration initiale de l'hydrogénate phosphate de potassium (KH_2PO_4) sur B-Na, B-ac, B-Na-C₈, B-Na-C₁₉, B-ac-C₈, B-ac-C₁₉****IV.2.4.2. Influence du pH****IV.2.4.3. Influence de temps de contact****IV.2.4.4. Influence de la température.****IV.3. Calcul de La Quantité de KH_2PO_4 Adsorbée.****IV.4. Détermination du Taux d'élimination du KH_2PO_4 .**

IV.5. Cinétique d'adsorption à différentes températures.

IV.6. Modélisation de cinétique d'absorption

IV.6.1.1. Modèle pseudo premier ordre.

IV.6.1.2. Modèle pseudo deuxième ordre.

IV.6.1.3. Modèle de diffusion intra particulaire.

IV.7. Isotherme d'absorption.

IV.8. Modélisation des Isothermes.

IV.8.1. Le modèle simple de Langmuir.

IV .8.2. Le modèle de Freundlich.

IV.9. Etude Thermodynamique.

IV. 10. Méthodes de caractérisations et matériels utilisés.

IV. 10.1. Méthode de la fluorescence X.

IV.10.2. La diffraction des rayons x (DRX).

IV.10.3. La spectroscopie Infra Rouge à transformée de Fourier (IRTF).

IV.10.4. La spectrophotométrie U.V visible.

IV. 10.5. Le pH Mètre.

Les différents résultats obtenus seront interprétés et discutés.

IV.1.1. Préparation des argiles :

IV.1.1. 1. Traitement préliminaire :

L'argile utilisée dans cette étude est une bentonite commercialisée par l'ENOF provenant du gisement de Roussel, Hammam Bouhrara (à 15 Km à l'Est de la ville de Maghnia, Wilaya de Tlemcen situé à l'ouest d'Algérie). Cette argile n'est pas utilisée brute, elle est purifiée avant de subir les modifications. Ce traitement préliminaire de la bentonite naturelle consiste à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite) et matières organiques

mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques. Selon les étapes et les modes opératoires suivantes :

IV.1.1. 2. Sédimentation de la bentonite :

La sédimentation permet de séparer l'argile à 2 μ m. Le temps de sédimentation est alors beaucoup trop long, en effet la présence d'impuretés organiques et la floculation perturbent le processus de sédimentation pour les particules de faibles dimensions.

50g de bentonite brute lavée, sont placés dans une bonbonne d'eau et dispersée totalement dans 10litres d'eau distillée par agitation mécanique forte pendant 2heures. Ensuite on laisse reposer le tout pendant 2h. Le filtrat est versé dans des éprouvettes de 1 litre, gardés à température ambiante. Les particules inférieures à 2 μ m de bentonite se trouvent situées à 10cm de la surface et sont séparées par siphonage [33].

IV.1.1. 3. Traitement chimique de la bentonite :

La suspension contenant la fraction argileuse à 2 μ m est attaquée par une solution d'acide chlorhydrique 0.05 M. pendant 2 heures sous forte agitation (traitement pour la destruction des carbonates), après l'argile est lavée jusqu'à élimination des chlorures. Le traitement à l'eau oxygénée permet d'éliminer les impuretés organiques.

IV.1.1. 4. Sodification de la bentonite :

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

50g d'argile sont introduits dans un bêcher contenant un litre de solution de Na Cl pur à 1N.

La suspension est ensuite agitée à l'aide d'un agitateur mécanique pendant quatre heures (4H) sous une vitesse d'agitation égale à 250 tr/mn à une température ambiante. Après décantation de la suspension, la partie limpide du contenu du bêcher est siphonnée.

La suspension est complétée à un litre avec l'eau distillée et est agitée pendant deux heures. Cette opération est répétée jusqu'à élimination des chlorures par le contrôle avec le test au nitrate d'argent (AgNO₃). Les chlorures éliminés, la suspension obtenue après la décantation est centrifugée à (2500-300) tr/min pendant 20min.

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

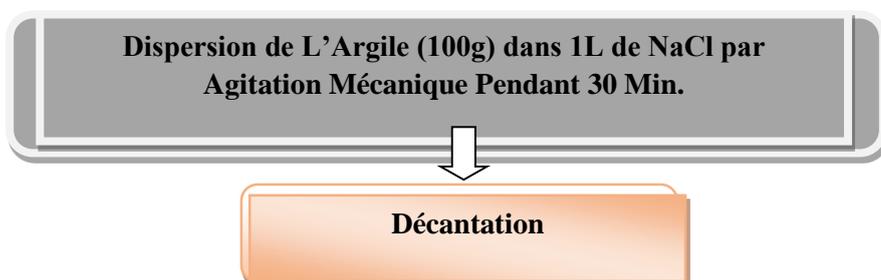
IV.1.1. 5. Activation acide par l'acide chlorhydrique (HCl) :

50g d'argile sodique sont introduits dans un bêcher contenant un litre de solution de HCl à $0.25 \cdot 10^{-2}$ M, la suspension est ensuite agitée à l'aide d'un agitateur mécanique pendant vingt quatre heures sous une vitesse d'agitation égale à 770 tr/mn à une température ambiante. Après la centrifugation de la suspension, la partie limpide du contenu du bêcher est siphonnée.

La suspension est complétée à un litre avec l'eau distillée et est agitée pendant deux (02H) heures. Cette opération est répétée jusqu'à élimination des chlorures par le contrôle avec le test au nitrate d'argent (AgNO_3). Les chlorures éliminés, la suspension obtenue après la décantation est centrifugée à (6400) tr/min pendant 20min.

Le produit obtenu est ensuite séché à l'étuve à 105°C pendant deux (02H) heures et est broyé. L'argile échangée à l'Hydronium ainsi obtenue est conservée dans un pilulier bien fermé.

Le protocole de sodification et activation acide ainsi décrit est représenté par la figure **IV.1**.



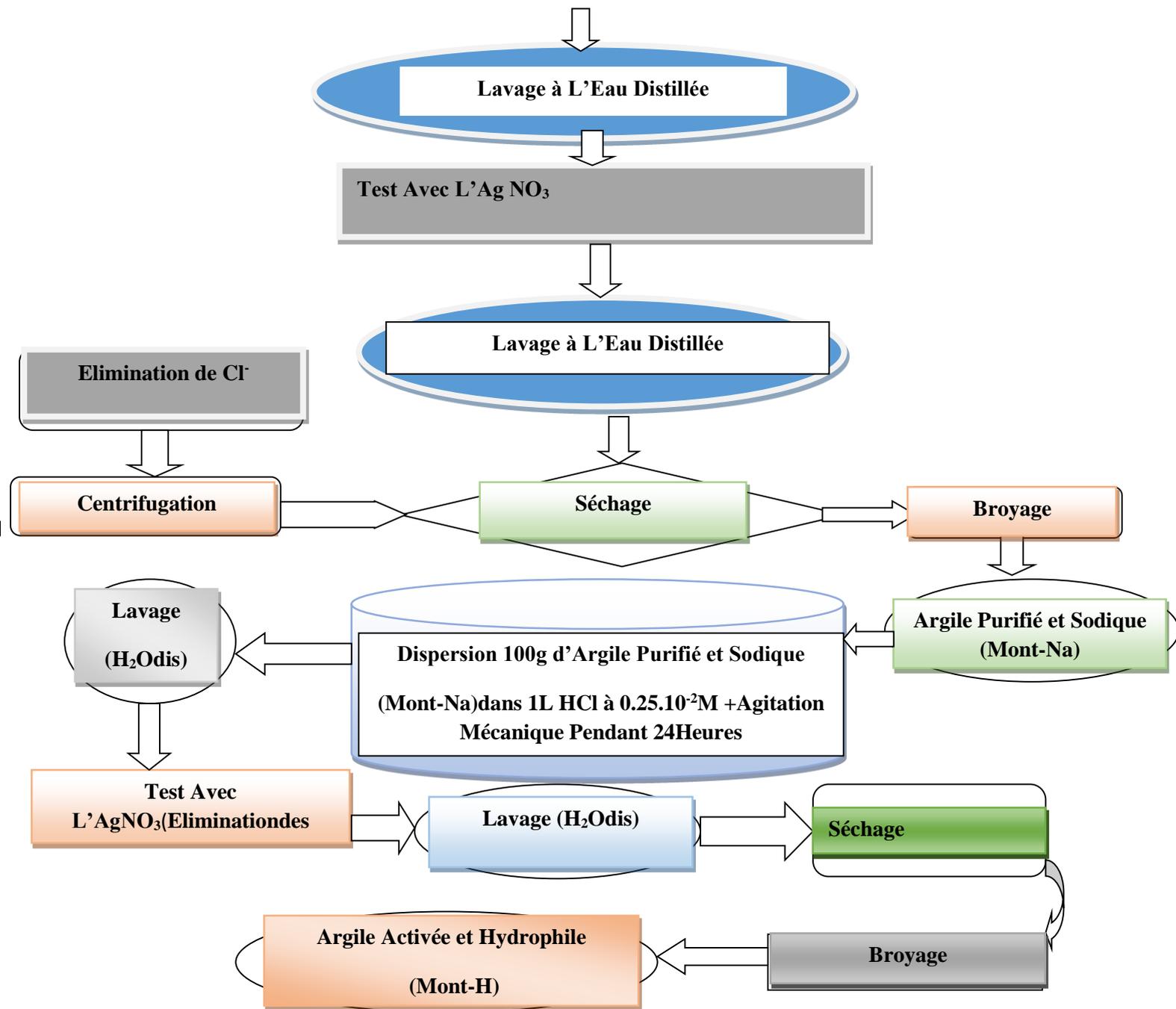


Figure IV.1. Schéma Du Procédé De Préparation De L'Argile Sodique Et Activé

diméthyle ammonium chloride ($C_8H_{16}NCl$), et cetyl tri méthyl ammonium bromide ($C_{19}H_{42}NBr$) :

On introduit dans quatre béchers 400 g d'argile (100g d'argile dans chaque bécher séparément) selon le protocole opératoire suivant :

Dans le premier b cher on introduit 100 g de la bentonite modifiée dans 1 litre de Dially Diméthyle Ammonium Chloride ($C_8H_{16}NCl$)   une concentration égale à $0.07.10^{-2}$ M, dans le deuxième b cher on mélange 100 g de l'argile sodifi e dans 1l de Cetyl Tri Méthyl Ammonium Bromide ($C_{19}H_{42}NBr$).Même masse de la bentonite activée est introduite dans un troisième b cher de 1l contenant le tensioactif $C_8H_{16}NCl$,   $0.8.10^{-2}M$, et le quatrième b cher contient 100g de la bentonite sodique activée dissociée dans 1l de tensioactif $C_{19}H_{42}NBr$ à une concentration de $0.7.10^{-2}$ M. Les quatre b chers sont agités à l'aide des agitateurs   hélice avec des vitesses constantes égales à 35000 tr /min pendant 24 heures sous les conditions opératoires suivantes : température ambiante $T C^\circ = 25^\circ C$ et a une pression atmosphérique égale ($P = 1$ Atm).

Après 24heures d'échange cationique, les échantillons sont lavés plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'a l'élimination totale des ions chlorures (test négatif au nitrate d'argent $AgNO_3$), centrifugées avec une vitesse 35000 tr/min puis séchés à $80^\circ C$ et broyés.

Nous avons préparé au totale six échantillons à base de la bentonite sodique et de la montmorillonite activé, les échantillons obtenus sont:

Bentonite Sodique : B-Na, B-Na- C_8 , B-Na- C_{19} .

Bentonite Sodique Et Activé : Mnt-H, Mnt-H- C_8 , Mnt-H- C_{19} .

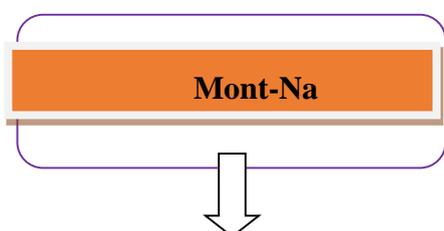
Les différents matériaux argileux utilisés dans ce travail sont représentés dans le tableau.

Tableau IV.1 : Les argiles sodique, activé et organophiles :

| Montmorillonite Sodique (Mont-Na) | Montmorillonite Activé (Mont-H) |
|-----------------------------------|----------------------------------|
|-----------------------------------|----------------------------------|

| | |
|---------------------------|--------------------------|
| Mont-Na. | Mont-Na-H. |
| Mont-Na-C ₈ . | Mont-H -C ₈ . |
| Mont-Na-C ₁₉ . | Mont-H-C ₁₉ . |

Le protocole de préparation des argiles organophiles est représenté par la figure IV.2.



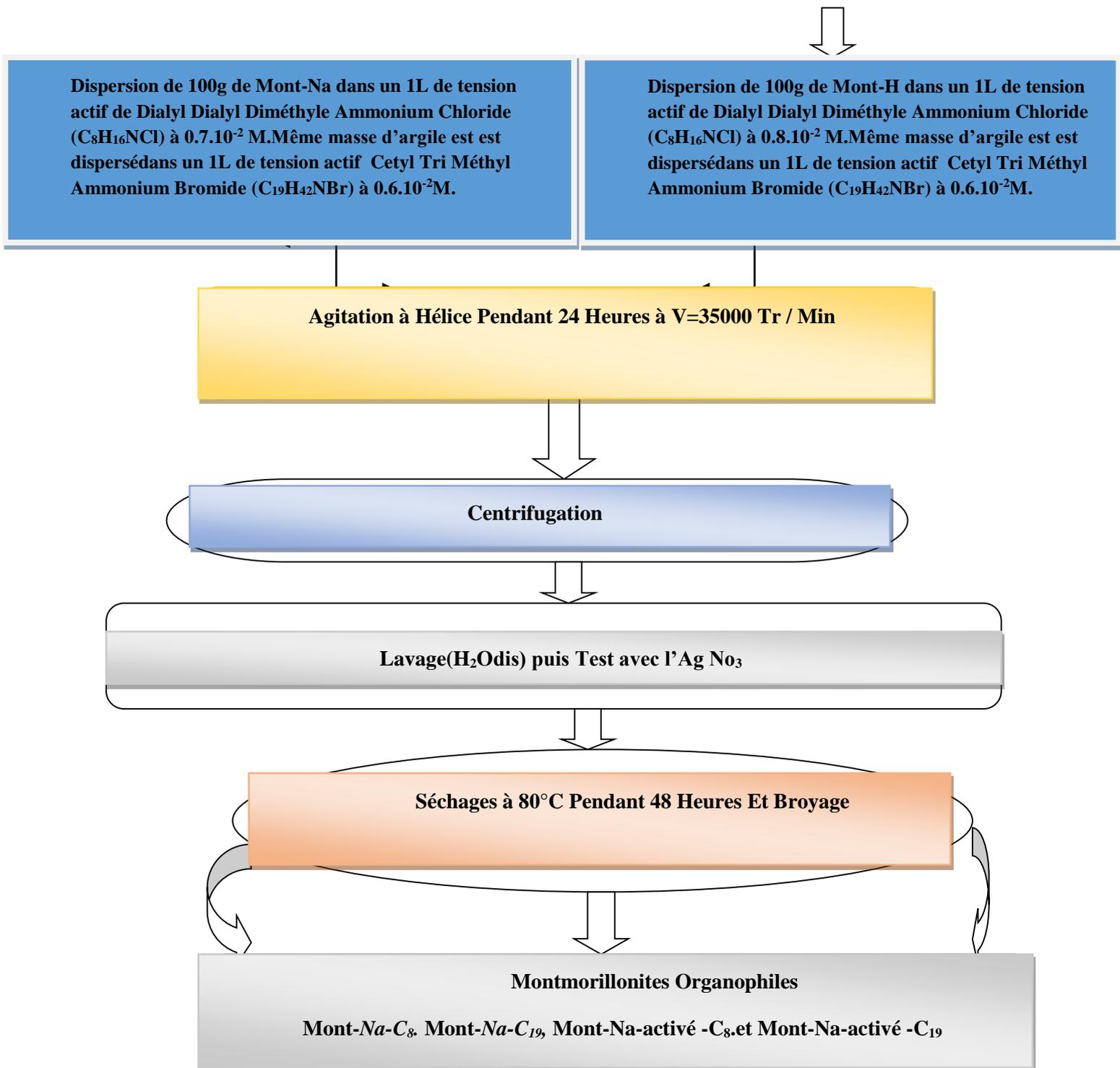


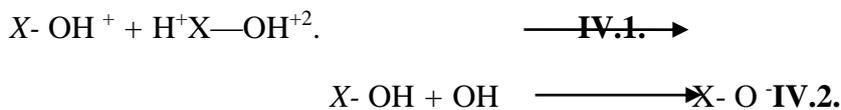
Figure IV.2. Organigramme De Procédé De Préparation Des Argiles Organophiles.

IV.1.3. Détermination des points isoélectriques des argiles :

Le point isoélectrique de l'adsorbant (PZC) est un paramètre important pour caractériser l'interface solide-solution. Elle est le point auquel l'adsorbant possède un potentiel de charge nul sur sa surface, la présence des ions OH⁻ et H⁺ dans la solution peut changer le potentiel de charges de surface des adsorbants. Les argiles sont constituées d'un ensemble d'oxydes

(SiO₂, Al₂O₃) qui s'hydratent et forment des hydroxydes amphotères de types

(SiOH, AlOH). Les réactions de protonation et de déprotonation peuvent être écrites sous la forme suivante : [31].



Avec X= [Si, Al].

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

- ✚ 100 mg de l'argile est ajouté à 100 ml d'eau à différents pH (allant de 2 à 12), le pH est ajusté par addition de HCl et/ou NaOH à 0.01M.
- ✚ La masse de l'adsorbant est agité pendant 24h, on trace les courbes

$$PH_f - PH_i = f(PH_i) \quad \text{IV.3.}$$

IV.2. Adsorption de l'hydrogénophosphate de potassium (KH₂PO₄) sur les bentonites sodiques, activés et organophiles (B-Na, B-ac, B-Na-C₁₉, B-Na-C₈, B-ac-C₈, B-ac-C₁₉) :

L'examen de l'adsorption sur les six matrices argileuses (B-Na, B-ac, B-Na-C₁₉, B-Na-C₈, B-ac-C₈, B-ac-C₁₉) avec l'Hydrogénate De Potassium (KH₂PO₄) avec les deux tensioactifs Cetyl Tri Methyl Ammonium Bromide (HDTABr), et Diallyl Tri Methyl Ammonium Chloride (DTACl) préparés.

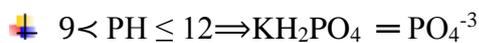
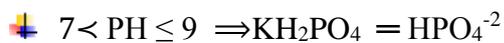
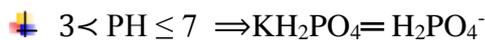
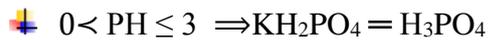
Nous nous intéresserons dans ce travail d'étudier les cinétiques et leurs modélisations,

les équilibres, les isothermes d'adsorption et leurs études thermodynamiques, il faut d'abord déterminer (λ_{max}(nm)), pour laquelle l'absorbance est maximale et en vérifie la validité de loi de Beer-Lambert pour le domaine des concentrations étudiées pour le traçage de la courbe d'étalonnage.

IV.2. 1. Préparation de solution d'hydrogénâtes phosphate de potassium KH_2PO_4 (adsorbat) :

On prépare l'adsorbat (KH_2PO_4) pour tracer la courbe d'étalonnage selon le protocole opératoire suivant :

C'est une solution incolore, appliqués en milieu fortement acide, et moyennement acide et alcaline (basique), sous trouvent sous différentes formes selon le PH du milieu traité :



IV.2. 2. Détermination de ($\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$) :

les mesures de l'absorbance en fonction des longueurs d'ondes de (420 nm, 1000 nm) nous a permis de déduire λ_{max} du KH_2PO_4 .

A l'aide d'un spectrophotomètre SHIMA DZU modèle 14200 on obtient une valeur de longueur d'onde maximale ($\lambda_{\text{max}} = 760 \text{ nm}$) sur la base de ce résultat nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage pour le KH_2PO_4 utilisé afin de déterminer le domaine de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respecté (obtention d'une droite). (voir le Tableau 1. Représenter dans l'annexe A).

IV.2. 3. Traçage de la courbe d'étalonnage :

On utilise un spectrophotomètre SHIMA DZU modèle 14200 pour déterminer les densités optiques de solution d'Hydrogénâtes Phosphate de Potassium KH_2PO_4 .

Pour déterminer la concentration d'adsorbat (KH_2PO_4), le spectrophotomètre (SHIMA DZU modèle 14200) est préalablement étalonné à partir d'une série de solution à concentration connue, pour cela on prépare d'abord une solution mère concentrée selon le mode opératoire suivant :

Dans 100ml de solution d'Hydrogénâtes Phosphate de Potassium KH_2PO_4 à 10^{-2} g/l , on ajoute 0.1g de solution réductrice d'étain (SnCl_2) avec 10 ml de molybdate d'ammonium, on laisse ce mélange reposer pendant 30 min, ensuite on ajoute dans cette mélange 20 ml de solution d'éthanoate de sodium (CH_3COONa) pour ajuster le PH.

A partir de cette solution on prépare une série des solutions fille par dilution de la solution étalon mère dans des fioles jaugées de 250ml comme suit : [4/ 250; 8/250 ; 12/250; 12/250;

16/250; et 20/250] ; ces solutions sont mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre (SHIMA DZU model 14200) ; d'absorption et la longueur d'onde de KH_2PO_4 est fixée à 760nm. Cela pour définir les absorbances et tracer la courbe d'étalonnage qui doit varier de (420 nm, 1000 nm)du KH_2PO_4 .

Les résultats de lacourbe d'étalonnage sont regroupés dans les tableaux I en annexe A et représenté dans la figure V.17.

IV.2.4. Paramètres étudiés :

Afin d'étudier l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur le phénomène de désorption de l'hydrogénât phosphate de potassium (KH_2PO_4) par les six bentonites

(B-Na, B-ac, B-Na-C8, B- Na-C19, B-ac-C8, B-ac-C19) .

IV.2.4.1. Influence de la concentration initial des hydrogénâtes phosphate de potassium (KH_2PO_4) sur B-Na, B-ac, B-Na-C8, B- Na-C19, B-ac-C8, B-ac-C19 :

L'effet de la concentration initiale en KH_2PO_4 à été étudié en agitant 25 ml du solution de KH_2PO_4 , au pH de la solution égale à 6.7, mélangé avec 0.1g de différentes argiles.

Les mélanges sont agités à une température ambiante (22C°) puis centrifugés et les contenus des fioles (surnagent) sont analysés par le UV Visible telles que les concentrations du KH_2PO_4 choisies sont : 20, 40, 60, 80,100 mg/l. Les résultats de PH sont regroupés dans les tableaux en annexe A et sur les figures (V.18, V.19).

IV.2.4.2. Influence du PH :

0.1g des adsorbants sont mélangés avec 25 ml de la solution de KH_2PO_4 à 20 mg/l.

En agitation et à température ambiante (22C°), on fait varier le pH. Ces derniers sont ajustés par l'ajout de HCl et NaOH . Les mélanges sont laissés en agitation, par la suite le contenu des différentes fioles est centrifugé et les surnageants sont analysés par le spectrophotomètre U-V Visible (SHIMA DZU modèle 14200). Les différentes valeurs de pH étudiés sont : 3.3 ,4.1, 6.7, 8.3, 9.90, et 12,90.

Les résultats de pH sont regroupés dans les tableaux en annexe B et sur les figures (V.20, V.21).

IV.2.4.3. Influence de temps de contact :

Dans une série de fioles jaugées (six) contenant 25ml de solution d'hydrogénates phosphate de potassium et au pH égale à 6.7 et à température ambiante (25C°), on ajoute 0.1 g de différents adsorbants, les mélanges sont agités pendant 120min, centrifugés et les surnagent sont analysés par le spectrophotomètre U-V Visible (SHIMA DZU modèle 14200).

Les résultats de pH sont regroupés dans les tableaux en annexe C et sur la figure V.22.

IV.2.4.4. Influence de la température :

Pour étudier l'influence de la température sur le processus d'adsorption, des expériences ont été réalisées à différentes températures [(25, 35, 45, et 65)C°], avec une masse constante égale à 0.1 g de différentes argiles (**B-Na, B-ac, B-Na-C₈, B-Na-C₁₉, Bac-C₈, B-ac-C₁₉**) respectivement et au pH égale à 6.7, les mélanges sont agités, centrifugés et les surnagent sont analysés par le spectrophotomètre U-V Visible.

Les résultats d'influence de différentes températures sur les différentes argiles sont regroupés dans les tableaux en annexe C et sur les figures (V.23, V.24).

IV.3. Calcul de la quantité de KH₂PO₄ adsorbée :

La quantité de KH₂PO₄ adsorbée est calculée par la relation suivante :

$$qt = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) \quad (\text{IV.4}).$$

Avec

Q_t: la quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant à chaque instant (t) en (mg/g).

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

C₀ : la concentration initiale de l'adsorbat (mg/l)

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

V : le volume de solution (L).

IV.4. Détermination du taux d'élimination du KH₂PO₄ :

Le taux d'élimination est définit comme le rendement de la réaction d'adsorption ; c'est le rapport de la quantité du KH₂PO₄ adsorbée sur celle qui s'y trouve initialement dans la solution aqueuse ; d'après l'équation (IV.5).

$$(\% \text{ Elim}) = \left[\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right] \times 100 \quad (\text{IV. 5}).$$

Avec :

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

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

IV.5. Cinétique d'adsorption à différentes températures :

La cinétique d'adsorption sur les différents adsorbants est réalisée par le mode opératoire suivant :

Dans une série de petites fioles jaugées de 25ml, une masse de 0.1g des adsorbants est mise en contact avec 25ml de solution d'hydrogénates phosphate de potassium à une concentration initiale égale à 20 mg/l, sous l'action des températures (298.15K°, 308.15K°, 338.15K°) différentes pendant 120 min différents temps, et au PH égale à 6.7.

On' y choisi cette valeur PH à cause que les anions d'hydrogénates phosphoreux (H_2PO_4^-) sont prédominant.

Les mélanges sont agités, centrifugés et les surnageant sont analysés par le spectrophotomètre U-V Visible.

Les résultats des quantités des phosphates adsorbées à différentes températures pendant différents temps par les différentes argiles sont regroupés dans les tableaux en annexe D et sur les figures ((V.25, V.26).

IV.6. Modélisation de cinétique d'absorption :

Dans cette partie de notre recherche nous étudions la forme linéaire de ces adsorbants par l'application de trois modèles d'adsorption :

IV.6. 1.Le model du premier ordre selon l'équation suivante :

$$\ln(q_e - qt) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{IV.5}).$$

IV.6.2. Le model de deuxième ordre d'après l'équation :

$$\frac{T}{qt} = \frac{1}{K2qe^2} + \frac{1}{qe} t \quad (\text{IV.6}).$$

IV.6.3. Et le modèle de la diffusion intra particulaire par l'application de l'équation

$$qt = Kt^{1/2} + \times i \quad (\text{IV.7}).$$

Les résultats de ces trois modèles sont représentés dans les tableaux en annexes (E, F, G et H) et sur les figures (V.28, V.45).

IV.7. Isotherme d'adsorption :

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité du composé adsorbé sur un solide en fonction de la concentration de la solution.

L'étude de l'équilibre d'adsorption de KH_2PO_4 par les six adsorbants consiste à établir les isothermes d'adsorption.

L'établissement des isothermes d'adsorption de KH_2PO_4 par les adsorbants était réalisé à température ambiante par la mise en contact des solutions de KH_2PO_4 de concentration différente avec la bentonite pour une durée suffisante pour atteindre l'équilibre.

Selon le mode opératoire suivant :

Dans une série de petites fioles jaugées de 25ml de solution de KH_2PO_4 à différentes concentrations (20, 40, 60, 80, 100 mg/l) respectivement, une masse de 0.1g des adsorbants est mise en contact avec 25ml de ces derniers, sous l'action des températures différentes pendant différents temps et au pH égale à 6.7. Les mélanges sont agités pendant deux heures

(120 min), centrifugés et les surnageants sont analysés par le spectrophotomètre U-V Visible (SHIMA DZU modèle 14200).

Les résultats des quantités des phosphates adsorbés à différentes températures pendant différents temps par les différentes argiles sont regroupés dans les tableaux en annexe K et sur les a figures (V.46, V.47).

IV.8. Modélisation des isothermes d'adsorption :

Pour modéliser les isothermes obtenues, nous avons choisi le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

IV.8.1. Le modèle simple de Langmuir :

La modélisation des isothermes d'adsorption sur les différents adsorbants par le modèle de Langmuir (1915), à l'équilibre, a été réalisée suivant la forme linéaire :

$$\frac{m}{x} = f \left(\frac{1}{C_e} \right) \quad (\text{IV.8}).$$

IV.8.2. Le modèle de Freundlich :

D'après Van Bemmelen (1888) et Freundlich (1909); La modélisation des isothermes d'adsorption sur les différents adsorbants par le modèle de Freundlich sous la forme linéaire est décrite par la loi suivante :

$$\ln \left(\frac{x}{m} \right) = f \ln(C_e) \quad (\text{IV.9}).$$

Les résultats de modélisations des deux isothermes sont regroupés dans les tableaux en annexe L et sur les figures(V.48, V.59).

IV.9. Etude thermodynamique :

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$).

La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

IV.9.1.Mode opératoire :

On prépare une série de solution d'Hydrogénâtes phosphate de potassium KH_2PO_4 à 20mg/l.

On y ajoute les mêmes quantités (0,1g) des adsorbants Na- B, Na-B-C₁₉, Na-B-C₈,H-Bt,

H-B-C₁₉,H-Bt-C₈.On varie la température du l'échantillon 25 °C, 35°C, 45°C, et 65°C.

Les paramètres maintenus constants sont :

✚ pH = 6-7.

✚ Volume de solution = 20 ml.

✚ Le temps d'agitation est 2 heures.

Après le prélèvement du surnageant et centrifugation, nous avons procédé à la lecture des absorbances.

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sur la quantité adsorbée du cation métallique. Cette équation thermodynamique est associée à la relation de **Vant'Hoff [48]** :

$$\Delta G = - RT \ln K \quad (\text{IV.10}).$$

Et l'équation d'Eyring :

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{IV.11}).$$

Le tracé des droites $\ln K_a = f(1/T)$ permet d'obtenir les valeurs de l'enthalpie ΔH

(Pente de la droite) et de l'Entropie ΔS (ordonnée à l'origine).

Les résultats expérimentaux, à partir de l'équation (IV.14) sont représentés dans les figures (V.60, V.61) et regroupés dans le tableau IV.8.

IV.10. Caractérisation de la bentonite :

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

IV.10. 1. Méthode de la fluorescence X :

L'analyse chimique de la bentonite (montmorillonite) a été effectuée par la fluorescence X. L'appareil utilisé est de marque Siemens, modèle SRS300, selon le mode opératoire suivant : L'échantillon à analyser est préparé, sous forme de perle en utilisant le tétra borate de lithium comme fondant.

IV.10. 2. La diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X (DRX) sert à identifier les phases cristallisées [121]. Elle est utilisée de façon préférentielle dans la minéralogie d'un matériau. Les phases amorphes ou très mal cristallisées comme certains hydroxydes de fer naturellement présents dans les argiles ne sont pas observables par cette méthode.

IV.10 2. 1. Principe :

Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par des particules de la matière chargée électriquement et, principalement, par les électrons. Dans les solides cristallins, où les particules sont disposées de façon périodique, la quantité de rayonnement diffusé n'est importante que dans les directions pour lesquelles les rayons diffusés sont en phase. On dit alors qu'il y a diffraction. L'observation d'un rayonnement diffracté est donc soumise à des conditions relatives à l'existence d'interférences constructives ou cohérentes. La loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction, à savoir : deux rayons diffusés par un cristal sont en phase et s'additionnent si la différence entre leurs chemins parcourus au sein du cristal est égale à n fois ($n =$ nombre entier) leur longueur d'onde :

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (\text{IV.12}).$$

Avec λ : la longueur d'onde du rayonnement utilisé (Cm^{-1}).

θ : l'angle de réflexion.

Cette relation permet, à partir des valeurs de l'angle d'incidence, de déterminer les équidistances des différentes familles de plans caractéristiques du matériau analysé. Les imperfections de la périodicité peuvent cependant limiter l'étendue des domaines diffractant en phase. Le domaine au sein duquel la périodicité est conservée, est appelée domaine cohérent.

IV.10. 2.2. Conditions expérimentales :

Les deux méthodes d'investigation par diffraction des rayons X (DRX) les plus utilisées dans les laboratoires d'analyses permettent de déterminer qualitativement et quantitativement les minéraux argileux.

La première méthode, dite méthode des poudres consiste à l'analyse d'une poudre totale sèche et désorientée. Elle permet l'identification qualitative des minéraux présents.

La deuxième méthode consiste à l'analyse de la fraction argileuse (fraction à $2\mu\text{m}$) extraite du matériau et préparée sous forme d'agrégats orientés.

Cette analyse permet une bonne estimation qualitative et semi-quantitative des divers composants argileux en petites quantités, dont les raies seraient masquées, par les autres composants abondants.

Dans le cadre de ce travail, les mesures de diffraction X ont été effectuées sur la roche totale (matériau global) et sur la fraction extraite de granulométrie inférieure à $2\mu\text{m}$, soit en lame normale, soit sur la fraction rendue homologique Na ou Li.

Le rayonnement monochromatique utilisé pour les mesures est la raie K du cobalt

($\lambda_{\text{Co}} = 1.7889\text{\AA}$). L'appareil utilisé est un diffractomètre de **Bruckner** opérant par réflexion et muni d'un détecteur pas à pas.

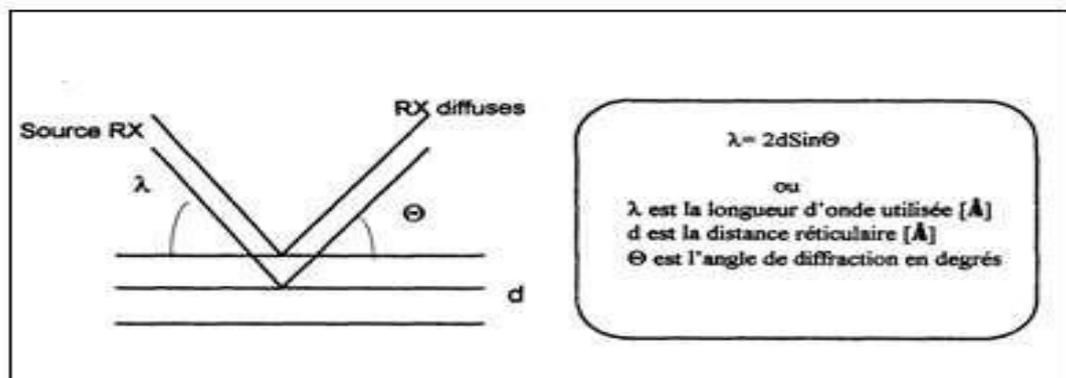


Figure IV.3. Illustration de La Loi de Bragg.

IV.10. 3. Spectrométrie infrarouge :

Dans cette étude, la spectrométrie IR est utilisée de façon complémentaire à la diffraction des rayons X comme outil d'analyse minéralogique. La diffraction des rayons X, sur un matériau argileux, permet de déterminer la nature des phases cristallisées. Les phases amorphes ou mal cristallisées ne sont pas observables par cette méthode.

La spectrométrie infrarouge est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quel que soit l'état physique du système étudié.

IV.10. 3. 1. Principe :

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est proche de celle de l'une ou l'autre de leurs vibrations propres, ils entrent en résonance, empruntant pour ce faire, de l'énergie dans le faisceau incident. Il y a alors absorption d'énergie. Sous l'effet d'un

rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones

- ✚ **Proche Infrarouge** : $\lambda = 0,8$ à $2,5$ mm (ou $\nu = 4000$ à 12500 Cm^{-1}).
- ✚ **Moyen Infrarouge** : $\lambda = 2,5$ à 25 mm (ou $\nu = 400$ à 4000 Cm^{-1}).
- ✚ **Lointain Infrarouge** : $\lambda = 25$ à 1000 mm (ou $\nu = 10$ à 400 Cm^{-1}).

IV.10. 4. La Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopie en anglais) 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 en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Aujourd'hui, la microscopie électronique à balayage est utilisée dans des domaines allant de la biologie aux sciences des matériaux et un grand nombre de constructeurs proposent des appareils de série équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre 0,4 nanomètre² et 20 nanomètres.

IV.10. 5. Détermination de la surface spécifique :

La transformée BET (**Brunauer Emmet et Teller, 1938**) est la méthode la plus couramment utilisée pour évaluer la surface spécifique d'un matériau. Elle consiste en une linéarisation de l'équation réduite BET: $S_s = 4,37 V_m$. Dans le cas particulier de l'azote à 77 K, en admettant un encombrement par molécule de $16,26 \text{ \AA}^2$ (ou $0,162 \text{ nm}^2$) et si l'on exprime V_m en Cm^3/g . De même, $S_s = 3,71 V_m$, dans le cas de l'argon à 77 K, en admettant un encombrement par molécule de $13,80 \text{ \AA}^2$.

Dans le cadre de ce travail, deux adsorbats (azote et argon) ont été utilisés pour établir les Isothermes d'adsorption. Les propriétés texturales et énergétiques superficielles des échantillons sont caractérisées par volumétrie discontinue et ou de quasi-équilibre d'adsorption d'azote et d'argon à 77 K. Les surfaces spécifiques sont calculées en considérant des

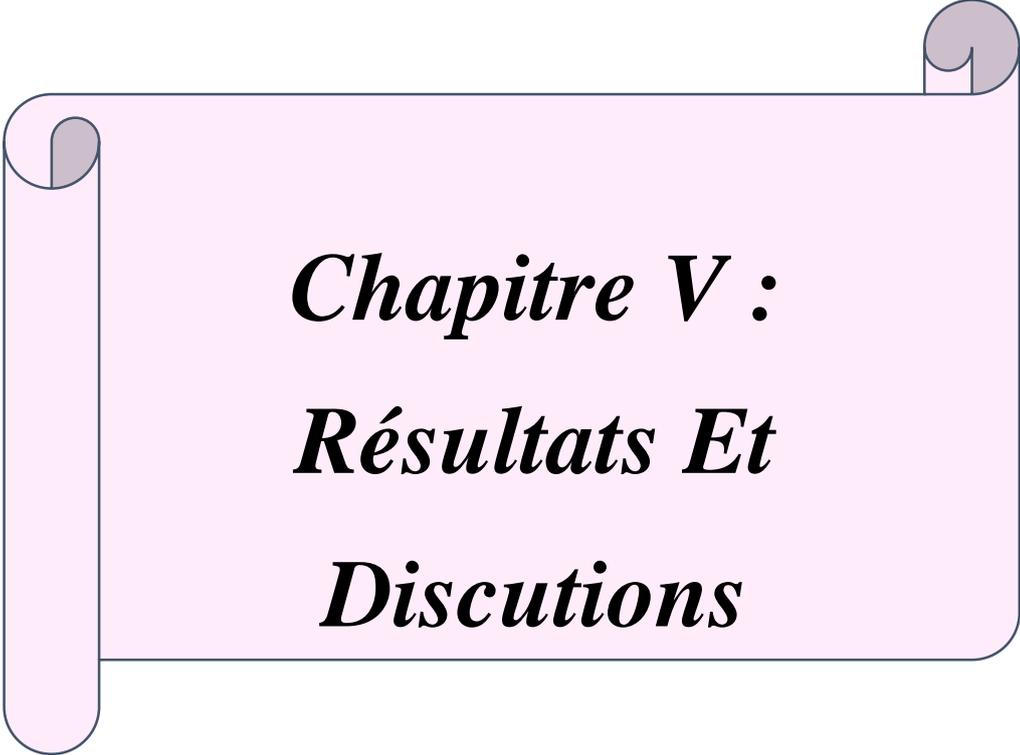
encombrements moyens de $0,162 \text{ nm}^2$ pour l'azote et $0,138 \text{ nm}^2$ pour l'argon. Dans le cas de solides microporeux, les quantités adsorbées, données dans les conditions normales de pression et de température, peuvent être converties en volume liquide en considérant la densité de l'azote liquide égale à $0,808$ et celle de l'argon liquide à $1,427 \text{ (g /Cm}^3\text{)}$.

IV.10. 6. Spectroscopie U.V visible :

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre SHIMA DZU modèle 14200. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre (200 et 800) nm. Des cuves en quartz de 1Cm de trajet optique sont utilisées lors le dosage.

IV.10.7. Mesure du PH :

La connaissance du pH des suspensions argileuses est l'un des éléments importants. Certains chercheurs ont montré que le pH d'une suspension argileuse dépend de sa concentration pour les faibles valeurs de celle-ci, mais qu'il est pratiquement constant pour les teneurs en matières sèches dépassant 20%. Il faut rappeler que le PH d'une solution est fonction de la température. Le pH de notre suspension argileuse a été mesuré à l'aide d'un PH-mètre de type METROM 650 utilisant une électrode en verre.



Chapitre V :
Résultats Et
Discutions

V - Résultats et discussions

V.1 Résultats de la purification et sodification de la bentonite :

V.1.1. Analyse chimique par fluorescence X (FX) :

Les résultats d'analyse chimique de la montmorillonite brute, purifiée et sodifiée sont regroupés dans le tableau (V.1) suivant :

Tableau V.1 : Composition chimique de la montmorillonite sodique mont-Na :

| Nom Echantillon | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Na ₂ O | CaO | MgO | K ₂ O | P ₂ O ₅ | TiO ₂ | SO ₃ | PAF | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ |
|-----------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------|------|------------------|-------------------------------|------------------|-----------------|-------|--------------------------------------------------|
| Bent-Brute | 54.19 | 16.78 | 2.00 | 1.74 | 1.06 | 3.04 | 1.45 | 0.04 | 0.11 | 0.11 | 19.48 | 3.23 |
| Bent-sodique | 58.10 | 15.42 | 1.92 | 3.97 | 0.69 | 2.82 | 1.95 | 0.01 | 0.16 | 0.02 | 14.91 | 3.77 |

L'Examen de ces résultats montre que :

Les deux Bentonites Brute et Sodique sont principalement composées de silicates (SiO₂) et d'Alumine (Al₂O₃).Le rapport massique SiO₂/Al₂O₃ représente l'indice caractéristique de la montmorillonite telles que les valeurs de ce rapport sont égales à 3.23 dans le cas de la bentonite Brute et 3.77 dans le cas de la Bentonite purifiée et sodique, ces valeurs sont en accord avec les valeurs affirmées pour la pureté de la montmorillonite qui est entre [2 et 5.5]. La diminution de taux des métaux suivants :Al₂O₃ , Fe₂O₃ ,CaO , MgO , P₂O₅ , après la purification de la Bentonite Brute.

Une diminution de la perte à feu (PAF) de la montmorillonite purifiée et sodique par rapport à la montmorillonite brute ; ceci est due essentiellement à l'élimination de la matière organique lors de la purification.En parallèle l'augmentation de la teneur d'oxyde de sodium (Na₂O) de la bentonite brute après la purification elle passe de 1.74 % à 3.97%. Cette augmentation fait preuve d'un échange ionique entre les ions échangeables comme le magnésium Mgo; le calcium Cao et le potassium K₂O de la bentonite brute et l'ion de sodium issu de sel (NaCl), pendant les lavages selon la réaction chimique suivant :



V.1.2. Résultats de l'analyse minéralogique et distances réticulaires des bentonites : brute et sodique (Mont-B ; Mont-Na) :

V.1.2.1. Résultats de l'analyse minéralogique et distances réticulaires de la bentonite brute :

Le diffractogramme (spectre) des rayons X de la bentonite brute est donnée par la figure V .1. Il montre que celle-ci est un mélange de montmorillonite et des impuretés en particulier : Illite ; quartz ; orthodaxes et les calcites, ces résultats sont en accord avec ceux de Abdel Ouahab et al (1988) et Bouras et al (2003) qui trouvent que le composé principal de la bentonite est la montmorillonite.[99].

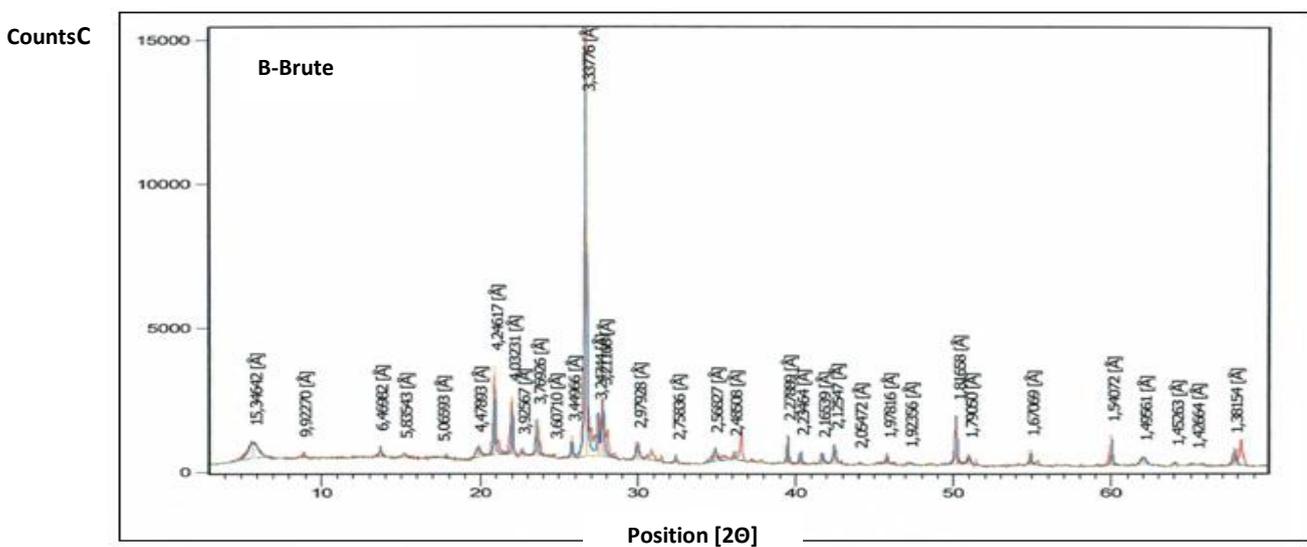


Figure V .1. Diffractogramme de la Bentonite brute.

V .1.2.2. Résultats d'analyse minéralogique et distances réticulaires de la Bentonite purifié et sodique :

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

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

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

Abaissement de la distance réticulaire de la bentonite brute après leur purification et sodification elle passe de 15.56Å à 12.71Å ; cette baisse est due au départ des cations échangeables (Ca^{+2} ;

Mg⁺² ; K⁺....) ; remplacés par des cations homoionique de sodium Na⁺ et une couche d'eau [100].

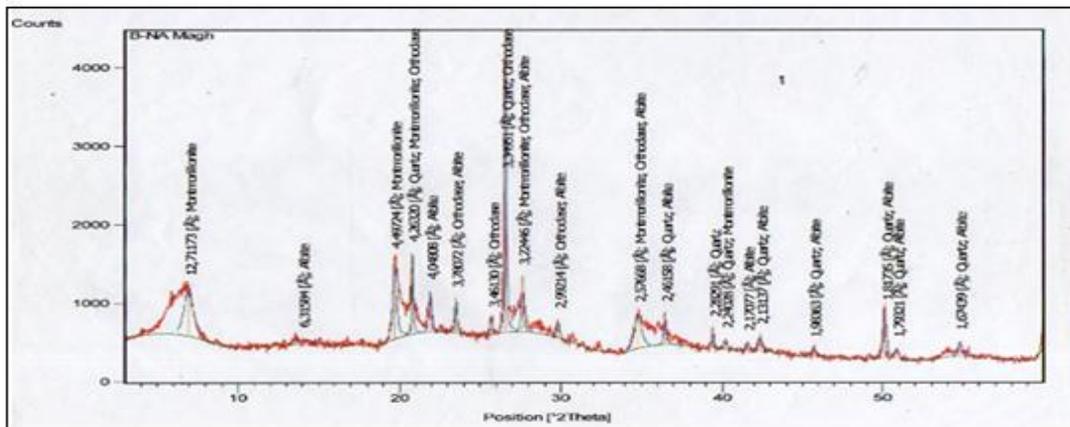


Figure V .2. Diffractogramme De La Bentonite Purifié Et Sodique.

V .1.3. Résultats de la spectroscopie infra rouge et transformée de fourier (IRTF).

V .1.3.1. Spectroscopie infra rouge et transformée de fourier (IRTF) de la bentonite

brute :

La figure V. 3. Montre le spectre Infra Rouge de la Bentonite Brute, qui montre que la bentonite absorbe les radiations IR selon la fréquence de vibration de liaisons de sa structure et de celles de ces éventuelles impuretés, celle-ci peut aller des groupements -OH (vers 2650 cm⁻¹) jusqu'aux unités tétraédriques SiO₄ et AlO₄ (vers 500 cm⁻¹).

L'analyse des ces spectres montre les principales bandes d'absorption des modes de vibration des différents groupements fonctionnels :

Une bande d'absorption centrée sur 3620 cm⁻¹ est due aux vibrations de valence des groupements OH liés aux cations octaédriques Al (Al-OH-Al) [33]. Et la bande à 3440cm⁻¹ est due aux vibrations de valence OH-Fe⁺³ qui élargie la bande d'adsorption.

La bande centrée à 1642 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de déformation H-O-H des molécules d'eaux. Les bandes d'adsorption allant de 1000 à 500 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations de valence et de déformation des ions octaédriques substitués aux groupes hydroxyles et la bande intense observée à 1030 cm⁻¹ qui correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O dans le plan [34].

Les bandes centrées à 915, 865, 792, 624, 520 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Al-OH-Al, Si-O-Al, Al-OH-Mg, Cristobalite, Si-O-Mg et Mg-OH.

La bande centrée à 915 cm^{-1} n'est pas attribuée uniquement aux vibrations de déformation des liaisons Al-OH-Al mais elle est attribuée aussi à la présence de kaolinite [34].

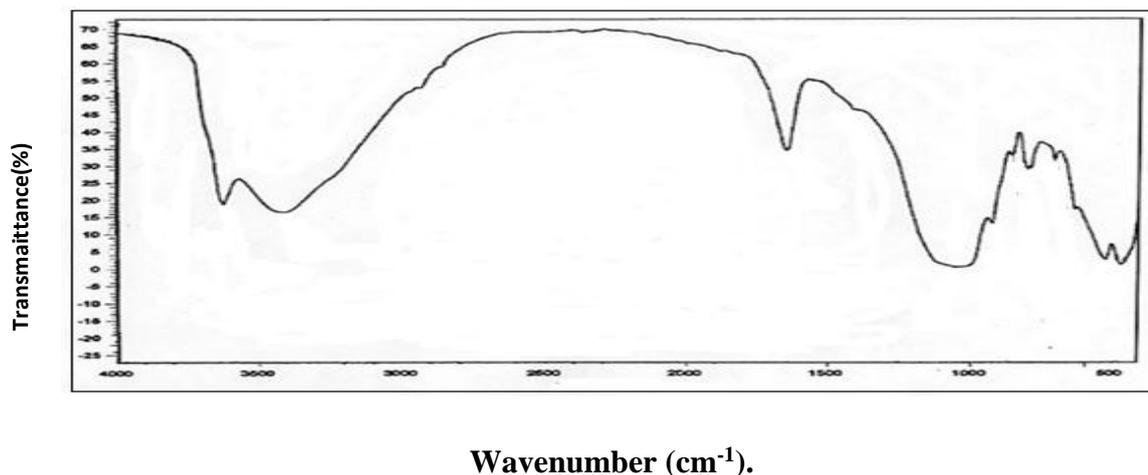


Figure V.3. Spectre (IRTF) De La Bentonite Brute

V .1.3.2 . Résultats de la spectroscopie infra rouge et transformée de fourier (IRTF)de la bentonite purifié et sodique :

La figure V.4 montre les spectres IRTF des montmorillonites, l'examen de ce dernier, montre deux bandes caractéristiques aux vibrations de valence des groupements OH de la couche octaédrique (3626 cm^{-1}) et aux vibrations de valence OH-Fe⁺³ (3445 cm^{-1}). La bande caractéristique aux vibrations de déformation H-O-H des molécules d'eaux (1637 cm^{-1}). La bande correspondant aux vibrations de valence de la liaison Si-O (située entre $1000-500 \text{ cm}^{-1}$ et centrée vers 1034 cm^{-1}).

Le spectre de la montmorillonite sodique illustre aussi des bandes caractéristiques aux vibrations de déformation liées aux substitutions dans la couche octaédrique (entre 920 cm^{-1} et 525 cm^{-1}).

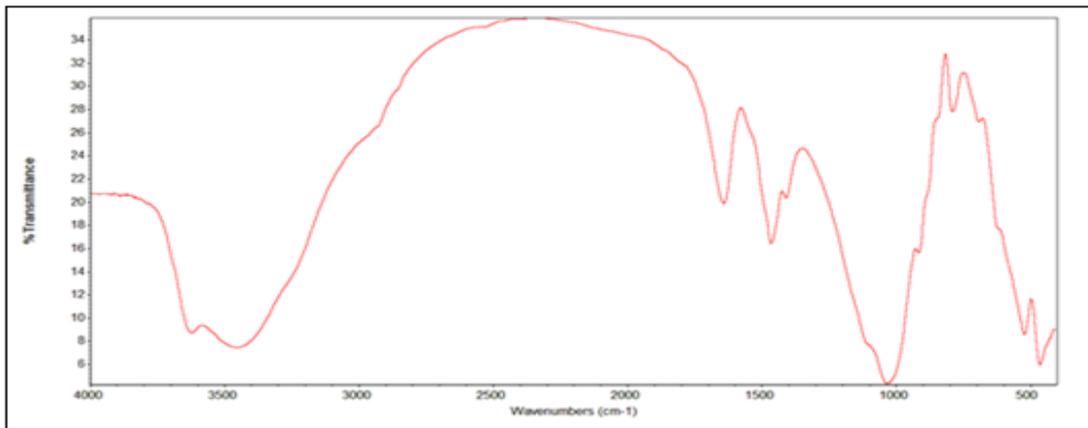


Figure V .4. Spectre Infra Rouge (IRTF) de la Bentonite purifié et sodique.

V .1.4. Résultats de la microscopie à balayage électronique (MEB) :

V .1.4.1. La Microscopie à balayage électronique (MEB) de la bentonite brute :

Les images obtenues par la microscopie à balayage électronique (MEB) de la bentonite brute à agrandissement sont données dans la figure V.5, nous remarquons que la taille des grains est différente et que leur diamètre est petit et différent (figure a) ; nous constatons aussi que les particules sont dispersées [figure (a), à différentes agrandissements (6000)], nous distinguons les feuilletés dans les particules respectivement (10 μ m).

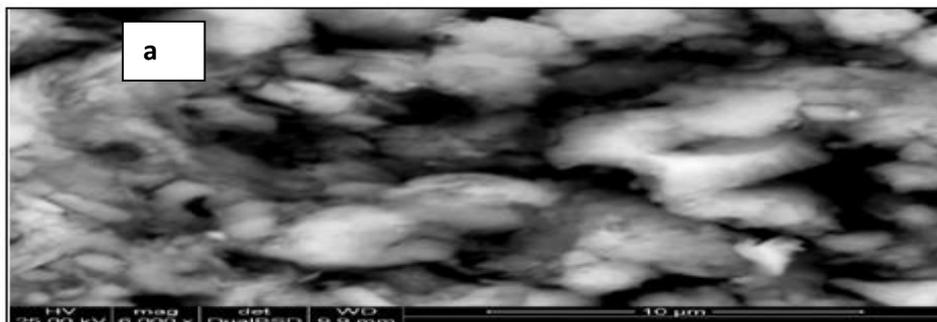


Figure V. 5. Micrographes De La Bentonite Brute

V .1. 4. 2. Résultats de la microscopie à balayage électronique (MEB) de la bentonite purifié et sodique :

La figure V.6, montre les images obtenues par la microscopie à balayage électronique (MEB) de la Bentonite purifié et sodique au même agrandissement.

La figure V.6. (b) montre l'existence d'une grande proportion des grains plus rapprochés et de tailles voisines, aussi l'arrangement des feuilletés est plus distingué dans la même figure (b) , le

diamètre est de l'ordre de 2µm donc il est plus faible comparé à la bentonite Brute cela est du aux cassures engendrées lors de la purification .

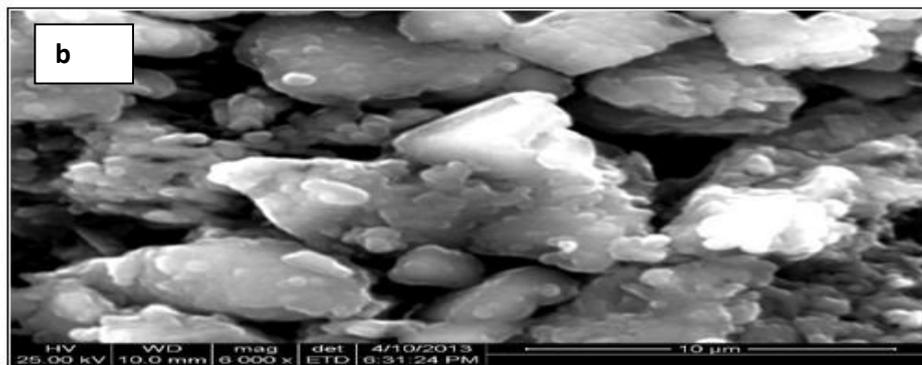


Figure V. 6. Micrographe De La Bentonite Purifié Et Sodique.

V. 1. 5. Résultats d'activation acide :

V.1.5.1. Résultats de l'Analyse chimique par Fluorescence (Fx) :

Les résultats d'analyse chimique de la bentonite sodique après son activation acide par acide Chlorhydrique (HCl) à 0.25 .10⁻² M sont regroupés dans le tableau V. 2.

TableauV.2 :Composition chimique des montmorillonites sodique Mont-Na et activé

H-Bt :

| Echantillons | Eléments à Analyser % | | | | | | | | | | | |
|--------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------------------|-------|--------------------------------------------------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CsO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | MnO ₂ | P ₂ O ₅ | PAF | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ |
| Na-Bt | 58.10 | 15.42 | 1.92 | 3.97 | 0.69 | 2.82 | 1.95 | 0.01 | 0.16 | 0.02 | 14.91 | 3.77 |
| H-Bt | 63.10 | 11.85 | 2.49 | 0.37 | 1.34 | 1.72 | 1.18 | 0.23 | - | - | 5 | 53 2 |

L'examen des résultats d'activation montre que:

- ✚ L'Augmentation du contenu (taux) de la couche tétraédrique de silicium après son activation avec l'acide chlorhydrique passe de 52.23% à 61.80 % due à la remobilisation des cations octaédriques d'alumine et la dissolution des autres métaux concernant l'oxyde ferrique, le calcium et le titane, ces derniers sont décalé dans la solution , ces résultats sont en accord avec Verrarizzo et autres (2002), Carrado et al (2009) et Amari et al (2010)[101-103].

- ✚ La diminution du contenu d'alumine Al_2O_3 , elle passe de 13.83 à 11.85 presque de 30%, le contenu de Fe_2O_3 près de 20% ; MgO presque de 15%, ce qui démontrent leurs dissolutions partielles, et dans la plupart des cas presque complète, ces résultats sont en accord avec M. Onal et al 2006.
- ✚ La variation dans la concentration des cations échangeables concernant le potassium, magnésium et le sodium Na^+ dû à leurs remplacements par H^+ issu de solution d'acide chlorhydrique HCl selon la réaction chimique suivante :



V.1.5.3. Résultats de l'analyse minéralogique et des distances réticulaires de la bentonite purifiée, sodique et activée :

L'examen du diffractogramme de la Bentonite purifiée et sodique activée par l'acide chlorhydrique (HCl) à $0.25 \cdot 10^{-2} M$ représenté dans la Figure V.7. Montre :

L'augmentation de la distance réticulaire de la bentonite sodique activée avec l'acide chlorhydrique à $0.25 \cdot 10^{-2} M$ elle passe de 12.41 \AA à 14.90 \AA du à la dissolution progressive de la couche octaédrique et les autres métaux concernant le Fer, le Magnésium et le Titane d'où l'augmentation de la couche tétraédrique ce qu'il résulte la diminution des intensités de réflexions de l'angle 2θ . Disparition des pic à 2θ (6.31 \AA , 3.46 \AA , 2.99 \AA , 1.98 \AA) à cause de la décomposition partielle de l'espace interfeuillaire d'une part et que la montmorillonite sodique est mieux cristallisée que la montmorillonite activée d'autre part .

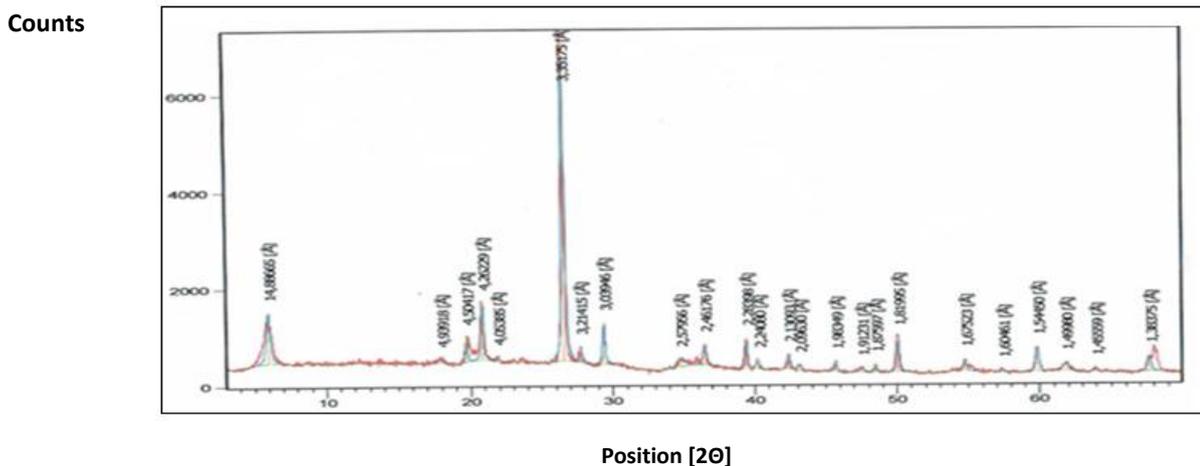


Figure V. 7. Diffractogramme de la Bentonite purifié et sodique et activé.

V.1.5.3. 1. Résultats de la FTIR de la montmorillonite activée :

La Figure V.8 montre les spectres IRTF de la montmorillonite activée à 0.25.10⁻²M, l'examen de ce spectre montre :

Le nombre de bandes caractérisant les vibrations de valence des groupements OH est le même dans les deux bentonites sodique et activée avec une très petite déviation des positions des bandes (1634 Cm⁻¹), cependant on voit une réduction des intensités des bandes après le traitement acide, ceci est dû à l'enlèvement des cations de la couche octaédrique qui cause la perte de l'eau et les groupes hydroxyles OH (1634 Cm⁻¹) reliés avec eux.

La bande caractérisant la vibration de valence de la liaison Si-O reste dans la même position mais elle est devenue moins intense.

L'atténuation des pics caractérisant les vibrations Al₂OH, Al-Fe-OH et Al-Mg-OH, ce qui montre la diminution de la quantité des cations Fe⁺² et Mg⁺², ces résultats sont en accord avec la littérature[34]. Comme dans le spectre de la bentonite, il ya deux bandes caractéristiques aux vibrations de valence des groupements OH de la couche octaédrique (3623,15cm⁻¹) et aux vibrations de valence OH-Fe⁺³ (3445 cm⁻¹).

La bande caractéristique aux vibrations de déformation H-O-H des molécules d'eaux (1641cm⁻¹).

La bande correspondant aux vibrations de valence de la liaison Si-O (située entre 1000-500 cm⁻¹ et centrée vers 1034 cm⁻¹).

Le spectre de la montmorillonite sodique, purifiée et activée illustre aussi des bandes caractéristiques aux vibrations de déformation liées aux substitutions dans la couche octaédrique (entre 920 cm⁻¹ et 525 cm⁻¹) notamment les bandes localisées à (520cm⁻¹,467cm⁻¹) sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al et Si-O-Mg. Aussi la bande localisée à 792.05 cm⁻¹ correspond à la vibration de déformation des liaisons Al-OH de l'argile traitée avec l'acide chlorhydrique à 0.25.10⁻²M.

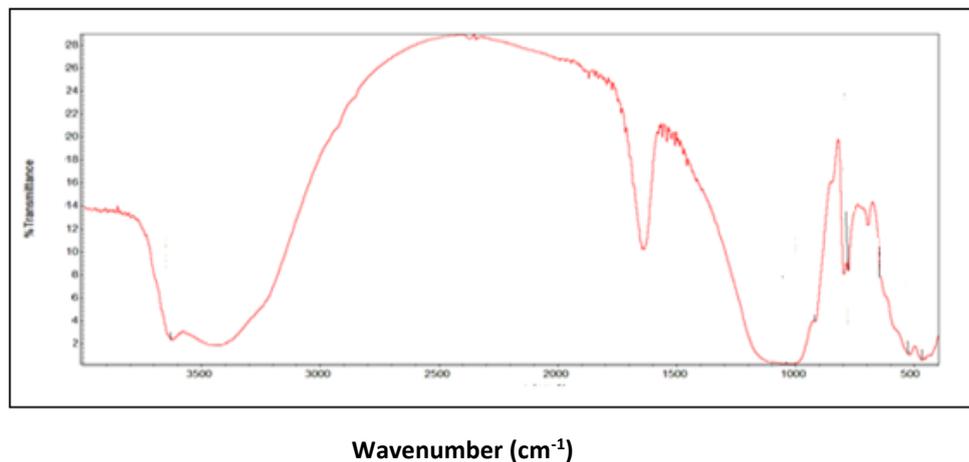


Figure V.8. Spectroscopie Infra Rouge et Transformée de Fourier (IRTF) De La Bentonite purifié sodique et Activée.

V.1.5. 3. 2. Résultats de la microscopie à balayage électronique (MEB) de la bentonite purifiée, sodique et activée :

La figure V.9. Montre la morphologie de la bentonite activée qui présente des agrégats arrangés et gonflés à cause de l'augmentation de leurs diamètres, elle passe de 450nm dans la bentonite purifiée et sodique à 780nm dans la bentonite activée, ce qui résulte aussi de l'approchement des feuillets et de leurs arrangements réguliers et compacts [104].

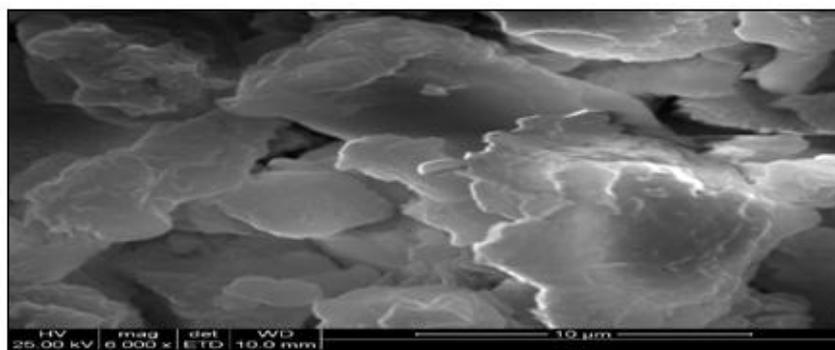


Figure V.9. Micrographes De La Bentonite Purifiée, Sodique, Et Activée à $0,25 \cdot 10^{-2}$ M.

V.1.6. Résultats de l'analyse des bentonites Mon-Na, Mon-Na-C8, Mon-Na-C19:

V.1.6. 1. Analyse diffractométrique (DRX) des bentonites Mon-Na, Mon-Na-C8,

Mon-Na-C19 : Nous avons représenté sur la Figure V.10(A, B, C) les diffractogrammes de DRX des échantillons sodiques étudiés avant et après le traitement organophile par les alkyls amines (DDMAC, et HCTMABr).

L'analyse des diffractogrammes des bentonites sodiques (Mont-Na), sodiques greffées par les deux tensioactifs (DDMACl, HDCTMABr) sont représentés dans la figure V.10

(A. B.et C) et montre :

Le diffractogramme de la montmorillonite sodique, montre que la *Mnt-Na* présente un pic à $2\theta=7,033^\circ$ correspondant à une distance interfoliaire $d_{001}=12,402 \text{ \AA}$.

Le diffractogramme montre que la *Mnt-Na* après son intercalation par les deux alkylamines Dialyl Dimethyl Ammonium Chloride ($C_8H_{16}NCl$), et Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide ($C_{19}H_{42}NBr$) respectivement, a également subi des transformations dans sa structure. Il montre une disparition des pic principaux d_{001} de tous les échantillons étudiés suivit par l'augmentation de la distance réticulaire dans les deux montmorillonites sodiques greffés par les deux alkyl amines elle passe dans la première de 12.41°A à 13.98°A dans la montmorillonite sodique greffée par DDAMCl ,et à 18.48°A dans la montmorillonite sodique greffée par HCTABr respectivement, ceci illustre que les tensioactifs utilisés sont insérés dans l'espace interfoliaire de la bentonite sodique par échange cationique.

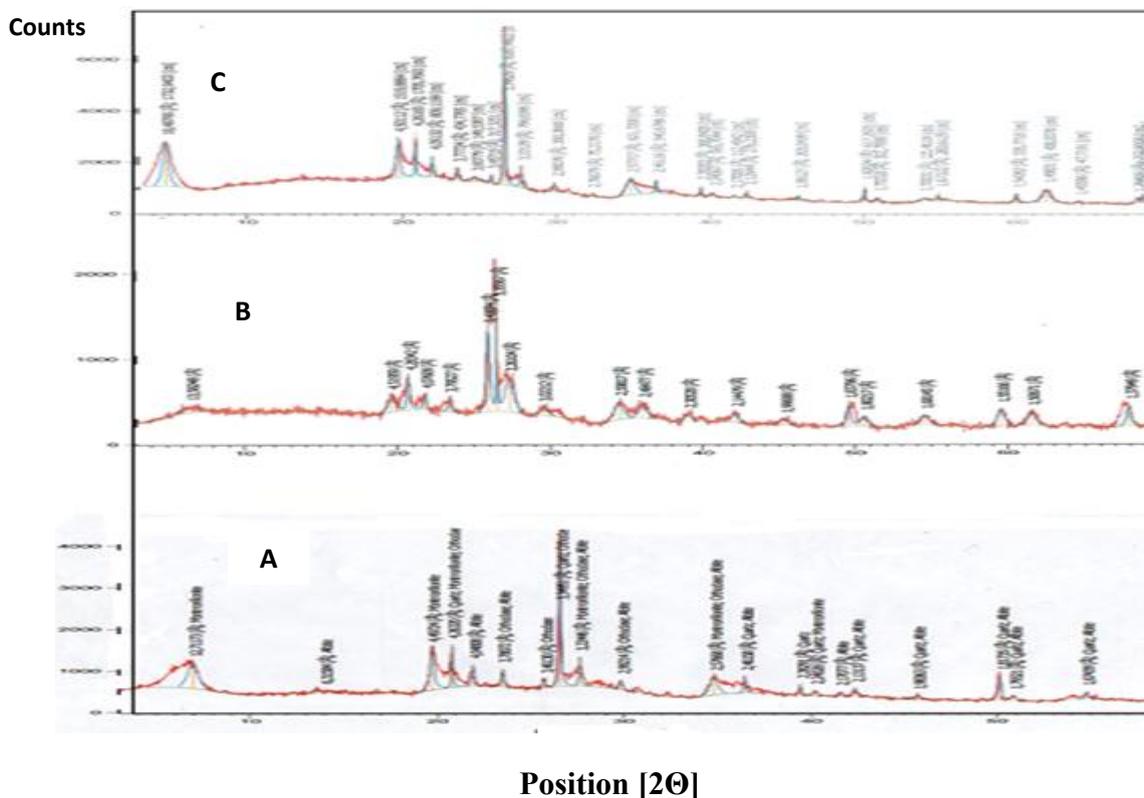


Figure V.10. Diffractogrammes DRX Des Montmorillonites :Mont-Na, Mont-Na-C₈, Mont-Na- C₁₉.

V.1.6.2. Résultats de l'analyse diffractométrique (DRX) des bentonites Mon-H,**Mon-H-C₈, Mon-H-C₁₉ :**

Nous avons représenté sur la figure V.11, les diffractogrammes de RX des échantillons de la montmorillonite sodique étudiés avant et après l'activation et le traitement organophile avec les deux tensioactifs ou bien les alkylamines (DDMACI, HCTAMBr).

Après l'activation de la bentonite sodique avec l'HCl, il y a une augmentation de la distance réticulaire d_{001} de la Mnt-Na. Après son activation avec l'acide, elle subit une augmentation de la distance réticulaire ; elle passe de 12.41°A à 13.98°A par échange cationique entre les cations de sodium substitués avec les cations d'Hydronium ce qui augmente l'hydrophilie et la porosité d'argile avec la remobilisation de la couche octaédrique et la formation de la Mnt-Na-act d'une part [figure V.11(a)], ce qui indique que la montmorillonite sodique est mieux cristallisée que la montmorillonite activée.

Le diffractogramme montre que la Mont-Na-H après son intercalation avec les deux tensioactifs respectivement est interprété comme suit :

Dans le cas de pontage de la bentonite Mont-H avec le premier tensioactif DDMACI l'augmentation de la distance réticulaire elle passe de 13.98°A à 14.55°A d'une part (figure V.12.b) et à 15.06°A dans le cas de l'argile greffée par le deuxième tensioactif HDCTAMBr avec la disparition de leur pic principale (figure V.1.c), ce qui indique que l'activation avec l'acide Chlorhydrique (HCl) augmente leur hydrophilie ce qui facilite la réticulation de deux tensioactifs dans l'espace interfeuillaire de la bentonite sodique activée toujours par échange cationique, avec la formation des argiles organophiles Mnt-H-C₈ et la Mnt-H-C₁₉ respectivement.

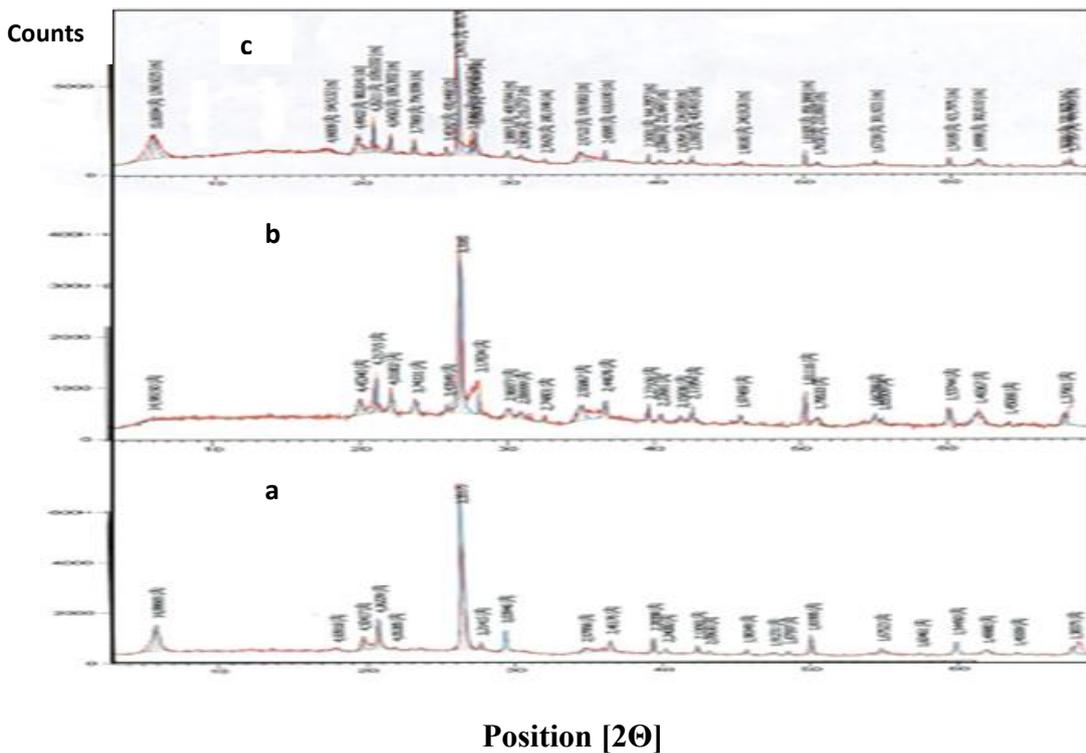


Figure V.11. Diffractogrammes DRX Des Montmorillonites : Mont-H, Mont-H-C₈ et Mont-H-C₁₉.

V.1.7. Résultats Des Analyses des Bentonites Sodiques, Sodiques Greffées par (DDMACI, HDCTMABr) et des Bentonites Activées, Activées Greffées par (DDMACI, HDCTMABr par la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) :

V.1.7.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF) des bentonites sodiques, sodiques greffés par (DDMACI, HCTMABr) :

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

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

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

- ✓ Comme dans le spectre de la bentonite, il ya deux bandes caractéristiques aux vibrations de valence des groupements OH de la couche octaédrique (3626 cm^{-1}) et aux vibrations de valence OH-Fe⁺³ (3445 cm^{-1}).
- ✓ La bande caractéristique aux vibrations de déformation H-O-H des molécules d'eaux (1637 cm^{-1}).

- ✓ La bande correspondant aux vibrations de valence de la liaison Si-O (située entre 1000-500 cm^{-1} et centrée vers 1034 cm^{-1}).
- ✓ le spectre de la montmorillonite sodique illustre aussi des bandes caractéristiques aux vibrations de déformation liées aux substitutions dans la couche octaédrique (entre 920 et 525 cm^{-1}). Les autres bandes d'absorption sont représentées dans le tableau V.3.
- ✚ Les spectres IR des deux montmorillonites sodiques traitées respectivement par les deux tensioactifs sont représentés dans la figure (V.12.b.c), l'examen de ces spectres montre :
- ✚ Intercalation des deux tensioactifs respectivement dans l'argile sodique avec l'apparition de nouvelles bandes d'absorption de vibration de valence symétrique (allant de 2852 à 2850 cm^{-1}) et antisymétrique (allant de 2925 cm^{-1} à 2923 cm^{-1}) de CH_2 , ce qui indique la formation des argiles organophiles (Mnt-Na-C₈, Mnt-Na-C₁₉).

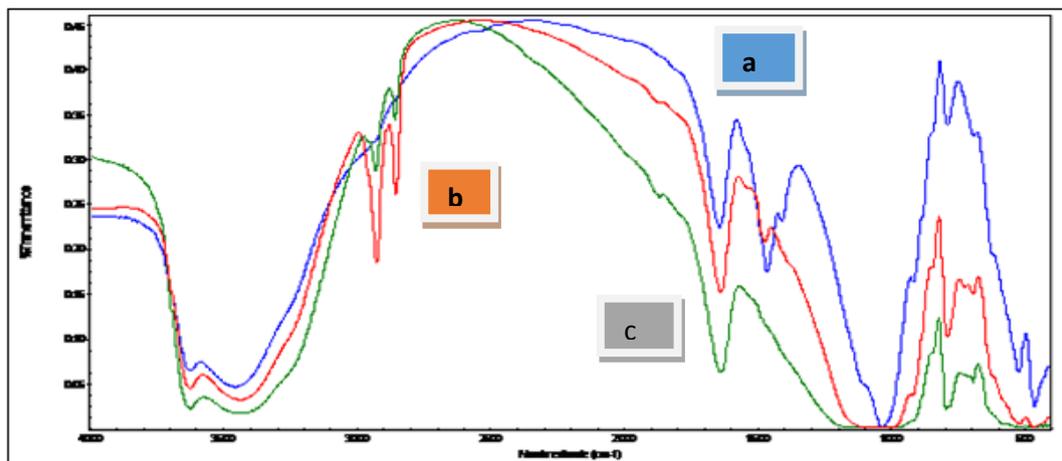


Figure V.12. Spectre Infra Rouge des Bentonites Sodique (a), Organophiles (b,c) (DDMA-Bt, HCTMA-Bt).

V.1.7. 2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) des Bentonites Activées, Activé Greffés par (DDMACl, HCTMABr) :

L'analyse spectroscopique IR a été effectuée sur un ensemble d'échantillons qui sont schématisés dans la figure V.13:

La Bentonite Activée par l'acide Chlorhydrique (HCl) à $0.25 \cdot 10^{-2} \text{M}$ montre :

Les différentes bandes citées précédemment dans le spectre de la montmorillonite sodique ont soit diminué d'intensité ou ont complètement disparu sur le spectre de la montmorillonite

sodique activée. Ceci est dû à la dissolution des cations de substitutions octaédriques (Fe, Mg, et Al) provoquée par l'attaque acide qui entraîne une perte d'eau et les groupements hydroxyles qui leurs sont liés.

L'Analyse Spectroscopique IR de la bentonite sodique activée greffée par les deux tensioactifs Dialyl Diméthyle Ammonium Chloride (B-act-C₈), et le tensioactif Cetyl Dodycyl Cetyl Tri Methyl Ammonium Bromide (B-act-C₁₉) montre l'apparition des nouveaux pics qui indiquent l'insertion des alkylamines dans les galeries interfoliaires de nos argiles.

Ces pics sont attribués aux vibrations de valence et de déformation des différents groupements de l'alkylamine. Ces modes de vibration sont les vibrations de valence de CH₂ comprises entre 3000-2800 cm⁻¹, de cisaillement compris entre 1480-1450 cm⁻¹ et de balancement compris entre 740-710 cm⁻¹.

Nos spectres montrent des bandes allant de 2928 à 2924 cm⁻¹ et de 2852 à 2851 cm⁻¹ qui sont attribués aux vibrations de valence antisymétriques et symétriques du groupe CH₂ et les groupements CH₃ - N . La bande centrée à 1478 cm⁻¹, 1475 cm⁻¹ est relative à la vibration de déformation du même groupement -CH₂, et l'apparition des groupements d'élongation (valence) du groupement d'ammonium (NH₄⁺), ceci indique que le groupement organique est présent avec la bentonite [96]. Le traitement conduit aussi à la disparition des bandes de fréquences associées à Si-O-Al et Al-Al-OH sur les spectres des adsorbants activés [19].

A titre d'exemple, les bandes intenses observées dans le spectre de la bentonite *B-Na* à 3440 et 1030 cm⁻¹ dans le spectre du *B-act* (3440 à 3434 cm⁻¹ et 1030 à 1038 cm⁻¹).

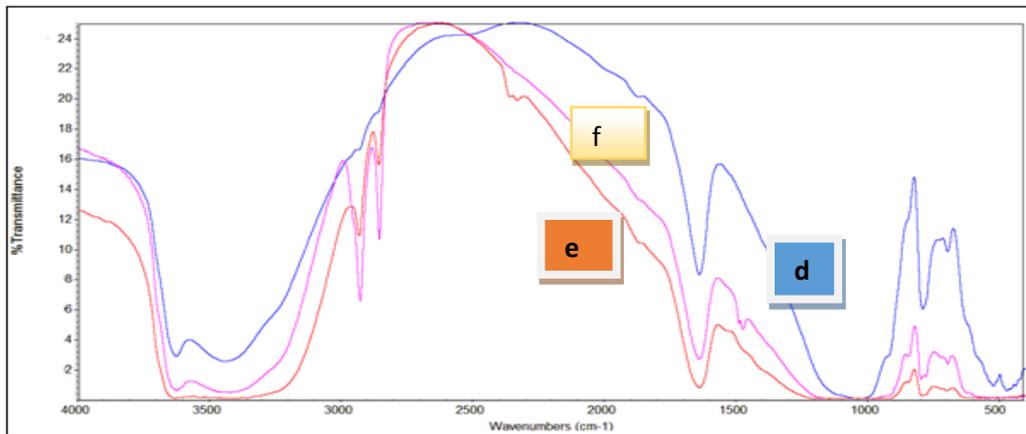


Figure V.13. Spectre Infra Rouge des Bentonites Activé (d), Activées organophiles (e, f) (DDMA-Bt, HCTMA-Bt).

Les autres bandes d'absorptions des vibrations d'élongation (valences) et de déformation de nos échantillons sont représentées dans le Tableau suivant :

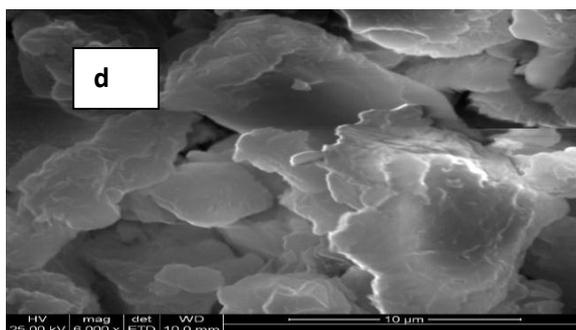
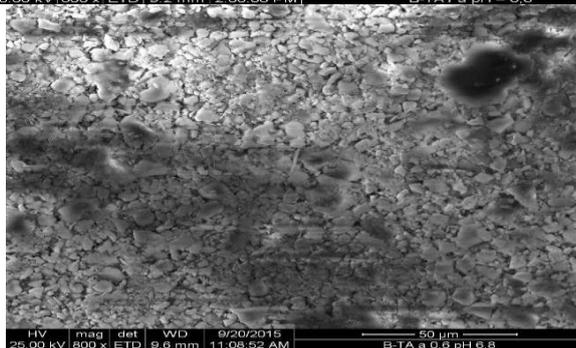
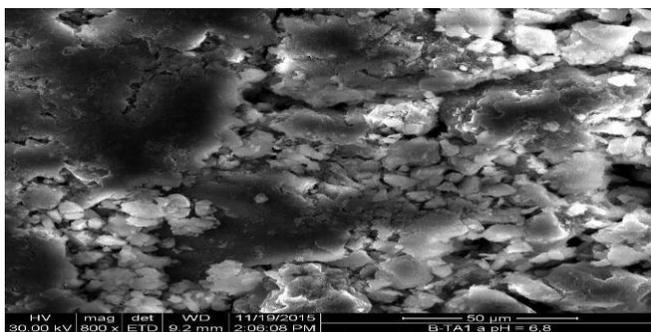
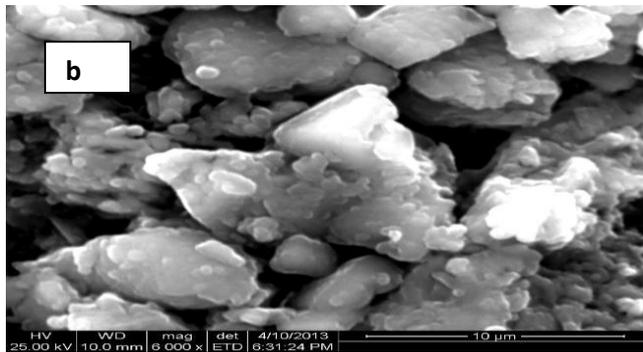
Tableau V. 3 : Attribution des modes de vibration de valences et de d'élongation des bentonites: B-Na, B-Na-C₈, B-Na-C₁₉, B-H, B-H-C₈, B-Ac-C₁₉:

| Nombres d'ondes (Cm ⁻¹) | | | | | | |
|-------------------------------------|---------|---------------------|----------------------|------|---------------------|----------------------|
| Groupements Propables | B-Na | B-Na-C ₈ | B-Na-C ₁₉ | B-Ac | B-Ac-C ₈ | B-Ac-C ₁₉ |
| Al-OH-Al | 3623 | 3624 | 3627 | 3619 | 3620 | 3620 |
| Fe ³⁺ -OH | 3454 | 3436 | 3448 | 3434 | 3440 | 3440 |
| CH ₂ | — | 2927 | 2921 | - | - | 2921 |
| CH ₂ | — | 2852 | 2851 | - | - | 2858 |
| H-OH | 1642 | 1620 | 1638 | 1634 | 1633 | 1642 |
| CH ₂ | — | 1482 | 1475 | - | 1478 | 1484 |
| Si-O | 1120 | 1118 | 1110 | - | 1071 | 1075 |
| Si-O | 1034 | 1029 | 1034 | 1038 | 1040 | 1034 |
| Al-OH-Al | 915 | 913 | 920 | 913 | 917 | 925 |
| Si-O-Al/ Al-O-Mg cris talobaire | 858/522 | 847 | 843 | - | - | - |
| Si-O-Mg/ Mg-OH | 792 | 788 | 792 | 792 | 747 | 804 |
| Si-O-Al (IV) | 466 | 618 | 522/464 | 526 | 632 | 632 |
| | 525 | 514 | 520 | 523 | 526 | 513 |

V.1.8. La microscopie à balayage électronique (MEB) des bentonites purifiées, sodiques, organophiles, bentonites activées et activées organophiles :

Les Micrographes montrés dans la figure V.14. (a, b, c, d, e, f) des différentes argiles ont montré qu'il ya une différence dans la morphologie des argiles organophiles (sodique organophile, activé organophile) par rapport à la morphologie de la montmorillonite sodique qui présente des agrégats disperses, et par rapport aussi à la morphologie de la montmorillonite sodique activée qui présente des agrégats gonflés et poreux. Par contre L'aspect des autres argiles

organophiles parait plus compacte ceci est due probablement a lamodification (activation et insertion) ensuite a l'intercalation de l'alkyl amine [104].



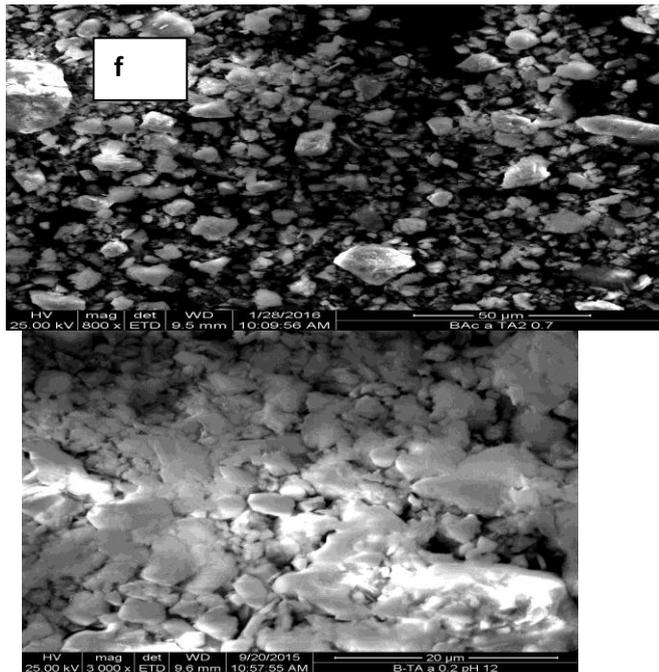


Figure V.14. Micrographes Des Bentonites [(a) Purifiées Et Sodique ,(b),(c) Sodiques Organophiles (C₈, C₁₉),(d) Activées ,(e),(f) Activées Organophiles (C₈,C₁₉)].

V.1.9. Résultats de la mesure de la surface spécifique (Méthode BET) :

Les résultats de l'analyse texturale (BET) des adsorbants étudiés avant et après l'activation et l'organophilisation montrent que les surfaces spécifiques de ces adsorbants sont très dépendantes au mode de traitement utilisé :

La surface spécifique de la bentonite est proche de 69,80 m²/g, après leur purification et la sodification, elle passe à 74.71, à cause de l'élimination des impuretés et facilite la mobilité des ions de sodium dans l'espace interfoliaire due au blocage de diffusion d'azote à l'intérieur. Aussi l'activation de la bentonite sodique par l'acide Chlorhydrique à 0.25.10⁻²M augmente, elle devient 134.27m²/g. Ceci est dû à la dissolution partielle des atomes de substitution octaédriques, leur largage dans la solution d'acide laisse un vide dans la structure. Nous observons que la surface spécifique de la bentonite activée organophile avec le surfactant HCTMBr(B-act-C₁₉) diminue de 134.27m²/g à 84.92m²/g. Ceci est une indication relative à l'insertion du surfactant dans la porosité de la bentonite(à cause d'élimination des impuretés et la partie amorphe d'argile doués au traitement acide) qui bloque l'accessibilité à l'azote.

L'étude texturale des montmorillonites sodiques organophiles (cas de la Mont-Na-C19: 90.49 m²/g) montrent des surfaces BET grandes par rapport à la montmorillonite sodique (74.7m²/g).Cet agrandissement est dû essentiellement à l'intercalation des tensioactifs dans les

espaces interfoliaires des montmorillonites et conduit à la formation des micropores, les rendant ainsi accessibles aux molécules d'azote N₂, ce qui donne une valeur moyennement grande de la surface spécifique.

Par contre pour les matériaux argileux intercalés par le tensioactif Diallyl Dimethyl ammonium Chloride (DDMACl), nous remarquons que les surfaces ont augmenté. Ainsi la surface spécifique de la bentonite après activation et l'organophilisation passe de 74,7 à 134,27 m²/g (B-act) et 91,41 m²/g (B-act-DDMAC).

Le même phénomène est observé pour la montmorillonite sodique (Mont-Na) et la montmorillonite sodique intercalé par le DDMACl (Mnt-Na- DDMAC) où les surfaces sont respectivement de 74,7 à 99.19 m²/g, il semble que le cation organique Diallyl Dimethyl ammonium Chloride (DDMACl) favorise la création de pores [38].

Le Tableau V. 4. Regroupe toutes les surfaces spécifiques (en m²/g) des adsorbants étudiés avant et après l'activation et le traitement organophile.

Tableau V.4 : Surfaces spécifiques (en m²/g) des adsorbants étudiés avant et après L'activation et le traitement organophile :

| <i>Echantillons</i> | <i>B</i> | <i>B-Na</i> | <i>B-H</i> | <i>B-Na-C₈</i> | <i>B- Na-C₁₉</i> | <i>B-H-C₈</i> | <i>B-H-C₁₉</i> |
|-----------------------------------------|----------|-------------|------------|---------------------------|-----------------------------|--------------------------|---------------------------|
| <i>S_{BET}(m²/g)</i> | 69.80 | 74.7 | 134.27 | 99.19 | 90.49 | 91.41 | 84.92 |

V.1.10. Résultats de la détermination des points isoélectriques des adsorbants

(B-Na, B-H , B-Na-C₈, B- Na-C₁₉, B-H-C₈ ,B-H-CH) :

Les résultats des Points Isoélectriques Des Adsorbants (B-Na, B-H , B-Na-C₈, B- Na-C₁₉, B-H-C₈ , B-H-C₁₉) obtenus sont représentés sur les Figures : V.15 et V.16.

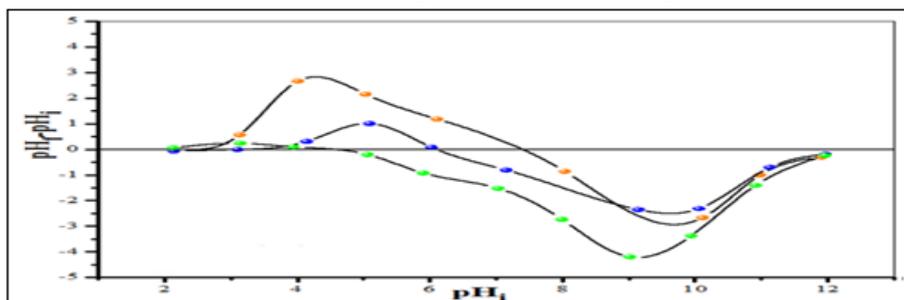


Figure V.15. Graphe montrant les points isoélectriques des montmorillonites [Na-B_t (A), Na-B_t-NC₁₉H₄₂(B), Na-B_t-N-C₈H₁₆(C)].

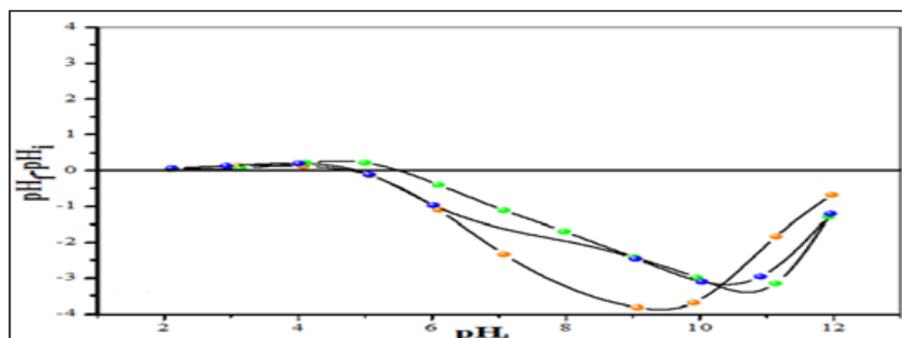


Figure V .16. Graphe montrant les points isoélectriques des montmorillonites activées (H-B_t, H-B_t-NC₁₉H₄₂, H-B_t-N-C₈H₁₆).

- ✚ Si le $pH_f > pHi$ (le milieu est acide) : les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ , donc la surface acquiert une charge positive.
- ✚ Si le $pH_f = pHi$: les proportions en $X-OH_2^+$ et $X-O^-$ sont équivalentes. C'est le point de zéro de charge (PZC), donc la surface est électriquement neutre.
- ✚ Si le $pH_f < pHi$ (le milieu est basique) : les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution, donc la surface a une charge négative [31].
- ✚ Tous les points isoélectriques (**PZC**) des différents matériaux argileux (**des adsorbants**) utilisés dans ce travail sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Tableau V.5 : Les points isoélectriques (**PZC**) des différents matériaux argileux (**des adsorbants**) utilisés.

| Les points Isoélectriques (PZC) | | | | | |
|---------------------------------|------------------------------|-----------------------------|----------------|--------------------|----------------------|
| <i>Mnt-Na</i> | <i>Mnt-Na-C₁₉</i> | <i>Mnt-Na-C₈</i> | <i>Mnt-act</i> | <i>Mnt-act-C19</i> | <i>Mnt-Na-act-C8</i> |
| 7,4 | 6,1 | 4,5 | 5,5 | 4,5 | 4,5 |

V. 2. Etude de l'adsorption du déshydrogénates phosphate de potassium KH_2PO_4 sous forme des anions ($\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$) sur les différents adsorbants argileux (B-Na, B-H, B-Na-C₈, B-Na-C₁₉, B-H-C₈, B-H-C₁₉) :

Le dosage du hydrogénâtes phosphate de potassium (KH_2PO_4) est réalisé par la méthode spectrophotométrique UV-Visible, a fin de suivre l'évolution de la densité optique de(KH_2PO_4), il faut déterminer la longueur d'onde maximale [$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$]dece dernier et l'établissement d'une courbe d'étalonnage s'avère nécessaire.

V.2.1. Détermination de [$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$] :

D'après les résultats d'évolution de la densité optique (absorbance) de KH_2PO_4 en fonction des différentes longueurs d'ondes qui sont représentées dans le tableau V.-6 en ANNEX A, nous déduisons que le filtre adéquat, pour lequel la densité optique a une valeur maximale, correspond a une longueur d'onde maximale ($\lambda_{\text{max}}(\text{nm})= 760 \text{ nm}$).

V. 2.2. La courbe d'etalonnage du sel hydrogénate de Potasium (KH_2PO_4)

Les absorbances des différentes solutions étalons que nous avons préparé à des concentrations connues de (KH_2PO_4) à $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})= 760 \text{ nm}$, sont données dans le Tableau V-7 en Annexe

A. La courbe d'étalonnage correspondante est représentée dans la figure suivante :

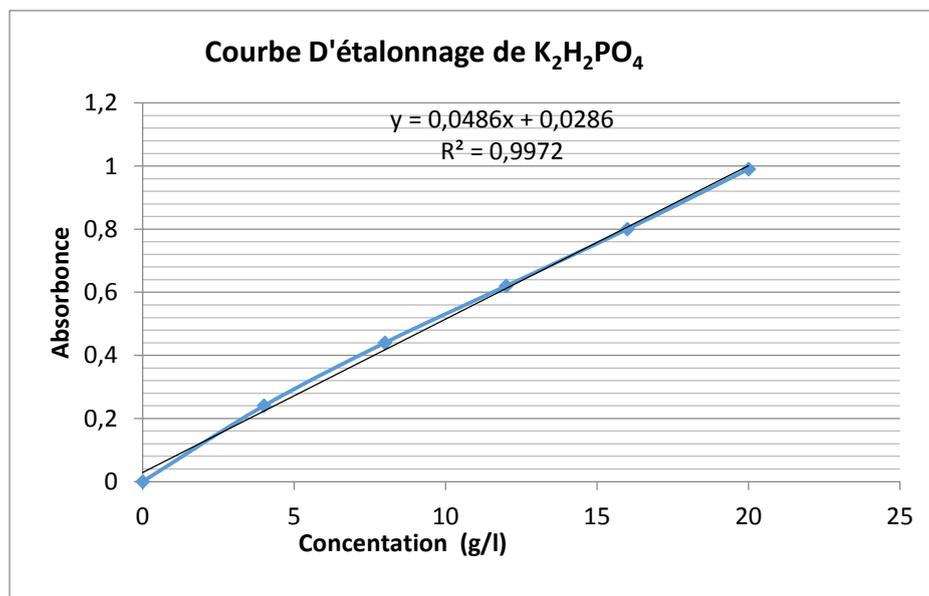


Figure V .17. Courbe d'étalonnage deHydrogénâtesde Phosphate de Potassium (KH_2PO_4).

V. 2.2. Etude paramétriquede l’adsorption du KH_2PO_4 sous forme des anions ($\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$) Sur les différents adsorbants Argileux (B-Na, B-H, B-Na-C₈, B- Na-C₁₉,

B-H-C₈,B-H-C₁₉) :

Le but de cette étude est d’observer les effets des différents paramètres tels que la concentration initiale du KH_2PO_4 , le pH de la solution, le temps de contact, la température sur les quantités adsorbées et sur le taux de fixation de ce dernier sur les différents adsorbants (bentonites).

V.2.2.1. Influence de la concentration initiale de l’Hydrogénâtes Phosphatede Potassium (KH_2PO_4) Sur B-Na, B-H, B-Na-C₈, B- Na-C₁₉, B-H-C₈, B-H-C₁₉ :

L’étude de l’effet de la concentration de l’hydrogénâtes phosphate de potassium (KH_2PO_4) sur l’adsorption a été réalisée en maintenant constants les paramètres suivants : la masse des argiles, le pH de la solution, le temps de contact et une température ambiante (25C°, 298.15 K°).Les résultats obtenus sont représentés dans les Tableaux en ANNEX A et sur les figures (V.18, V.19) suivantes :

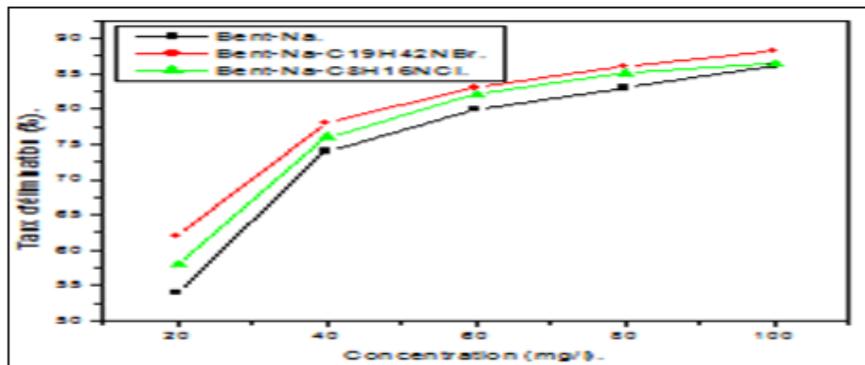


Figure V .18. Influence de la concentration initiale de (KH_2PO_4) sur l’Adsorption par les adsorbants sodiques et sodiques Organophiles (B-Na, Na-B-C₁₉, B-Na-C₈),à (V=25 ml, m=10 mg, T = 25C°, pH = 6.7).

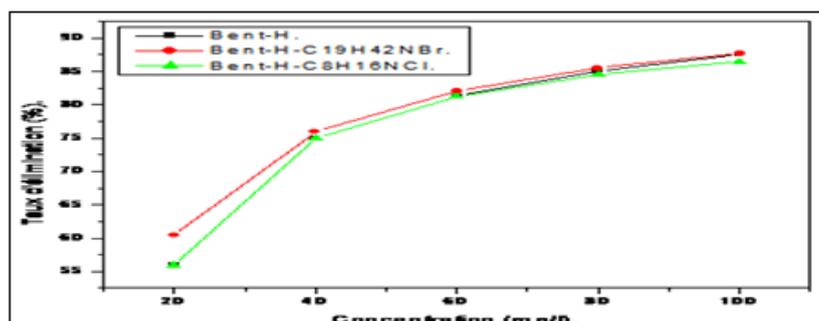


Figure V .19. Influence de la concentration initiale de (KH₂PO₄) sur l'Adsorption par les adsorbants activés et activés Organophiles (B-H, B-H-C₁₉, B- H-C₈),A

(V=25 ml, m=10 mg, T = 25C°, pH = 6.7).

D'après les figures(V .18, V .19), pour tous les différents adsorbants, nous remarquons que le rendement de l'adsorption augmente avec l'accroissement de la concentration du KH₂PO₄

On constate, pour les bentonites sodiques, sodique Na-B_t et organophiles pontées par les deux tensioactifs Na-B_t-NC₁₉H₄₂, Na-B_t-N-C₈H₁₆ que le taux d'élimination de ce dernier est plus important quelle que soit la concentration de la solution (KH₂PO₄) par rapport aux adsorbants activés et activés organophiles à cause des sites actifs de leurs surfaces par le mécanisme physique, ou par l'application des forces d'attraction de vander Waals et l'initiation d'hydrolyse d'oxyde l'alumine de la couche octaédrique à partir de Al(OH)₃ qui tends vers Al⁺³, ce qui favorise l'attraction des anions (PO₄⁻¹) et la formation de ligand : Bent-AlPO₄ d'une part, et par échange ionique et leurs intercalations sur les feuillets des bentonites organophiles et leurs pontages par les cations d'ammonium quaternaires (N⁺⁴H₄) des deux tensioactifs utilisés d'autre part, ces résultats sont en accord avec les littérature [93-94].

V.2.2.2. Influence du pH de la solution de l'Hydrogénatesphosphate de Potassium (KH₂PO₄) sur B-Na, B-H, B-Na-C₈, B- Na-C₁₉, B-H-C₈, B-H-C₁₉ :

Le pH joue un rôle primordial dans l'étude des phénomènes d'adsorption des phosphates sur des substrats minéraux, Le potentiel de charges de surface des adsorbants, le comportement de l'adsorbat (degré d'ionisation des hydrogénates de potassium (KH₂PO₄) et le mécanisme d'interaction entre hydrogénates de potassium (KH₂PO₄) et les différents adsorbants utilisés changent selon le pH de la solution. [94].

L'étude de l'influence de ce paramètre sur l'adsorption du KH₂PO₄ est effectuée en maintenant constants : la concentration initiale du KH₂PO₄, la masse de l'adsorbant, la température et le temps de contact. Les résultats obtenus sont regroupés dans les Tableaux en ANNEX C, et sur les figures (V.20, V.21) respectivement.

Pour mieux comprendre les études d'adsorption des différents types d'argile, il est nécessaire de déterminer le meilleur pH qui favorise l'adsorption du KH₂PO₄ et d'essayer d'expliquer le comportement de KH₂PO₄ sous ses trois formes (H₂PO₄⁻¹, HPO₄⁻², PO₄⁻³) dans les différents milieux (acide, neutre et basique). Les résultats d'adsorption du dihydrogénate de phosphate de

potassium sous forme ($\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$) sont représentés dans les figures (V.20,V.21) respectivement sur les adsorbants successivement (B-Na,B-Na-C₁₉, B-Na-C₈,B-H,B-H-C₁₉, B-H-C₈), ils montrent que pour tous les adsorbants utilisés, il y a une variation dans les valeurs initiales du pH. Cette variation est liée soit à la nature des adsorbants ou à la composition chimique des adsorbats (KH_2PO_4).

Nous remarquons aussi que le taux d'élimination de dihydrogénate phosphate de potassium pour les argiles organophiles sodiques sont prédominants par rapport à la bentonite sodique à cause du pouvoir organophiles et la porosité de ces argiles (voir figure V.20)d'une part.

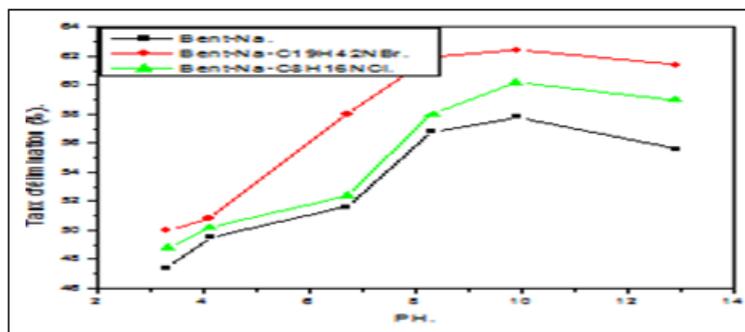


Figure V.20. Influence du pH sur l'adsorption (KH_2PO_4) par les adsorbants sodique, et sodiques organophiles (B-Na, Na-B-C₁₉, Na-B-C₈),A (V=25 ml, m=10 mg, T= 25C°, pH = 6.7).

D'autre part, le taux d'élimination du dihydrogénate de phosphates ($\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$) sur les bentonites : activées et activées organophiles (Figure V.21), sont meilleures par rapport aux bentonites : sodique et sodiques organophiles et aussi mieux pour les autres pH à cause de leurs hydrophilisation et leurs pontage.

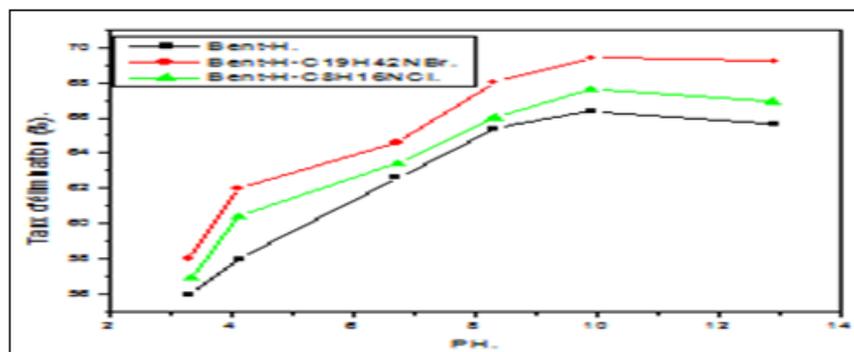


Figure V.21. Influence du pH sur l'Adsorption (KH_2PO_4) par les adsorbants activés,

Et activés organophiles (B-H, B-H-C₁₉, B- H-C₈), à (V=25 ml, m=10 mg, T = 25C°,
pH = 6.7).

Donc l'effet du pH sur l'adsorption des Hydrogénâtes de phosphate de potassium KH₂PO₄ observée dans cette étude peut être expliqué par la Protonation des surfaces des adsorbants et des interactions électrostatiques d'une part et l'échange cationique entre les adsorbants (matrices argileuses) et les molécules des Hydrogénâtes de phosphate de potassium KH₂PO₄ sous forme H₂PO₄⁻¹ d'autre part, ces résultats sont en accord avec la littérature.

Selon les milieux du pH suivants :

➤ *En milieu acide (pH < 7):*

Lorsque le milieu est acide (pH < PZC), les groupements fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H⁺, donc la surface acquiert une charge positive, selon le mécanisme suivant :



L'excès des charges positives dans ce domaine favorise l'attraction des molécules de dihydrogène phosphate ((H₂PO₄⁻) d'adsorbat (KH₂PO₄) vers la surface des adsorbants.

➤ *En milieu basique (pH ≥ 7):*

Lorsque le milieu est basique (pH > PZC), les groupements fonctionnels de surface des adsorbants seront déprotonés par la présence des ions OH⁻ de la solution, donc la surface a une charge négative, selon le mécanisme suivant :



La présence des ions OH⁻ dans ce domaine donne une forme ionique chargée négativement ce qui favorise la transformation de dihydrogène phosphate (H₂PO₄⁻) et tend vers le mono hydrogène phosphate et les anions des phosphates (HPO₄⁻¹, PO₄⁻³) des adsorbats (KH₂PO₄).

Cette transformation (changement) d'état d'adsorbat favorise la force de répulsion vers les surfaces des adsorbants ; donc pour les anions (H₂PO₄⁻¹), au dessus des PZC, les charges négatives augmentent sur les surfaces des adsorbants. Ainsi, une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les ions OH⁻ de la surface des adsorbants et la forme cationique

de la bentonite activée (H-B_t), ce qui par conséquent favorise l'adsorption du KH₂PO₄, sous formes (H₂PO⁻)[41].

Par contre, pour des valeurs de pH < PZC, la surface des adsorbants est chargée Positivement, et donc susceptible d'attirer les anions de dihydrogène de phosphate sous forme H₂PO₄⁻¹ vers la surface d'adsorbant concernant la bentonite sodique Na-B_t. pour les matrices argileuses organophiles sodiques et activées , les résultats obtenus, la comparaison entre le pH de la solution et les PZC des adsorbants n'est pas un critère suffisant pour expliquer le mécanisme d'adsorption.

Selon Mane et al, Mane et Babu et al, il ya des changements dans la structure de la molécule de KH₂PO₄, ce qui affecte considérablement sur le mécanisme d'adsorption.

Le KH₂PO₄ est stable au pH naturel de la solution (6.9) et devient instable si le pH de la solution est accru ou diminué et si le PH est alcalin. Donc le mécanisme électrostatique n'était pas le seul mécanisme pour l'adsorption du KH₂PO₄ sur les différents adsorbants, un autre mécanisme était également employé : cationique et inter particulaire et par la formation des sites actifs.

V.2.2.3. Influence du temps de contact des hydrogénâtes phosphate de potassium (KH₂PO₄) sur B-Na, B-ac, B-Na-C₈, B- Na-C₁₉, B-H-C₈, B-H-C₁₉ :

Les résultats de l'effet du temps de contact sur l'adsorption du H₂PO⁻ par des différents adsorbants (B-Na ,B-ac, B-Na-C₈ ,B- Na-C₁₉, B-ac-C₈, B-ac-C₁₉) sont donnés dans l'ANNEX C et les graphes sont représentés dans la Figure V.22.

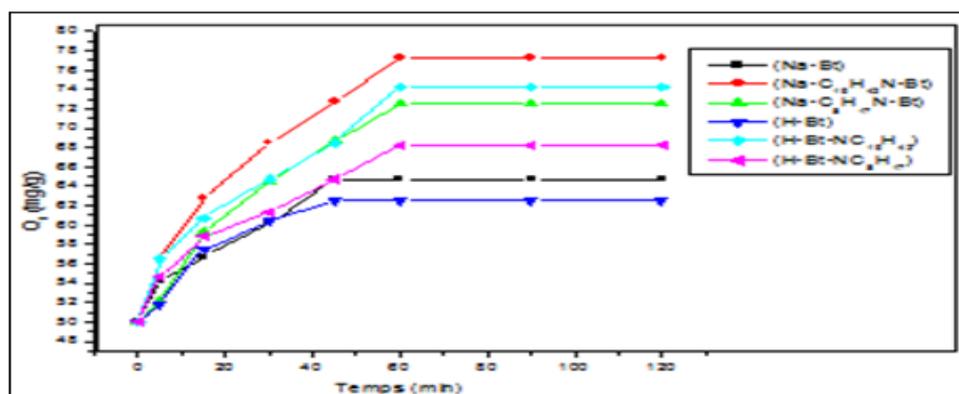


Figure V .22. Effet du temps de contact sur la quantité Adsorbée de H₂PO₄⁻ par B-Na, B- Na-C₁₉, B-Na-C₈, ,B-H , B-H-C₁₉,B-H-C₈ (Conditions : Co = 20 mg/l, T = 25°C, m = 0,1 g).

D'après la figure V.23, on remarque que la quantité adsorbée des Hydrogénates de phosphate de potassium sous forme des anions de dihydrogénate phosphate ($H_2PO_4^-$), sur les matrices argileuses (**B-Na**, **B-Na-C₁₉**, **B-Na-C₈**, **B-H**, **B-H-C₁₉**, **B-H-C₈**) en fonction de temps s'effectue en deux étapes.

Une première étape qui se caractérise par une adsorption rapide des anions de $H_2PO_4^-$ dans l'intervalle du temps entre [0min, 50 min] pour les deux matrices argileuses sodique et activée (**B-Na**, **B-H**) par le mécanisme physique de force d'attraction plus fort dans le cas de la Bentonite Activée (**B-Hc**) par rapport à la Bentonite Sodique (**B-Na**) sur la surface et par occupation des sites actifs d'alumine d'argile [104] dans les premières 60 minutes pour les matrices organophiles sodiques et activées organophiles suivies par une phase plus lente jusqu'à l'atteinte de l'équilibre.

L'étape rapide est probablement due à l'abondance et la disponibilité des sites actifs sur la bentonite sodique et activée pontée avec les deux tensioactifs HCTMABr et DDMACl respectivement avec les deux mécanismes suivants :

Le premier mécanisme par les sites actifs d'alumine Al^{+3} de la couche octaédrique, et le deuxième mécanisme par échange cationique, ils sont favorables dans le cas des bentonites sodiques pontées par HCTMABr et DDMACl par rapport aux bentonites activées organophiles (H-Bt-HCTMA et H-Bt-DDMA) et avec la progression d'occupation et la saturation de ces sites [36].

V.2.2.4. Influence de la température des hydrogénates phosphate de Potassium (KH_2PO_4) sur **B-Na**, **B-H**, **B-Na-C₈**, **B-Na-C₁₉**, **B-H-C₈**, **B-H-C₁₉** :

La température est un paramètre très considérable dans le processus d'adsorption. Elle a deux effets importants [105].

- Elle augmente la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores des particules de l'adsorbant en diminuant la viscosité de la solution.

- Elle augmente aussi la solubilité de l'adsorbat.

Les résultats de l'effet de la température sur l'adsorption de KH_2PO_4 sous forme des anions ($H_2PO_4^-$) par les six matrices argileuses (**B-Na**, **B-H**, **B-Na-C₈**, **B-Na-C₁₉**, **B-H-C₈**, **B-H-C₁₉**) sont donnés dans les Tableaux en ANNEXE C et les graphes sont représentés dans les figures (V.23 et V.24).

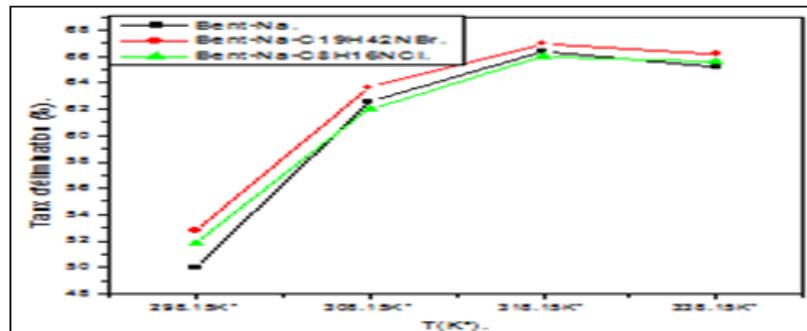


Figure. V.23. Influence de la température (T)[298°K,308.15, 318.15K°et 338.15K°) Sur l'Adsorption (KH₂PO₄) par les Adsorbants Sodique et Sodiques Organophiles

(B-Na, Na-B-C19,Na-B-C8)à (V=25 ml, m=10 mg, pH = 6.7).

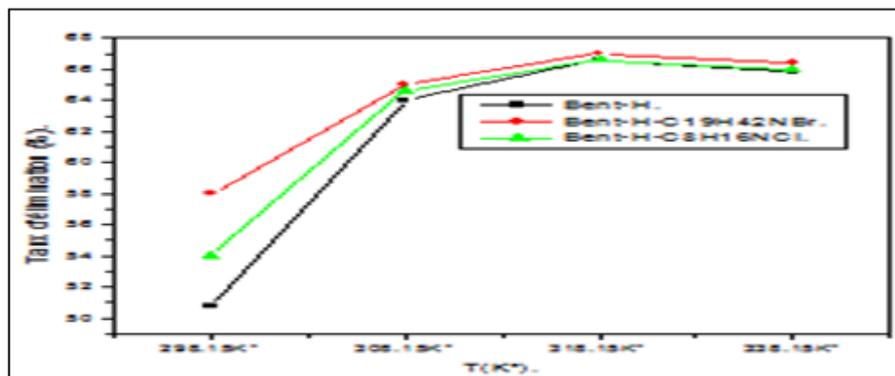


Figure.V.24. Influence de la température (T)[298°K,308.15, 318.15K°et 338.15K°) Sur L'adsorption (KH₂PO₄)par les Adsorbants Activés et Activés Organophiles

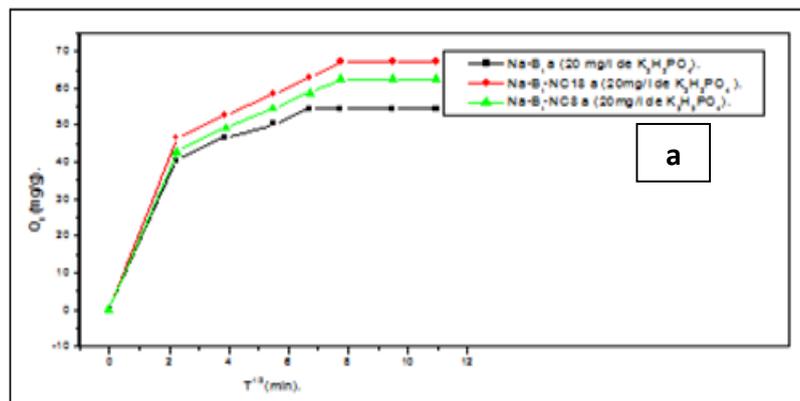
(B-H, B-H-C19, B- H-C8),à (V=25 ml, m=10 mg, pH = 6.7).

D'après les figures V .23, et V .24, nous constatons que l'augmentation de la température dans l'intervalle étudié pour les anions du dihydrogène phosphate (H₂PO₄⁻¹) provoque une augmentation dans la capacité d'adsorption sur les six adsorbants et légèrement plus forte dans le cas des montmorillonites :activées et activés organophiles à cause du clivage de ces adsorbants qui favorise l'intercalation des anions du dihydrogénate phosphate (H₂PO₄⁻¹) dans les sites hydrophiles de la bentonite activée d'une part et leurs intercalations dans les adsorbants organophiles d'autre part , ce qui explique que le processus d'adsorption est probablement endothermique.

V. 3. Cinétique d'adsorption en fonction de la température :

La température est une variable majeure dans les processus d'adsorption. La température affecte la solubilité de l'adsorbat et la constante d'équilibre de l'adsorption. Comme l'adsorption en générale est un phénomène exothermique, une augmentation de la température tend à diminuer la capacité d'adsorption de l'adsorbant. L'étude a été menée aux températures 25, 45 et 65 °C. Les résultats sont portés dans les tableaux des tableaux en AnnexeC.

La figure (V.25.a,b,etc) représente le cinétique d'adsorption du KH_2PO_4 sur les trois adsorbants Sodique et sodiques organophiles ,(B-Na, Na-B-C₁₉, Na-B-C₈), et La figure(V.26.e,f et g) représente la cinétique d'adsorption du KH_2PO_4 sur les trois adsorbants activés et activés organophiles(B-H, B-H-C₁₉, B- H-C₈)à différentes températures.



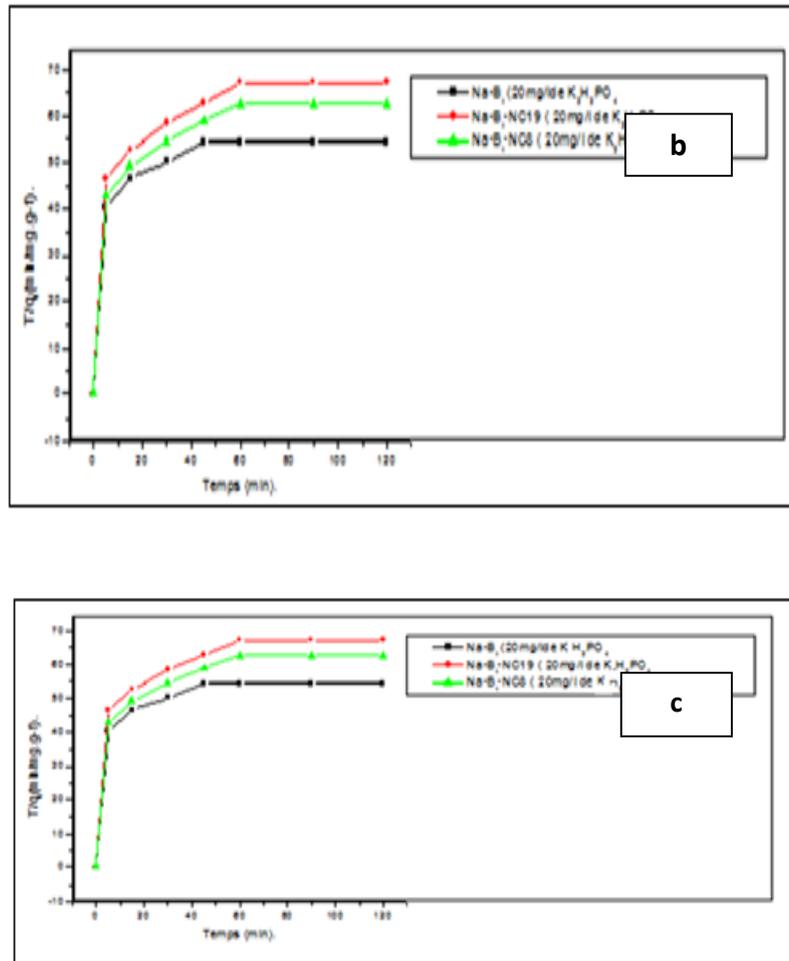
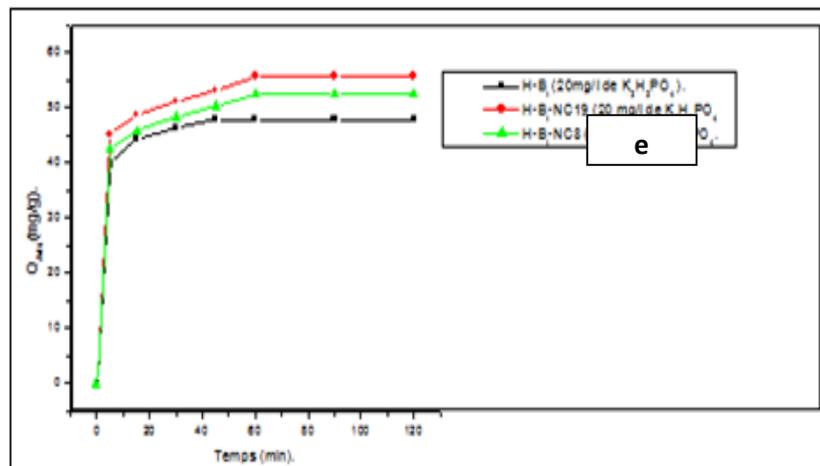


Figure.V.25: Graphes Montrant La Cinétique D'Adsorption Du KH_2PO_4 En Fonction De La Température (298.15°K , 318.15°K et 338.15°K): (a) Bent-Na, (b) Bent-Na-HTMABr, (c) Bent-Na-DDMACl.



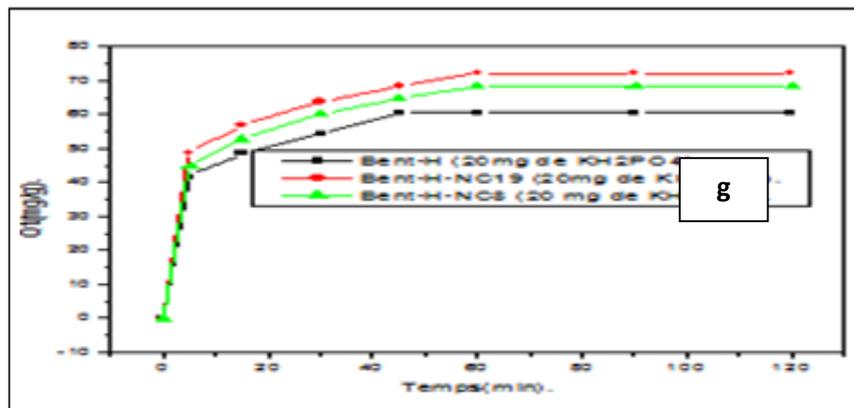
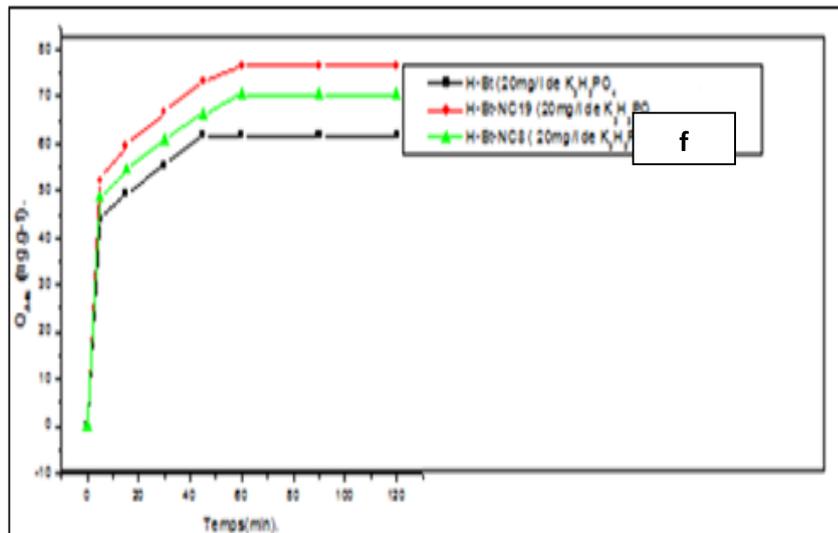


Figure.V.26:Graphes Montrant Cinétique d'Adsorption du KH_2PO_4 En Fonction de la température (298.15°K , 318.15°K et 338.15°K): (a) Bent-H, (b) Bent-H-HTMABr, (c) Bent-H-DDMACl.

D'après les courbes montrées dans les figures V.25 et V.26, nous remarquons que les quantités d'hydrogénates phosphate de potassium augmentent avec l'augmentation de la température, mais elles sont plus fortes dans le cas des adsorbants activés et activés organophiles que dans les adsorbants sodiques et sodiques organophiles, ces quantités restent constantes dans l'intervalle du temps égale à [45 min, 120 min] pour la bentonite sodique et [60 min, 120 min] pour la bentonite activée et à partir de [80 min, 120 min] pour les bentonites sodiques organophiles et à partir de [85 min, 120 min] pour les bentonites activées organophiles, ces quantités sont diminuées légèrement à partir de la température 65°C (338.15K) dans tous les

adsorbants, ce qui confirme que la température joue le rôle d'un catalyseur (accélérateur), dans l'intervalle égale à $[25^{\circ}\text{C} ; 45^{\circ}\text{C}]$ et devient comme inhibiteur à partir de 65°C . Cette différence des quantités adsorbées peut être due à l'augmentation de la fixation d'adsorbat sur les sites actifs de nos adsorbants hydrophiles d'une part, et par échange cationique et réticulation pour les adsorbants activés hydrophiles et organophiles d'autre part, par conséquent une diminution de la capacité d'adsorption des différents supports. Donc nous concluons que le processus d'adsorption est exothermique dans des hautes températures. Le même phénomène d'exothermicité a été montré concernant l'adsorption des chlorophénols par les matériaux argileux. [106].

V.3. 1. Modélisation de cinétique d'adsorption :

Dans cette partie de notre recherche nous étudions la forme linéaire de ces adsorbants par l'application de trois modèles d'adsorption :

Nous avons calculé les constantes de vitesse pour les deux modèles à partir des tracés des graphiques, respectivement, $\log(Q_e - Q_t)$ et t/Q_t en fonction de t .

V. 3. 1.1. Modélisation de cinétique d'adsorption par le pseudo premier ordre :

Les résultats du model du premier ordre sont représentés dans les figures(V.27, V.28, V.29,V.30, V.31, V.32).

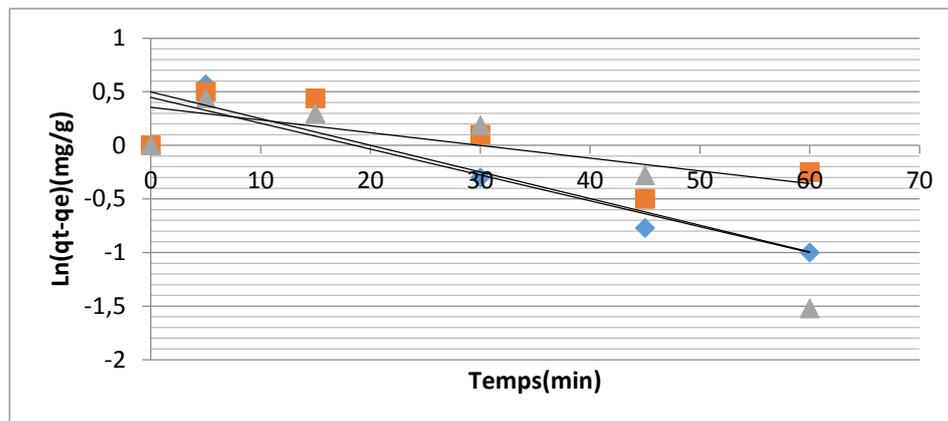


Figure V.27. Cinétique d'Adsorption Du Pseudo Premier De KH_2PO_4 Par Bent- Na à $(298.15\text{K}, 318.15\text{K}, 338.15\text{K})$.

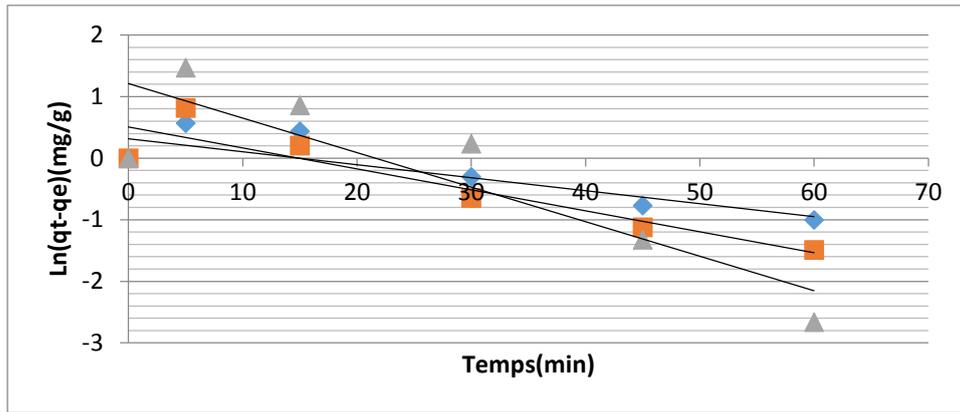


Figure V.28. Cinétique D'Adsorption Du Pseudo Premier De KH_2PO_4 Par Bent-Na- $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$
A ($298.15\text{K}^\circ, 318.15\text{K}^\circ, 338.15\text{K}^\circ$).

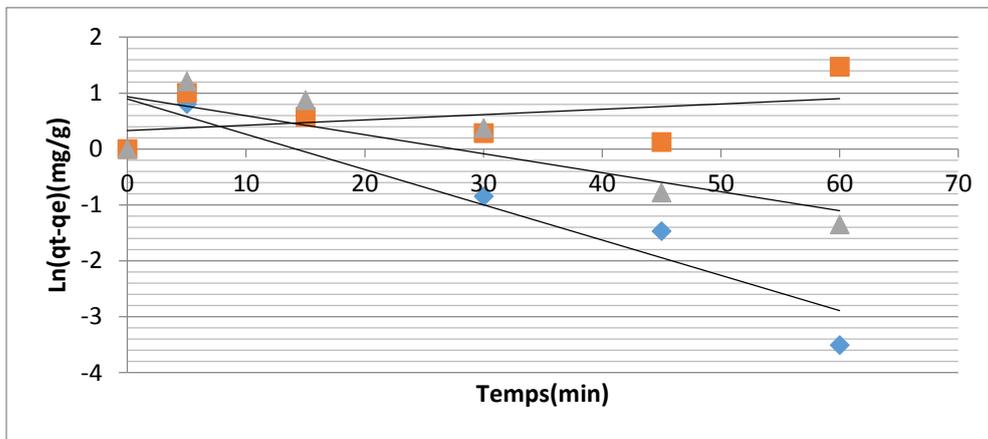


Figure V.29. Cinétique D'Adsorption Du Pseudo Premier De KH_2PO_4 Par Bent-Na- $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NCl}$
A ($298.15\text{K}^\circ, 318.15\text{K}^\circ, 338.15\text{K}^\circ$).

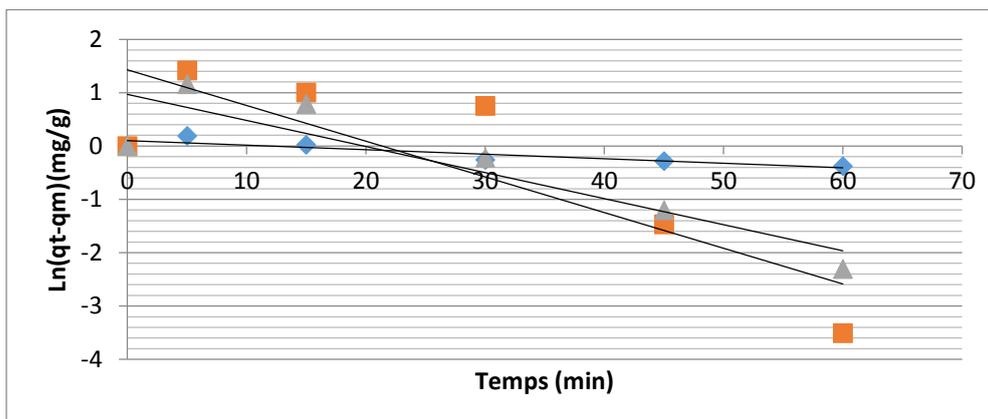


Figure V.30. Cinétique d' Adsorption Du Pseudo Premier De KH_2PO_4 Par Bent-H A ($298.15\text{K}^\circ, 318.15\text{K}^\circ, 338.15\text{K}^\circ$).

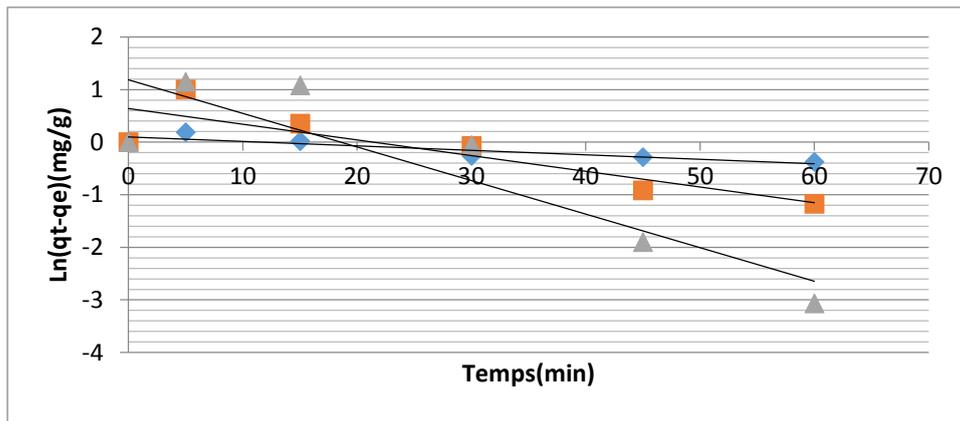


Figure V.31. Cinétique D'Adsorption Du Pseudo Premier De KH_2PO_4 Par Bent-H- $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$. A (298.15K° , 318.15K° , 338.15K°).

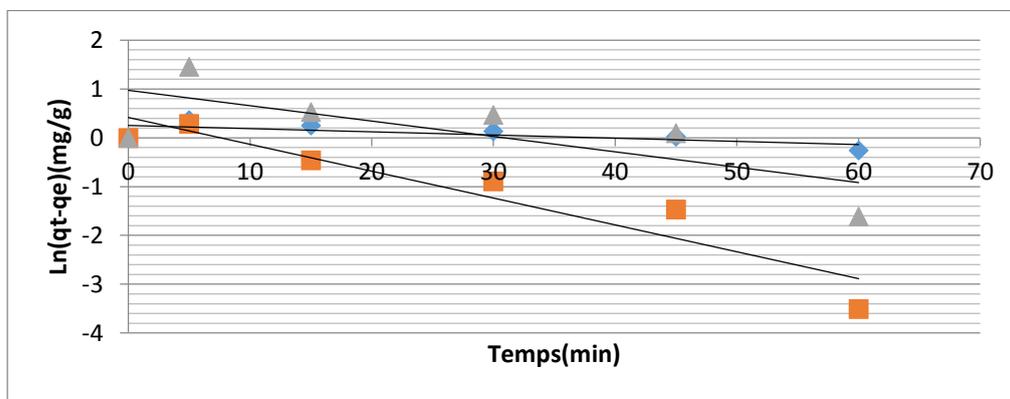


Figure V.32. Cinétique D'adsorption Du Pseudo Premier De KH_2PO_4 Par Bent-H- $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NCl}$. A (298.15K° , 318.15K° , 338.15K°).

V.3. 1.2. Modélisation de cinétique d'adsorption par le pseudo seconde ordre :

Les résultats du model du second (deuxième) ordre sont représentés dans les figures suivantes.(V.33.V .34.V. 35.V. 36.V. 37.V .38)

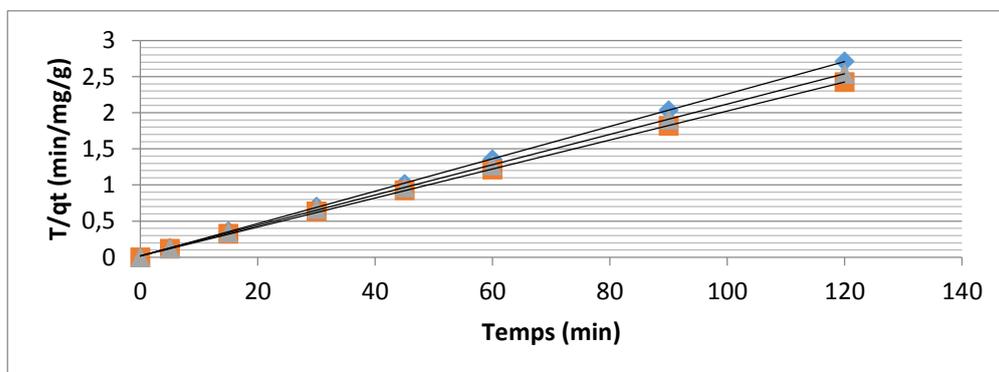


Figure V.33. Cinétique D'Adsorption Du Pseudo Seconde Ordre De KH_2PO_4 Par La Bent- Na A (298.15K° , 318.15K° , 338.15K°).

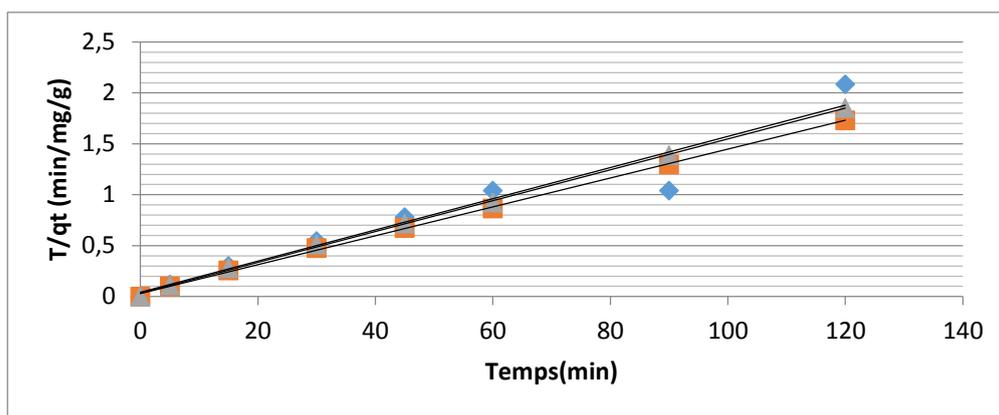


Figure V.34. Cinétique D'Adsorption Du Pseudo Seconde Ordre De KH_2PO_4 Par La Bent-Na- $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$ A ($298.15\text{K}^\circ, 318.15\text{K}^\circ, 338.15^\circ\text{K}$).

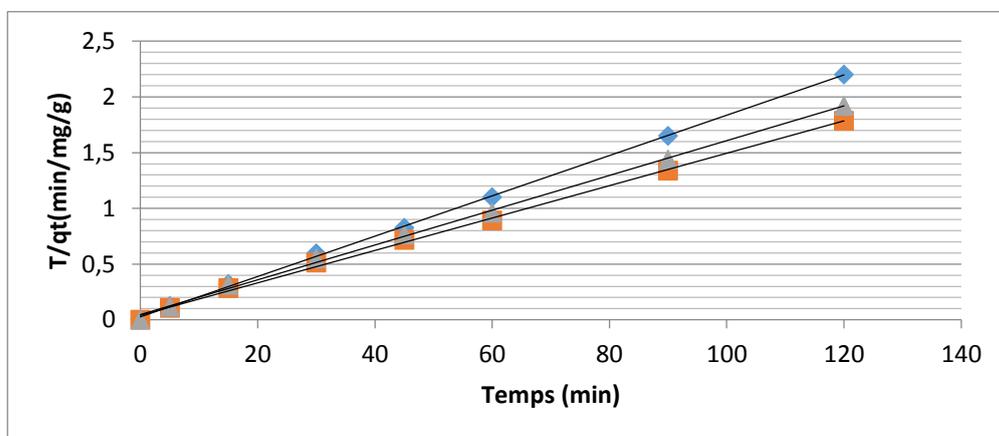


Figure V.35. Cinétique D' Adsorption Du Pseudo Seconde Ordre De KH_2PO_4 Par La Bent-Na- $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NCl}$. A ($298.15\text{K}^\circ, 318.15\text{K}^\circ, 338.15^\circ\text{K}$).

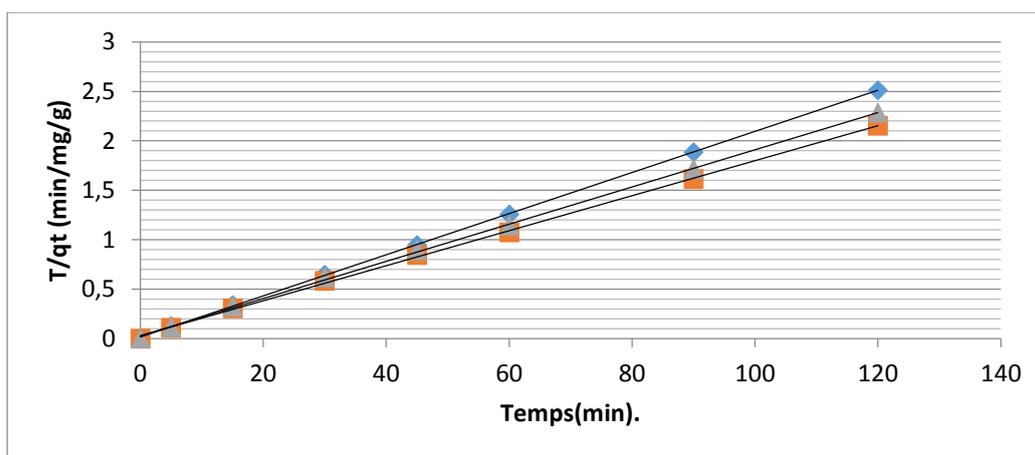


Figure V.36. Cinétique D'Adsorption Du Pseudo Seconde Ordre De KH_2PO_4 Par La Bent-H À ($298.15\text{K}^\circ, 318.15\text{K}^\circ, 338.15^\circ\text{K}$).

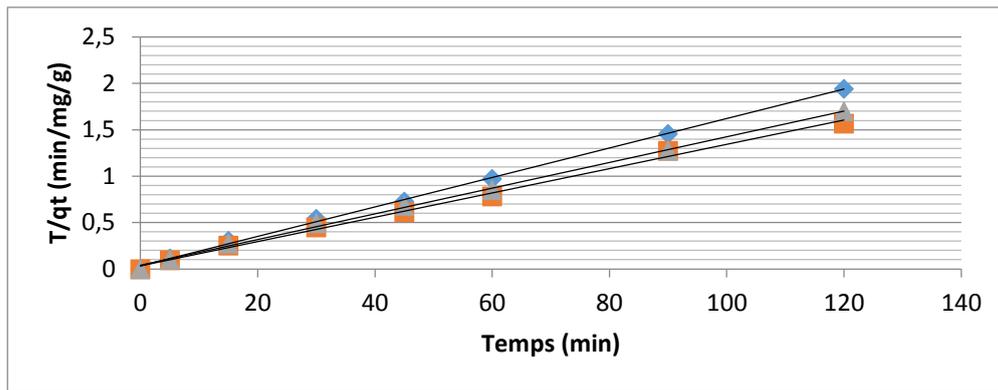


Figure V.37. Cinétique d'Adsorption Du Pseudo Seconde Ordre De KH_2PO_4 Par La Bent-H- $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$ A (298.15K° , 318.15K° , 338.15K°).

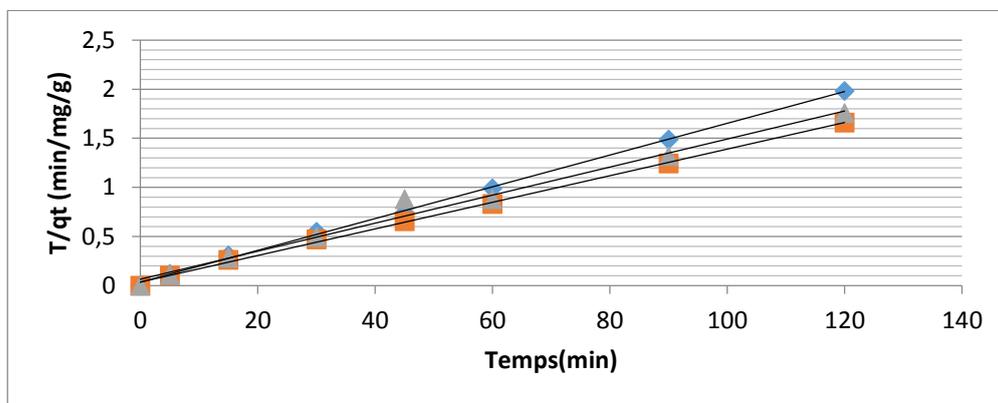


Figure V.38. Cinétique d'Adsorption Du Pseudo Seconde Ordre De KH_2PO_4 Par La Bent-H- $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NCl}$. A (298.15K° , 318.15K° , 338.15K°).

Et les paramètres de la modélisation linéaire pour les modèles : pseudo-premier-ordre, pseudo second ordre de KH_2PO_4 sont regroupés dans le Tableau V.6.

Tableau V.6: Résultats des modèles de cinétiques d'adsorption de l'hydrogénates phosphate du potassium (KH_2PO_4) en fonction de la température :

Modèle de pseudo- premier-ordre et modèle de pseudo-seconde –ordre :

| | C_0 | q_e (exp) | Pseudo-premier-ordre | | | | Pseudo-Seconde -ordre | | | |
|-----------------------------------|--------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|----------|----------------|-----------------------|----------------------|----------|---------------------|
| | | | Linéaire | | Linéaire | | Linéaire | | Linéaire | |
| $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ | (mg/l) | (mg.g ⁻¹) | $q_{e,cal}$ | K_1 | R^2 | Δq (%) | $q_{e,cal}$ | K_2 | R^2 | Δq (%) |
| Na-B _t | | 44.25 | 2.72 | $92.12 \cdot 10^{-4}$ | 0.022 | 0.415 | 45.45 | $48.4 \cdot 10^{-5}$ | 0.999 | $1.2 \cdot 10^{-2}$ |
| | 20 (298.15k) | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | |
|-------------------------|-------------|-------|------|------------------------|----------------------|--------|-------|-----------------------|-------|-----------------------|
| Na-B _t -NC19 | | 49.5 | 3.13 | 61.21.10 ⁻⁴ | 0.142 | 0.464 | 49.5 | 4.10 ⁻⁴ | 0.999 | 0.5.10 ⁻² |
| | 20(298.15k) | | | | | | | | | |
| Na-B _t -NC8 | 20(298.15k) | 47.25 | 3.30 | 207.1.10 ⁻⁷ | 0.192 | 0.440 | 47.25 | 4.4.10 ⁻⁴ | 0.999 | 3.7.10 ⁻³ |
| H-B _t | 20(298.15k) | 47.75 | 2.98 | 16.21.10 ⁻³ | 0.050 | 0.448 | 50 | 26.6.10 ⁻³ | 0.999 | 1.88.10 ⁻³ |
| H-B _t -NC19 | 20(298.15k) | 55.25 | 4.37 | 43.75.10 ⁻³ | 0.381 | 0.509 | 58.82 | 103.10 ⁻⁴ | 0.999 | 1.25.10 ⁻³ |
| H-B _t -NC8 | 20(298.15k) | 52.5 | 3.79 | 13.81.10 ⁻³ | 0.071 | 0.487 | 55.55 | 108.10 ⁻⁴ | 0.997 | 1.57.10 ⁻³ |
| | 20(318.15k) | 57.5 | 4.02 | 46.06.10 ⁻⁴ | 2.10 ⁻³ | 0.535 | 58.82 | 125.57. | 0.998 | 1.32.10 ⁻² |
| Na-B _t | | | | | | | | 10 ⁻⁴ | | |
| | 20(318.15k) | 69.75 | 5.53 | 16.12.10 ⁻⁵ | 7.10 ⁻⁶ | 0.642 | 71.43 | 6.75.10 ⁻³ | 0.999 | 1.68.10 ⁻² |
| Na-B _t -NC19 | | | | | | | | | | |
| | 20 | 64.75 | 5.43 | 2.303.10 ⁻⁴ | 1.10 ⁻⁵ | 0.593 | 66.66 | 6.83.10 ⁻³ | 0.999 | 1.91.10 ⁻² |
| Na-B _t -NC8 | (318.15 k) | | | | | | | | | |
| | 20 | 61.75 | 4.11 | 29.93.10 ⁻³ | 106.10 ⁻³ | 0.577 | 62.50 | 42.66. | 0.998 | 0.25.10 ⁻² |
| H-B _t | (318.15 k) | | | | | | | 10 ⁻³ | | |
| | 20 | 76.5 | 6.30 | 46.06.10 ⁻⁴ | 7.10 ⁻³ | 0.702 | 76.92 | 5.45.10 ⁻³ | 0.995 | 0.42.10 ⁻² |
| H-B _t -NC19 | (318.15 k) | | | | | | | | | |
| | 20 | 70.5 | 6.03 | 46.06.10 ⁻³ | 8.10 ⁻² | 0.642 | 76.92 | 4.12.10 ⁻³ | 0.998 | 6.4.10 ⁻² |
| H-B _t -NC8 | (318.15 k) | | | | | | | | | |
| | 20 | 54.50 | 3.61 | 18.42.10 ⁻³ | 54.10 ⁻³ | 0.5089 | 55.55 | 1.15.10 ⁻² | 0.999 | 1.05.10 ⁻² |
| Na-B _t | (338.15 k) | | | | | | | | | |
| | 20 | 67.75 | 5.65 | 92.12.10 ⁻⁴ | 2.10 ⁻² | 0.621 | 71.43 | 4.78.10 ⁻³ | 0.998 | 3.68.10 ⁻² |
| Na-B _t -NC19 | (338.15 k) | | | | | | | | | |
| | 20 | 62.5 | 5.58 | 32.03.10 ⁻⁴ | 3.10 ⁻² | 0.5692 | 66.66 | 4.89.10 ⁻³ | 0.998 | 4.16.10 ⁻² |
| Na-B _t -NC8 | (338.15 k) | | | | | | | | | |
| | 20 | 60.5 | 4.18 | 27.63.10 ⁻³ | 92.10 ⁻³ | 0.5632 | 62.5 | 7.52.10 ⁻³ | 0.998 | 2.10 ⁻² |
| H-B _t | (338.15 k) | | | | | | | | | |
| | 20 | 72.25 | 4.60 | 36.85.10 ⁻³ | 133.10 ⁻³ | 0.6765 | 76.92 | 4.69.10 ⁻⁴ | 0.998 | 4.67.10 ⁻² |
| H-B _t -NC19 | (338.15 k) | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | |
|-----------------------|------------|-------|------|-----------------------|---------------------|--------|-------|-------------------|-------|----------------------|
| | 20 | 68.25 | 4.34 | $34.55 \cdot 10^{-3}$ | $144 \cdot 10^{-4}$ | 0.6391 | 71.42 | $3 \cdot 10^{-3}$ | 0.995 | $3.17 \cdot 10^{-2}$ |
| H-B _r -NC8 | (338.15 k) | | | | | | | | | |

Comme il est montré sur ce tableau, en comparant entre les deux modèles : le modèle de pseudo-premier-ordre (forme linéaire) il est fort intéressant de penser que le système d'adsorption n'est pas une réaction de pseudo premier ordre et que l'équation de Laguerange n'est pas applicable dans le cas de la rétention du KH_2PO_4 compte tenu des valeurs faibles de R^2 0,834 et 0,606 respectivement par rapport au modèle de pseudo-second-ordre

(forme linéaire), pour toutes les températures utilisées nous remarquons que le modèle pseudo-seconde-ordre (linéaire) décrit mieux les résultats de l'adsorption du dihydrogénate phosphate de potassium sous forme (KH_2PO_4) sur les différents adsorbants.

➤ Les valeurs de la quantité adsorbée trouvée dans ce modèle sont très proches à celles des quantités adsorbées expérimentales.

➤ Les valeurs du coefficient de corrélation R^2 pour le modèle du seconde-ordre était plus proche à un ($0.995 < R^2 < 1$) que ceux du modèle du premier-ordre.

➤ Le modèle du pseudo-second-ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption du déshydrogénates phosphate de potassium sous forme ($\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$) sur les différents adsorbants et qui donne une meilleure description de la cinétique d'adsorption par rapport au modèle du pseudo-premier-ordre. Des résultats semblables ont été rapportés sur l'adsorption du $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$ sur des adsorbants à base de l'argile et sur divers adsorbants.

V. 3. 1.3. Le Modèle de la diffusion intra-particulaire :

V. 3. 1.3.1. Modélisation de cinétique d'adsorption par le pseudo premier ordre :

Si la diffusion intra-articulaire est impliquée dans le processus de sorption, la variation de la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps est linéaire. De plus, cette étape est limitante si la droite passe par l'origine. En traçant q_t en fonction de $T_{0,5}$ suggérant l'applicabilité du modèle de diffusion intra particulaire, gouvernant la cinétique d'adsorption.

Les résultats du model du premier ordre sont représentés dans les figures(V.39,V.40,V.41,V.42,V.43,V.44).

Les courbes ci-dessous, présentent l'apparition de deux étapes d'adsorption du KH_2PO_4 sur les six adsorbants(B-Na, B- Na-C19, B-Na-C8, B-ac, B-ac-C19, B-ac-C8) respectivement.

Dans le cas, où ces droites ne passent pas par l'origine, ceci indique que la diffusion dans les pores n'est pas le seul mécanisme limitant la cinétique de sorption. Il apparaît que d'autres mécanismes sont impliqués [104].

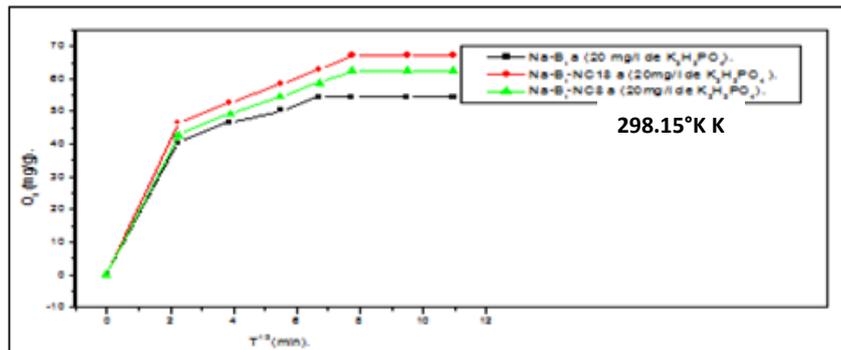


Figure V.39. Modèle Cinétique De La Diffusion Intra-Particulaire Du KH_2PO_4 Par Les Bentonites Bent-Na , Bent-Na- $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$, et Bent-Na- $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NCl}$ à $\text{TK}^\circ = 298.15\text{K}^\circ$.

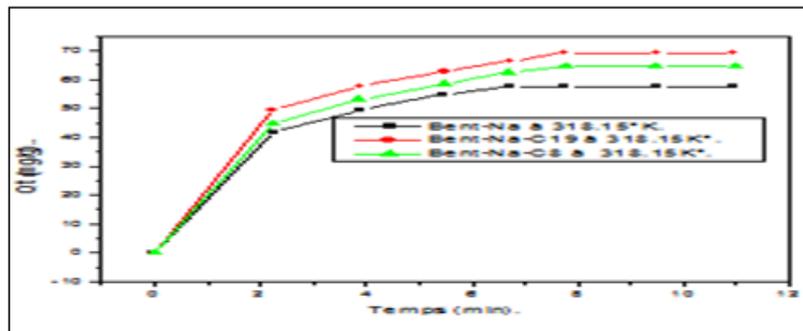


Figure V.40. Modèle Cinétique De La Diffusion Intra-Particulaire Du KH_2PO_4 Par Les Bentonites Bent-Na, Bent-Na- $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$ et Bent-Na- $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NCl}$ à $\text{TK}^\circ = 318.15\text{K}^\circ$.

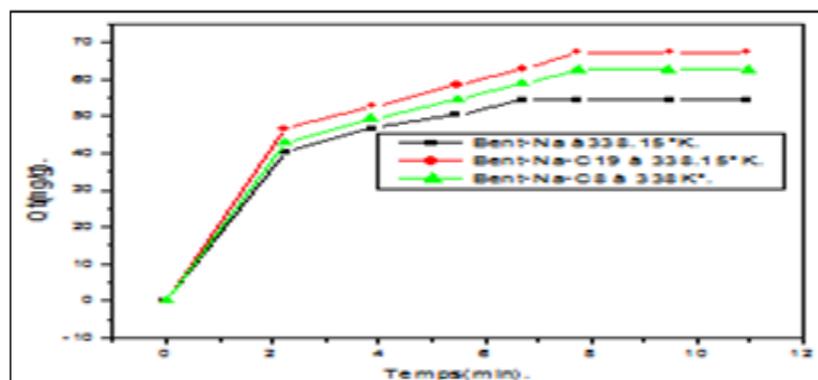


Figure V.41. Modèle Cinétique De La Diffusion Intra-Particulaire Du KH_2PO_4 Par Les Bentonites Bent-Na , Bent-Na- $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$ et Bent-Na- $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NCl}$ à $\text{TK}^\circ = 338.15\text{K}^\circ$.

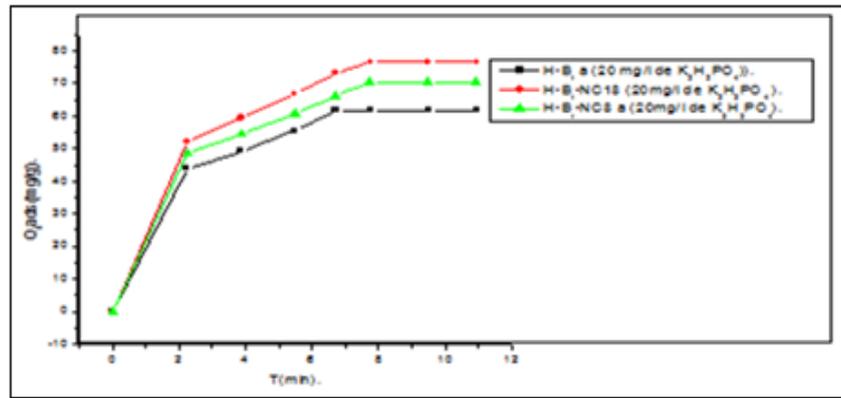


Figure V.42. Modèle Cinétique De La Diffusion Intra-Particulaire Du KH_2PO_4 Par Les Bentonites Bent-H , Bent-H- $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$ et $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NCl}$ à $\text{TK}^\circ = 298.15\text{K}^\circ$.

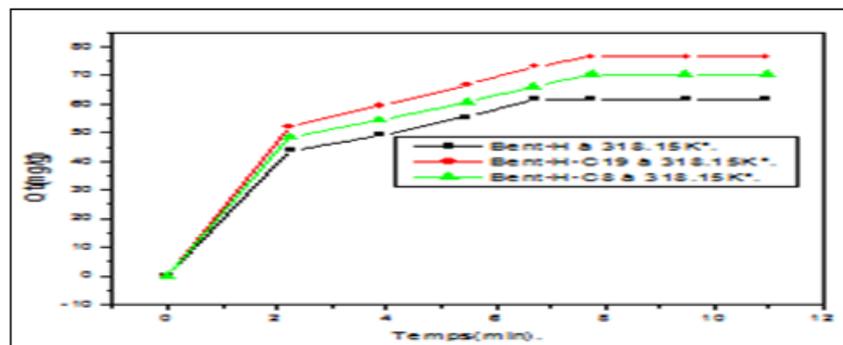


Figure V.43. Modèle Cinétique De La Diffusion Intra-Particulaire Du KH_2PO_4 Par Les Bentonites Bent-H, Bent-H- $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$ et $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NCl}$ à $\text{TK}^\circ = 318.15\text{K}^\circ$.

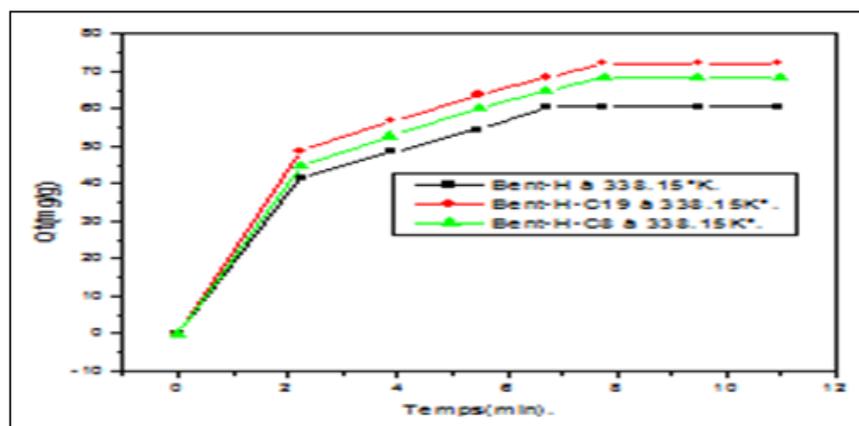


Figure V.44. Modèle Cinétique De La Diffusion Intra-Particulaire Du KH_2PO_4 Par Les Bentonites Bent-H, Bent-H- $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$ et $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NCl}$ à $\text{TK}^\circ = 338.15\text{K}^\circ$.

On constate l'apparition de deux phases, la première partie linéaire est due à la diffusion dans la couche limite d'interaction et la deuxième partie est attribuée à une diffusion intra-particule (diffusion de micropore) [106].

La pente k_d de la droite $q_t = f(t^{1/2})$ est définie comme un paramètre de vitesse qui caractérise la cinétique d'adsorption dans la région où la diffusion dans les pores est l'étape limitante.

Les paramètres de la modélisation par diffusion intra particulaire de KH_2PO_4 à différentes températures sur les six adsorbants sont regroupés dans le Tableau V.7.

Tableau V.7: Résultats des modèles de cinétiques d'adsorption du dihydrogénate phosphate de potassium (KH_2PO_4) : Modèle de diffusion intra particulaire :

| Echantillons | | Diffusion Intra particulaire | | |
|-------------------------|------------|------------------------------|-------|----------------|
| | | KI | C | R ² |
| Na-B ₁ | (298.15 k) | 4.046 | 20.89 | 0.637 |
| Na-B ₁ -NC19 | (298.15k) | 5.183 | 22.66 | 0.711 |
| Na-B ₁ -NC8 | (298.15k) | 4.833 | 21 | 0.712 |
| H-B ₁ | (298.15k) | 3.575 | 21.50 | 0.571 |
| H-B ₁ -NC19 | (298.15k) | 4.475 | 23.64 | 0.632 |
| H-B ₁ -NC8 | (298.15k) | 4.180 | 22.14 | 0.631 |
| Na-B ₂ | (318.15 k) | 4.286 | 22.09 | 0.635 |
| Na-B ₂ -NC19 | (318.15 k) | 5.215 | 25.22 | 0.668 |
| Na-B ₂ -NC8 | (318.15 k) | 4.952 | 22.87 | 0.685 |
| H-B ₂ | (318.15 k) | 4.735 | 21.91 | 0.682 |
| H-B ₂ -NC19 | (318.15 k) | 5.947 | 25.59 | 0.714 |
| H-B ₂ -NC8 | (318.15 k) | 5.465 | 23.42 | 0.718 |
| Na-B ₃ | (338.15 k) | 4.046 | 20.89 | 0.673 |
| Na-B ₃ -NC19 | (338.15 k) | 5.183 | 22.66 | 0.711 |
| Na-B ₃ -NC8 | (338.15 k) | 4.833 | 21 | 0.712 |
| H-B ₃ | (338.15 k) | 4.676 | 21.16 | 0.689 |
| H-B ₃ -NC19 | (338.15 k) | 5.619 | 24.15 | 0.714 |
| H-B ₃ -NC8 | (338.15 k) | 5.375 | 22.17 | 0.728 |

Comme il est montré sur le tableau V.7, le modèle de la diffusion intra particulaire est basé sur des théories qui ont été développées par **Weber et Morris** [106]. Le tracé de la quantité adsorbée q_t en fonction de $t^{0.5}$ donne deux ou trois régions linéaires séparées, la première région peut être attribuée à la diffusion externe, la deuxième partie correspond à la diffusion intra particulaire et la troisième région correspond à l'équilibre d'adsorption. Dans notre cas, lorsque le processus d'adsorption du $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$ est très rapide dès les premières minutes pour les argiles organophiles activées à $T = 308.15 \text{ }^\circ\text{K}$ par rapport aux autres adsorbants.

Les tableaux précédents montrent que les vitesses d'adsorption du dihydrogénate phosphate de potassium (H_2PO_4^-) sont augmentées avec l'augmentation de la température à partir de la température ambiante (298.15 °K) jusqu'à la température 318.15°K surtout pour les argiles organophiles activées par le tensioactif Hexa cetyl trimethyl ammonium bromide

(H-Bt –NC₁₉) par rapport aux autres adsorbants, suivi par l'augmentation des concentrations C des couches diffusées ce qui indique que la diffusion des anions de H_2PO_4^- dans la surface interne (espace interfoliaire) d'argile et la diminution de leur possibilité de transfert de leur masse vers l'extérieur [59], ces valeurs sont diminuées à partir de la température 3018.15°K, comme titre d'exemple dans le cas des bentonites organophiles activées par HCTMABr elle passe de 25.59 mg à 308.15°K à 24.15mg à 318.15°K, à cause du phénomène de clivage, ces résultats montrent que la température influe sur le processus d'adsorption intra particulaire dans des intervalles de températures bien définies et limitées. Dans notre cas le phénomène de diffusion existe et opère simultanément avec le processus d'adsorption qui est le pseudo-second-ordre.

V. 4. Isothermes d'adsorption :

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre Thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Il est très utile pour la compréhension du mécanisme d'adsorption, il fournit des informations sur l'affinité, sur l'énergie de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant et sur la capacité d'adsorption, il permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption : adsorption en monocouche ou en multicouche, interaction latérales entre molécules ou non. Les résultats de l'étude de l'adsorption de l'hydrogénate de potassium (KH_2PO_4) sous forme ($\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$) à l'équilibre sur les différents échantillons **Na-B**, **B- Na-C₁₉**, **B-Na-C₈**, **B-ac**, **B-ac-C₁₉**, **B-ac-C₈** sont représentés sur les Figures V.45, V.46, respectivement illustrent que ces isothermes sont comparées aux modèles des isothermes d'adsorption donnés dans littérature. [84-85-94-96].

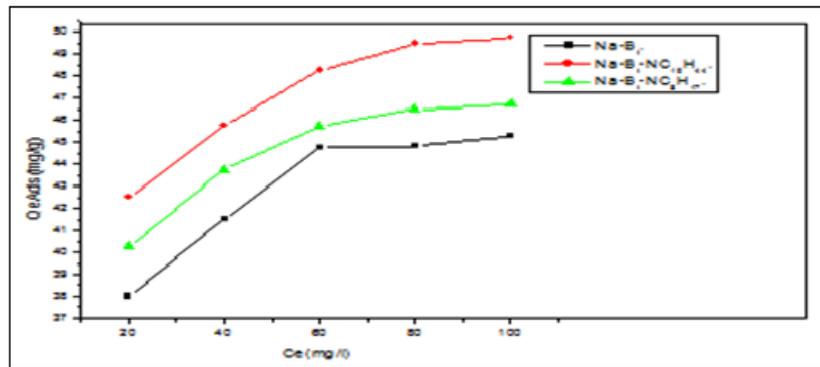


Figure.V.45. Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption du dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4) sur les Bentonites Sodiques et Sodiques organophiles (Na-Bt , Na-Bt-NC19H42 , Na-Bt-NC8H16) à ($V=25\text{ml}$, $m=0.1\text{g}$, $\text{pH} = 6.7$, $T=25^\circ\text{C}$).

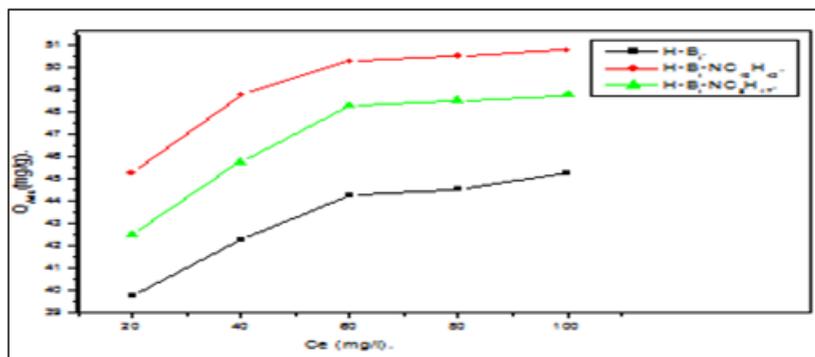


Figure V.46 : Représentation Graphique D'isotherme D'Adsorption Du Dihydrogéné Phosphate De Potassium (KH_2PO_4) Sur Les Bentonites Activées Et Activées Organophiles (H-Bt , H-Bt-NC19H42 , H-Bt-NC8H16) à ($V=25\text{ml}$, $m=0.1\text{g}$, $\text{pH} = 6.7$, $T=25^\circ\text{C}$).

Pour l'hydrogénate phosphate de potassium (KH_2PO_4) sous forme d'anions de dihydrogénates phosphate de potassium ($\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$), nous remarquons que toutes les isothermes d'adsorption obtenues ont une allure généralement similaire, elles indiquent que lorsque la concentration initiale du KH_2PO_4 augmente, la quantité adsorbée augmente jusqu'à un palier indiquant la saturation de tous les sites de la surface des adsorbants. Ce qui montre que, KH_2PO_4 est adsorbé de manière homogène à l'aide des interactions ioniques assurées par la surface des adsorbants, négativement chargée d'une part avec des forces d'attraction de type physique dans le cas de la bentonite sodique à la surface et aussi par échange ioniques par rapport aux argiles organophiles sodiques (**Figure. V.45**), et d'autre part dans le cas de la bentonite sodique activée, le mécanisme d'attraction électrostatique sur la surface est plus élevé par rapport aux bentonites sodiques et

sodiques organophiles et aussi l'affinité d'adsorption par le mécanisme d'échange cationique dans le cas des bentonites organophiles acidifiés

(Figure. V.46) .Ces isothermes d'adsorption sont de type H suivant la classification établie par Giles [89].Ce type informe que les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.

V. 5.Modélisation des isothermes D'adsorption : Pour modéliser les isothermes obtenues, nous avons choisi le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

V. 5.1. Le modèle simple de Langmuir :

La linéarisation des isothermes d'adsorption par le modèle de Langmuir pour les différents adsorbants bentonites (B-Na, Na-B-C₁₉, Na-B-C₈,B-H, B-H-C₁₉,B- H-C₈) sont données par les Tableaux en ANNEXE C et sont montrées sur les figures (V.47, V.48, V.49, V.50, V.51 et V.52).

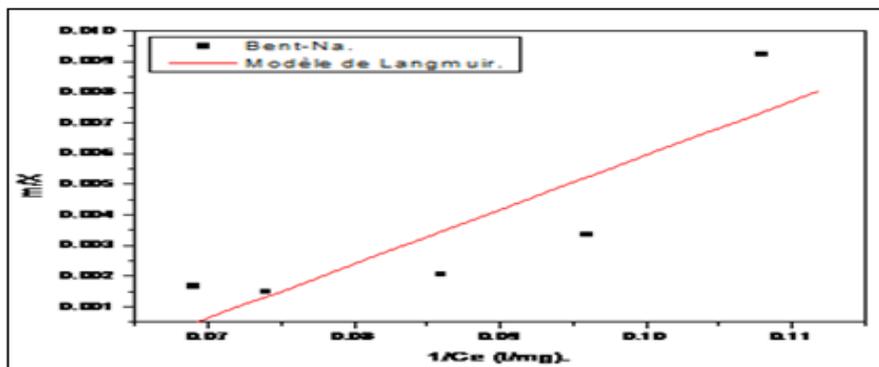


Figure V.47. Isotherme D'Adsorption De KH₂PO₄ Par Bent- Na à (318.15K°) Selon Le Modèle de Langmuir.

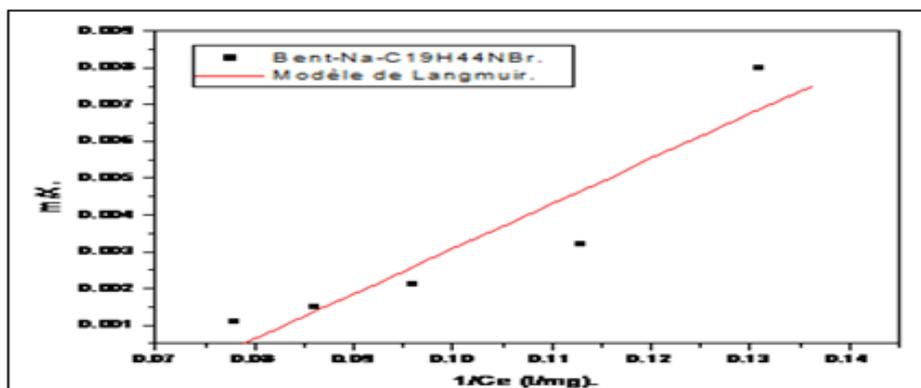


Figure V.48. Isotherme d'Adsorption de KH_2PO_4 Par La Bent-Na- $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$ à (318.15K°) Selon Le Modèle De Langmuir.

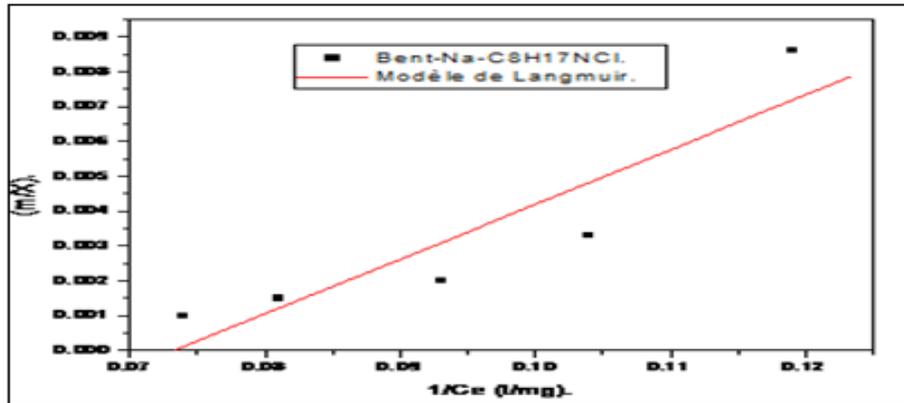


Figure V.49. Isotherme d'Adsorption de KH_2PO_4 Par La Bent-Na- $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NCl}$ à (318.15K°) Selon Le Modèle De Langmuir.

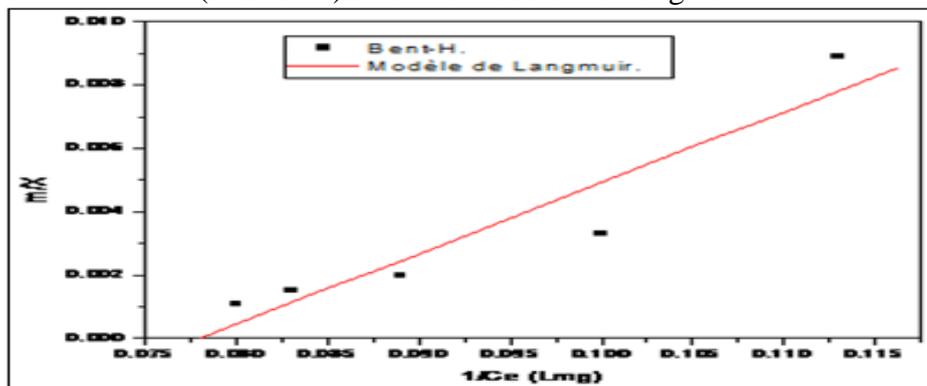


Figure V.50. Isotherme d'Adsorption de KH_2PO_4 Par La Bent-H à (318.15K°) Selon Le Modèle De Langmuir.

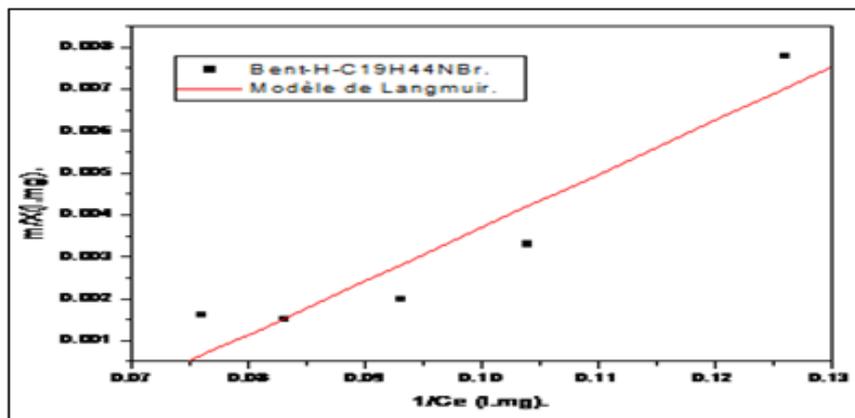


Figure V.51. Isotherme d'Adsorption de KH_2PO_4 Par la Bent-H- $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$ à (318.15K°) Selon Le Modèle De Langmuir.

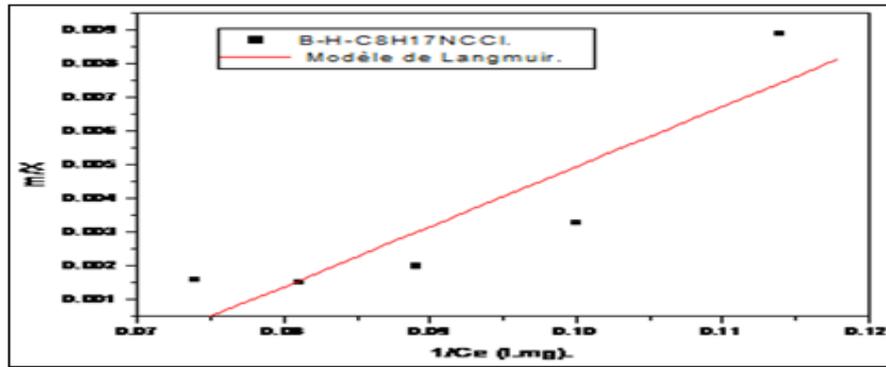


Figure V.52. Isotherme D'Adsorption De KH_2PO_4 Par la Bent-H- $C_8H_{16}NCl$ à $(318.15K^\circ)$ Selon Le Modèle De Langmuir.

A partir des pentes et ordonnées à l'origine, nous avons déterminé les paramètres q_{max} et b . Ces résultats ainsi que les équations linéaires et les coefficients de corrélation sont reportés dans le Tableau V.8.

V. 5.2. Le Modèle de Freundlich :

La linéarisation des isothermes d'adsorption par le modèle de Freundlich pour les six adsorbants sont montrées sur les figures (V.53, V.54, V.55, V.56, V.57 et V.58).

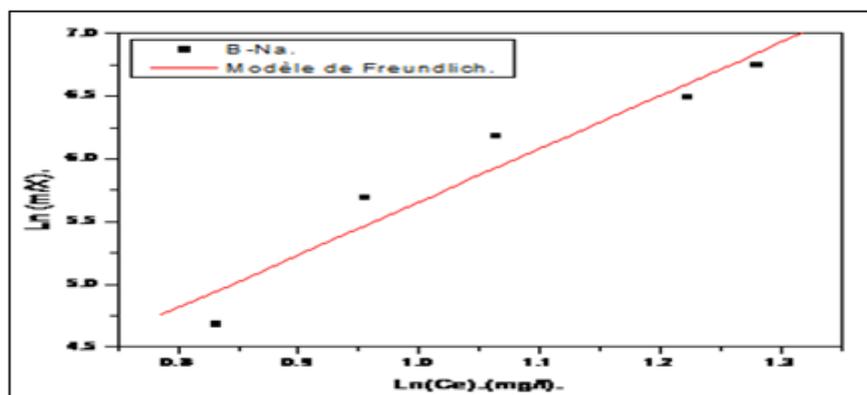


Figure V.53. Isotherme d'Adsorption de KH_2PO_4 par Bent- Na à $(318.15K^\circ)$ Selon Le Modèle de Freundlich.

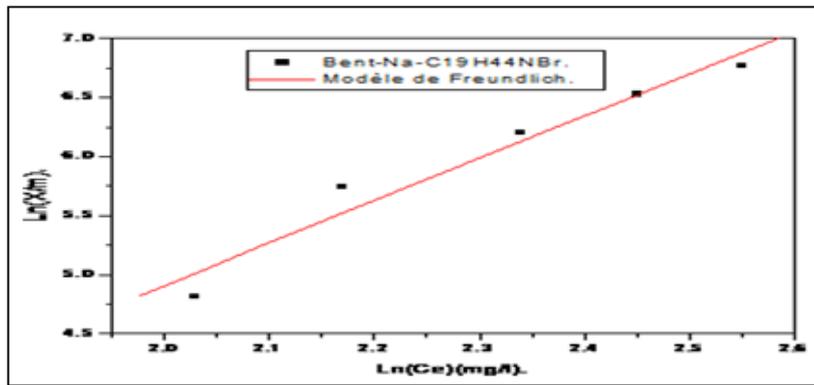


Figure V.54. Isothermed' Adsorption de KH_2PO_4 par La Bent-Na- $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$ à (318.15K°) Selon Le Modèle de Freundlich.

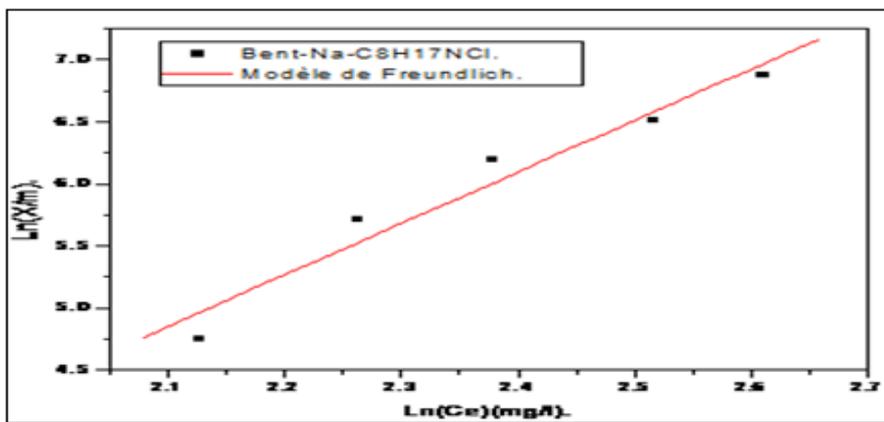


Figure V.55. Isothermed' Adsorption de KH_2PO_4 par La Bent-Na- $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NCl}$ à (318.15K°) selon le Modèle de Freundlich.

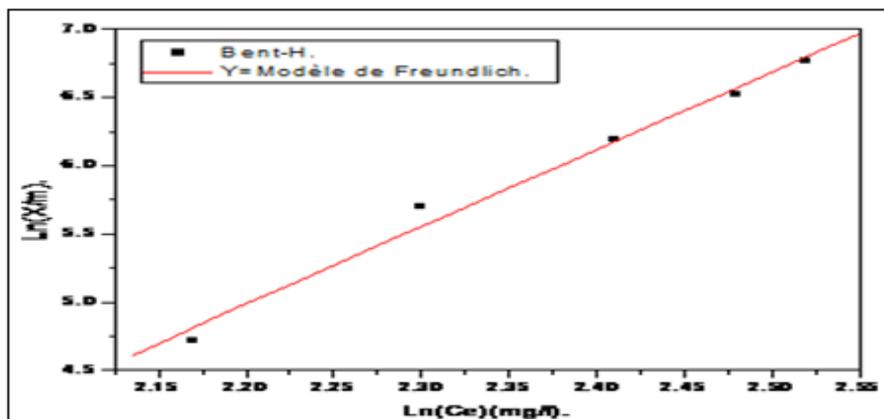


Figure V.56. Isothermed' Adsorption de KH_2PO_4 par la Bent-H à (318.15K°) selon le Modèle de Freundlich.

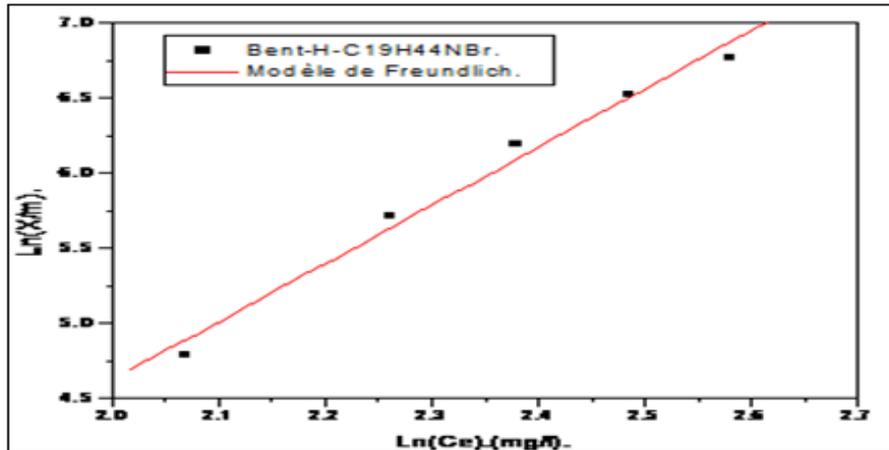


Figure V.57. Isotherme d'Adsorption de KH_2PO_4 par la Bent-H- $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$ à (318.15K°) Selon Le Modèle De Freundlich.

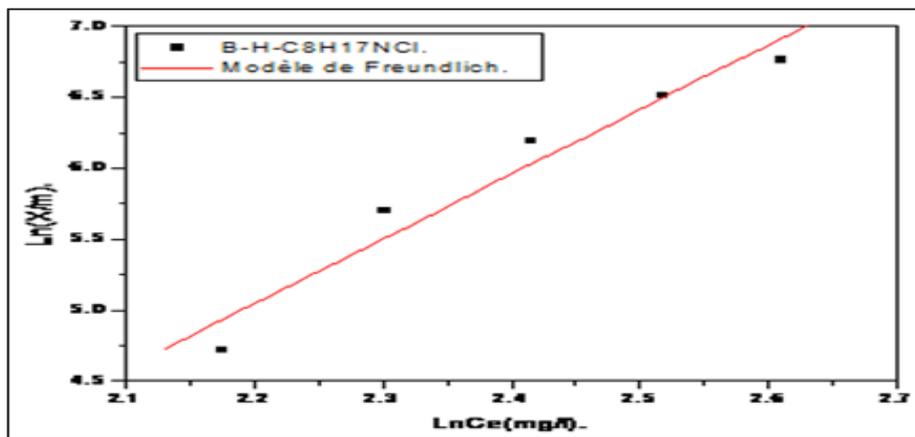


Figure V.58. Isotherme d'Adsorption de KH_2PO_4 Par La Bent-H- $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NCl}$ à (318.15K°) Selon Le Modèle De Freundlich.

A partir des pentes et ordonnées à l'origine, nous avons déterminé les paramètres n et K_f . Ces résultats ainsi que les équations linéaires et les coefficients de corrélation sont reportés dans le Tableau V.8.

Tableaux V.8 : Les paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption de KH_2PO_4 pour les différents adsorbants (Bentonites) :

| Echantillons | Modèle de Langmuir | | | Modèle de Freundlich | | |
|--------------------|--------------------|-------|-----------------------------------|----------------------|------|-----------------------------------|
| | q_{max} | b | Coefficients de Corrélation R^2 | Kf | nf | Coefficients de Corrélation R^2 |
| Bent-Na. | 5.65 | 0.068 | 0.87 | 27.02 | 0.68 | 0.96 |
| Bent-Na-C19H42NBr. | 8.16 | 0.075 | 0.93 | 183.2 | 1.62 | 0.98 |
| Bent-Na-C8H16NCl | 6.73 | 0.099 | 0.90 | 73.43 | 0.65 | 0.98 |
| Bent-r. | 4.48 | 0.078 | 0.92 | 29.53 | 0.48 | 0.99 |
| Bent-H-C19H42NBr | 7.85 | 0.071 | 0.94 | 193.98 | 2.3 | 0.99 |
| Bent-H-C8H16NCl | 5.63 | 0.072 | 0.90 | 106.15 | 1.2 | 0.97 |

Avant d'interpréter les résultats des modélisations de ces deux isothermes il faut rappeler que :

L'équation de Langmuir basée sur la fixation d'une couche mono moléculaire d'adsorbant est étudiée parallèlement à l'équation de Freundlich qui permet souvent une représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre un l'adsorbant et la surface d'un support solide l'adsorbant).

D'après les résultats obtenus par la linéarisation et après la modélisation des isothermes d'adsorption (Langmuir, Freundlich), on observe que le coefficient de corrélation de Freundlich est le meilleur pour tous les isothermes d'adsorption et égal à $R^2=0.998$, les valeurs de Kf et n sont de l'ordre de [(183.2,73)] mmole/g et de (1.62 , et 0.65) pour les montmorillonites sodiques organophiles , de [(193.98, 106,15)] mmole/g et (2.3 ,1.2) pour les montmorillonites activées organophiles .

Ces résultats indiquent qu'ilya donc une adsorption multicouche due à l'adsorption des anions des phosphates avec interactions entre les molécules adsorbées et les adsorbants. Dans une étude similaire, Shu et al(1997) et Bereket et al (1997) attribuent ce phénomène à l'existence de plusieurs types d'interaction et pensent que l'adsorption des anions (KH_2PO_4) sous forme des anions sur des matériaux aluminosilicates est de type chimique et se fait de manière plus énergétique[108-109].

V. 6. Etude thermodynamique :

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$).

La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Lorsqu'on trace la courbe $\ln(q_e/c_e) = f(1/T)$, on obtient une droite d'ordonnée à l'origine S/R et de pente H/R . Les résultats expérimentaux, à partir de l'équation (V.14). Sont représentés dans les figures (V.59. V.60)et sont regroupés dans le tableauV.10 .

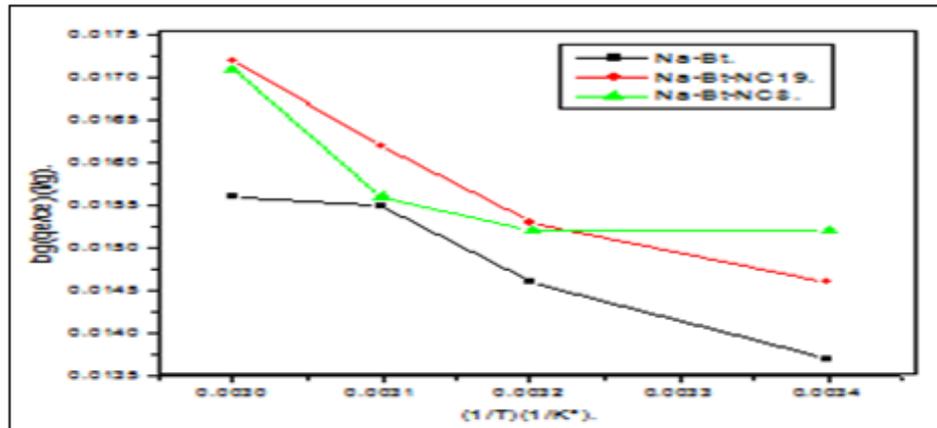


Figure V.59. Représentation DeL'Equation De Von't Hoff Sur L'Adsorption De (KH₂PO₄) Pour Les Bentonites (Na-Bt, Na-Bt-NC19, Na-Bt-NC8).

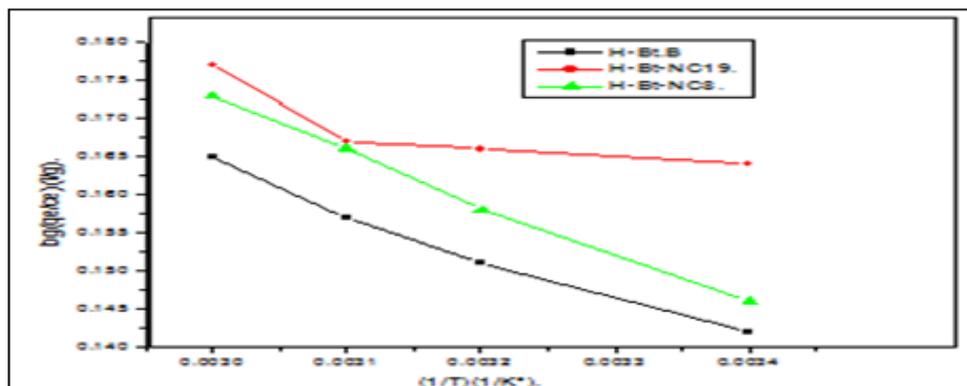


Figure V.60. Représentation De L'Equation De Von't Hoff Sur L'Adsorption De (KH₂PO₄) Par Les Bentonites (H-Bt, H-Bt-NC₁₉, H-Bt-NC₈).

Tableaux V.9 : Les paramètres thermodynamiques de dihydrogénates phosphate De potassium (KH₂PO₄) sur Les argiles étudiées (Na-Bt,Na-Bt-NC₁₉, Na-Bt-NC₈,H-Bt, H-Bt-NC₁₉,H-Bt-NC₈) :

D'après les résultats que nous avons obtenus dans le **Tableau V.9**, nous constatons que

| L'Adsorbant | L'Adsorbat | Les Paramètres Thermodynamiques |
|-------------|------------|---------------------------------|
|-------------|------------|---------------------------------|

pour toutes les températures utilisées, (298.15K°, 318.15K°, 338.15K°), respectivement que

| | | T(K) | ΔH° (kJ/mol) | ΔS° (kJ/mol) | ΔG° (KJ/ mol.K) |
|----------------|-----------------------------------------------|---------|---------------------------|---------------------------|------------------------------|
| | | | 6.5 | 0.048 | |
| | | 298.15. | | | -7.98 |
| Na-Bentonite | KH ₂ PO ₄ | 318.15 | | | -8.46 |
| | | 338.15 | | | -8.94 |
| | | | | | -9.91 |
| | | | 6.3 | 0.047 | -7.96 |
| | | 298.15 | | | |
| Na-Bt-N-C19H42 | KH ₂ PO ₄ | 318.15 | | | -8.43 |
| | | 338.15 | | | |
| | | | | | -8.91 |
| | | | | | -9.87 |
| | | | 5.7 | 0.046 | -8.09 |
| Na-Bt-NC8H16 | KH ₂ PO ₄ | 298.15 | | | -8.55 |
| | | | | | -9.01 |
| | | 318.15 | | | |
| | | 338.15 | | | -9.94 |
| | | | 4.96 | 0.043 | -7.93 |
| H-Bentonite | K ₂ H ₂ PO ₄ | 298.15 | | | -8.37 |
| | | | | | -8.80 |
| | | 318.15 | | | |

| | | | | | |
|---------------|-----------------------------------------------|--------|------|-------|-------|
| | | 338.15 | | | 9.66 |
| | | 298.15 | 6.62 | 0.049 | -7.98 |
| H-Bt-N-C19H42 | K ₂ H ₂ PO ₄ | | | | -8.47 |
| | | 318.15 | | | |
| | | 338.15 | | | -8.95 |
| | | | | | -9.93 |
| | | | 5.32 | 0.045 | -8.12 |
| H-Bt-NC8H16 | K ₂ H ₂ PO ₄ | 298.15 | | | |
| | | | | | -8.57 |
| | | 318.15 | | | -9.02 |
| | | 338.15 | | | -9.92 |

l'analyse de ces paramètres thermodynamiques indique que le processus d'adsorption du KH₂PO₄ sous forme des anions (H₂PO₄⁻¹) se fait avec spontanéité et faisabilité.

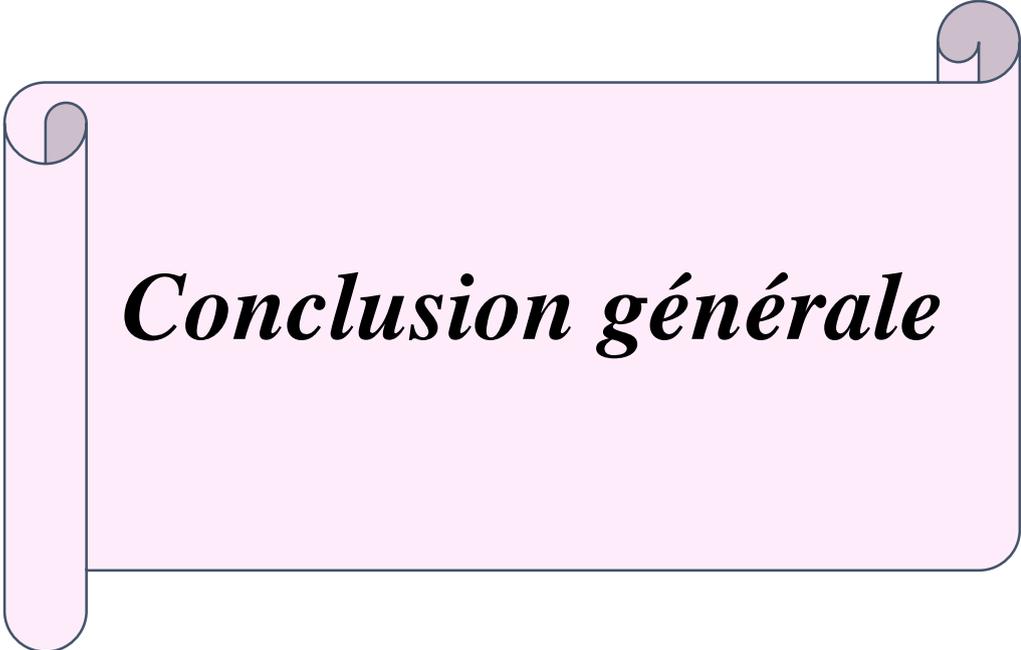
Les valeurs positives de ΔH^0 entre [(4.96-6.627)KJ/mol] suggèrent que le processus d'adsorption semble être endothermique [109]. La variation d'entropie (ΔS^0) est une mesure du désordre. Les transformations spontanées vont dans le sens d'une augmentation du désordre. Dans notre cas, on remarque que les valeurs de l'entropie d'activation sont faibles, ce qui signifie que les anions des phosphates sous forme (H₂PO₄⁻¹) à l'interface solide-liquide sont moins organisés.

Cela signifie qu'avant que l'adsorption ne se produise, les anions des (H₂PO₄⁻¹) près de la surface de l'adsorbant sont dans un état plus ordonné.

Nous avons distingué également que ΔG^0 diminue avec l'augmentation de la température. Ceci peut expliquer que la spontanéité existe à des faibles températures.

$\Delta G^0 < 0$ ceci confirme que la réaction est favorable.

Ces résultats sont en accord avec Yu-yang sur une montmorillonite et par Zahaf et *al* sur des montmorillonites brutes et organophiles sur trois métaux (Pb, Cu et Al) indiquant que l'adsorption se fait par un processus endothermique et avec une réaction spontanée et favorable. [42-98].



Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale.

Cette présente étude avait pour objectif principal, la valorisation de la bentonite algérienne sodique et modifiés ou bien organophile destinées à l'élimination des phosphates des eaux usés responsable de l'eutrophisation .

Notre travail comporte deux volets, le premier s'est axé sur le mode de préparation et de caractérisation de matériaux à partir d'une bentonite algérienne provenant de gisement de Maghnia.

A partir de différentes synthèses et traitements, nous sommes arrivés à obtenir des matériaux très différents dans leur structure, leur surface avec des propriétés et des caractéristiques différentes les unes des autres. Tandis que, dans le deuxième volet, nous nous sommes intéressés à l'élimination du Dihydrogène phosphate du potassium ($H_2PO_4^-$) par l'adsorption sur ces matériaux et l'étude de l'effet de certains paramètres tel que :

- ** effet de la concentration initiale.
- ** Effet le temps du contact.
- ** Effet du PH.
- ** Effet de la température, sur cette élimination.

Nous avons synthétisé plusieurs matrices argileuses sous forme des adsorbants à base de la bentonite sodique, (Montmorillonite), et de la Montmorillonite Activée, les échantillons obtenus sont:

- ✓ **Montmorillonite sodique : Mnt-Na, Mnt-Na-C19, Mnt-Na-C8.**
- ✓ **Montmorillonite sodique Activée: Mnt-Na-act, Mnt-Na-act-C19, Mnt-Na-act-C8.**

Les adsorbants activés ont été préparés par l'activation avec l'acide Chlorure Hydrique (HCl) à $0.25 \cdot 10^{-2} M$, et les adsorbants organophiles ont été préparés par l'intercalation des alkylamines: Dialyl Di Méthyl Ammonium Chloride (DDMAC, $C_8H_{16}NCl$), et Hexa Cètyl Ammonium Bromide (HCTMABr, $C_{19}H_{42}NBr$) dans l'espace interfoliaire où des adsorbants très hydrophobes et organophiles ont été obtenus.

Tous ces adsorbants préparés ont été soumis à différentes caractérisations qui nous ont permis de mieux apprécier leurs propriétés. Les résultats de leurs caractérisations par différents types d'analyses tels ceux :

Conclusion générale

- ✓ la composition chimique par fluorescence X (FX) de notre adsorbants étudiées indiquent les deux Bentonites : Brute et Sodique sont principalement composées de silicates (SiO_2) et d'Alumine (Al_2O_3).

- ✓ Le rapport massique $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ représente l'indice caractéristique de la montmorillonite telles que les valeurs de ce rapport sont égales à 3.23 dans le cas de la bentonite Brute et 3.77 dans le cas de la Bentonite purifiée et sodique , ces valeurs sont en accord avec les valeurs affirmées pour la pureté de la montmorillonite qui est entre [2 et 5.5] .

- ✓ La diminution de taux des métaux suivants : Al_2O_3 ; Fe_2O_3 ; CaO ; MgO ; P_2O_5 ; après la purification de la Bentonite Brute.

- ✓ Une diminution de la perte à feu (PAF) de la montmorillonite purifiée et sodique par rapport à la montmorillonite brute ; ceci est due essentiellement à l'élimination de la matière organique lors de la purification.
- ✓ En parallèle l'augmentation de la teneur d'oxyde de sodium (Na_2O) de la bentonite brute après la purification elle passe de 1.74 % à 3.97%.

Les résultats de même analyse Chimique par (FX) sur les matrices argileuses activés montrent :

Augmentation de contenu (Taux) de la couche tétraédrique de silicium après leur activation avec l'acide chlore hydrique elle passe de 52.23% à 61.80 % due à la remobilisation des cations octaédriques d'alumine, et la dissolutions des autres métaux concernant oxyde ferrique, calcium et titane ,ces derniers sont décalé dans la solution .

la diminution de contenu d'alumine Al_2O_3 , elle passe de 13.83 à 11.85 presque de 30% ,le contenu de Fe_2O_3 près de 20% ; MgO presque à 15% ,ce qui démontrent leurs dissolutions partielle , et dans la plus part des cas presque complète.

Aussi la composition Minéralogique par l'analyse diffractométrique (DRX) de notre adsorbants montrent des variations dans les espaces interfeoliaire , indiquent une bonne purification avec la diminution de leurs espace interfoliaire elle passe de 15.35°A dans le cas de la montmorillonite Brute à 12.41°A de la bentonite purifié et sodique ,ce qui montre une bonne purification ,suivit aussi par l'augmentation de leurs distance interfoliaire après leurs activation acide à faible concentration d'acide Chlore Hydrique elle varie de 12.41°A à 13.98° ,ce qui indique une bonne activation .

les résultats de même analyse (DRX) pour les adsorbants pontés par les deux tensions actifs (DDMACl , HCTMABr) montrent l'augmentation de leurs distances réticulaires de ces matrices telles ceux pour (Na-Bt 12.41°A à 14.55°A pour le DDMACl , et de 15.60°A pour HCTMABr , et pour (H-Bt 13.98°A à 14.98°A pour le DDMACl et de la montmorillonite sodique et 18.48 \AA pour la HCTMABr , ces résultats indiquent que les surfactants ont été bien intercalés dans l'espace inter lamellaire des deux adsorbants

Conclusion générale

(sodique et activé) .

- ✓ Les spectres IR ont montré que les matériaux que nous avons synthétisés sont bien des structures di octaédrique. En effet les bandes intenses à 3620, 3440 cm^{-1} et la bande à 915 cm^{-1} caractérisent les minéraux argileux de la famille de la bentonite. L'apparition des bandes de vibration de valence symétrique (allant de 2858 à 2851 cm^{-1}) et anti symétrique (allant de 2927 à 2921 cm^{-1}) de CH_2 montre aussi que les tensioactifs sont bien intercalés dans les galeries de ces matériaux d'où l'obtention des argiles organophiles.
- ✓ Analyse Morphologique de notre adsorbants montrent le changement de leurs morphologie après la sodification, activation acide et leur greffage par les deux tensions actifs , deviennent poreuses , gonflés et homogènes ce qu'ils indiquent la formation des argiles organophiles poreuses , hydrophiles , et hydrophobes.

Le second volet de notre travail a été consacré à la présentation des résultats d'essais expérimentaux que nous avons réalisés dans le cadre de cette étude.

- ✓ L'élimination du Dihydrogénate phosphate de potassium sous forme des anions ortho phosphate du potassium ($\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$) par les différents adsorbants a été réalisé en fonction de l'influence de différents paramètres comme La concentration initiale, le pH de la solution, le temps de contact, la température. Les principaux résultats de cette étude montrent que :

L'influence de la concentration initiale sur les différents adsorbants nous constatons que :

- les bentonites sodiques, et sodique Na-B_t , organophiles pontées par les deux tensions actives $\text{Na-B}_t\text{-NC}_{19}\text{H}_{42}$, $\text{Na-B}_t\text{-N-C}_8\text{H}_{16}$ que le taux d'élimination de ce dernier

Est plus important quelle que soit la concentration de la solution (KH_2PO_4) par rapport les adsorbants activés, et activés organophiles à cause des sites actifs de leurs surface par le mécanisme physique , d'où par l' application les forces d'attraction de vander wals et initiation d'hydrolyse d'oxyde l'alumine de la couche octaédrique à partir de $\text{Al}(\text{OH})_3$ tends vers Al^{+3} , ce qu'il favorise attraction des anions (PO_4^{-1}), et la formation de ligand :

Bent-AlPO_4 d'unepart, et par échange ionique et leurs intercalation sur les feuillets des bentonites organophiles et leurs pontage par les cations d'ammonium quaternaires (N^+H_4) des deux tensions actives utilisés dans notre étude ,ces résultats sont en accord avec les littérateurs [92-93].

- ✓ L'adsorption de ce dernier ($\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$) est fiable dans tous les adsorbants mais plus prédominé dans la bentonite activée et les argiles organophiles activés par le premier tension actif (HCTMABr) dans les pH acides.

Conclusion générale

- ✓ Le taux d'adsorption du Dihydrogénate phosphate de potassium ($\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$) dans différent température augmente avec l'augmentation de la température mais à partir de 65°C , la vitesse d'adsorption de ce dernier sera diminuée, ce qu'il informe que la température joue le rôle d'un catalyseur (accélérateur) dans le domaine d'adsorption mais dans un intervalle bien défini et limité.
- ✓ L'étude de la cinétique d'adsorption du Dihydrogénate phosphate de potassium ($\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$) en fonction de la concentration initial à différentes températures montrent que le processus d'adsorption est très rapide, dans la première heure dans les adsorbants concernant la montmorillonite sodique et activé, et à partir de 90 min pour les argiles organophiles (activés et sodiques), et l'équilibre atteint à partir de 45 minutes pour les deux matrices argileuses sodique et activé, et à partir de 70 min pour les argiles organophiles sodiques et 80 min pour les argiles organophiles activés.

Notamment : L'étude des mécanismes de l'adsorption du KH_2PO_4 sur les six adsorbants a fait l'objet de ce travail. Les résultats obtenus relatifs à la cinétique, la thermodynamique et les isothermes d'adsorption ont été exploités pour éclaircir le mode de fixation du KH_2PO_4 sous forme des anions ($\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$) sur les adsorbants (les argiles).

- L'étude de l'influence de la Température sur la cinétique a montré que le processus d'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre avec des coefficients de corrélation R^2 de pseudo-seconde-ordre plus proche de 1.
- La capacité d'adsorption d'Hydrogénates de phosphate du potassium sous forme ($\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$) augmente avec l'augmentation de la température surtout dans l'intervalle T ($^\circ\text{K}$) égale à $[298.15\text{K}^\circ-318.15\text{K}^\circ]$.

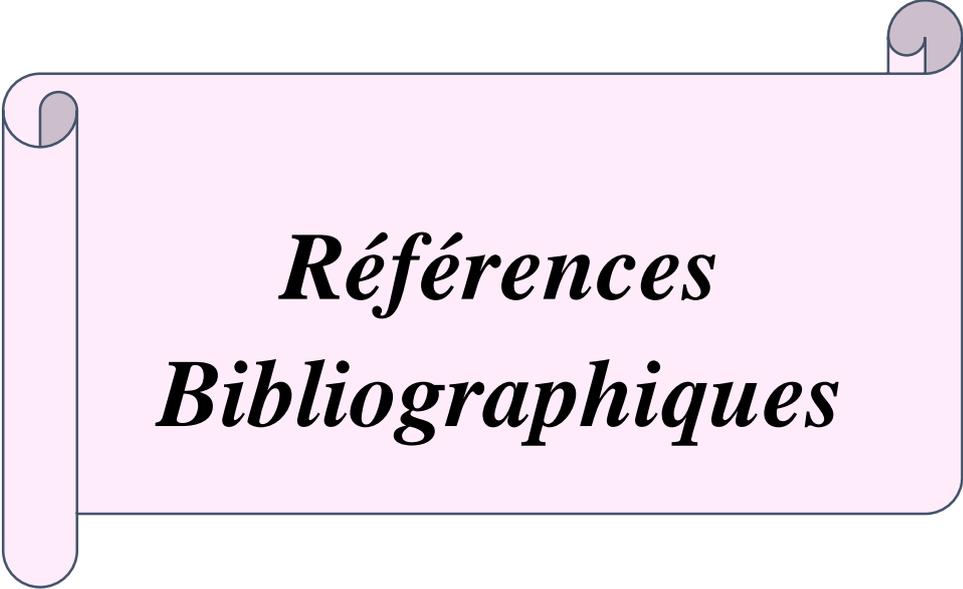
Par ailleurs, la diffusion intra particulaire semble être une étape non négligeable dans le processus de l'adsorption, d'où :

- L'apparition de deux phases, la première partie linéaire est due à la diffusion dans la couche limite d'interaction et la deuxième partie est attribuée à une diffusion intra-particule (diffusion de micropore) en particulier après les 45 min pour les bentonites sodiques et activées, et à partir de 60 premières minutes de la réaction pour les adsorbants sodiques organophiles et activés organophiles.
- Les modèles (modèle de Langmuir, et Freundlich) expriment mieux le type d'adsorption ; les molécules du KH_2PO_4 sous forme $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$ sont alors adsorbées en monocouches, suivit par leurs interactions au niveau des pores des adsorbants et la formation des multicouches (ligands, complexes) selon l'absorption chimique (réaction), d'après les valeurs (n, k_f) trouvés avec le modèle de Freundlich.

Conclusion générale

- Les valeurs différentes des trois paramètres thermodynamiques indiquent que la réaction est une sorption favorable, spontanée, et endothermique.

D'après ces conclusions nous constatons que les molécules de KH_2PO_4 sous forme des anions ($\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$) vérifient le phénomène de la sorption (physico-chimique).



***Références
Bibliographiques***

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques :

[1] Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement (MATE). Etat de

L'environnement et politiques suivies. Alger. Algérie, 2003.

[2] Y. Kehila et al. Approche méthodologique pour la mise en place d'outils de conception, de suivi et de contrôle des installations de traitement et d'élimination des déchets solides urbains dans les Pays en Développement (PED): rôle de la recherche interuniversitaire. Mostaganem.

Algérie, 2006.

[3] S. Cailler, S. Henin. Minéralogie des argiles, Masson et Cie 1963.

[4] G. Millot., Géologie des argiles, Tome 1, Masson 1954.

[5] R. Morel. « Les sols cultivés. Lavoisier, Tec. Et Doc., Paris », 1989.

[6] G. Kahr, F.T. Madsen, Determination of the cation exchange capacity and the surface

area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption, Appl. Clay. Sci, 9, 327(1995).

[7] S. Bouzid, Adsorption des différents polluants sur des argiles , Thèse de Magistère, Université de Mascara, 2014, Alger.

[8] J. Temuujin, T. Jadamobaa, G. Burmaa , S. Erdenechimeg, J. Amarsana, and Mackenzie, K.J.D. (2004) Characterization of Acid Activated Montmorillonite from Tuulant (Mongolia). Ceramics International, 30, 251-255. [http://dx.doi.org/10.1016/S0272-842\(03\)00096-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0272-842(03)00096-8)

[9] P. F. Luckham, and S. Rossi . « Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions » Adv. Colloidal Interface Sci., 1999 , 82, 43-92 .

[10] N. Jozja. , Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi échelle d'une bentonite magnésienne ,. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité. Thèse de doctorat », de l'Université d'Orléans, 2003.

[11] Eslinger., Et Peaver., " Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPMS Short course 22". Soc. Economic paleontologists and mineralogists , Tulsa, USA, 1988.

Références Bibliographiques

- [12] B. Osthaus., Kinetic study on montmorillonite and nontronite by the acid-dissolution technique, Publication authorized by Executive Vice-President, Gulf Research and Development Company, Pittsburg , Pennsylvania.
- [13] J. J. Fripiat., Et al ., Etude de l'adsorption des amines par la montmorillonite, Bull. Soc.Chim. France, (1962). P617-644.
- [14] E. L.Tanavi, C.Volzone ., Adsorption of sulphuric acid on smectite from acidic aqueous solution, Ceramic, 1999, 45.pp.133-136.
- [15] M. Önal, and Y. Sari kaya , Preparation and Characterization of Acid-Activated Bentonite Powders., Powder Technology, (2001) , 172, 14-18.
- [16] H. Noyan ., Önal, M. and Y. kaya .Sari ., The Effect of Sulfuric Acid Activation on Crystallinity, Surface Area, Porosity, Surface Acidity and Bleaching Power of a Bentonite. Food Chemistry., (2007) ,105, 156-163.
- [17] A. Steudel, Batenburgm , L.F. Fisher, H.R., Weidler, P.G. and Emmerich, K. (2009) Alteration of Swelling Clays by Acid Treatment. Applied Clay Science, 44, 105-115.
- [18] Zaghouan-Boudiaf, M. Boutahala. 2011 « Kinetic analysis of 2, 4, 5-trichlorophenol adsorption onto acid-activated montmorillonite from aqueous solution. International Journal of Mineral Processing 100, 72–78 ».
- [19] P.T. Zorica ., B.A.Svetlana ., M.B . Biljana ., A.P. Vesna ., R.Đ. Aleksandar., and B.C. Svjetlana ., Modification of Smectite Structure by Sulphuric Acid and Characteristics of the Modified Smectite. Journal of Agricultural Sciences., (2011) 56, 25-35.
- [20] M .Amrani .,Et S. Bendou ., Effect of Hydrochloric Acid on the Structural of Sodic-Bentonite Clay, publication in The Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 2014, 2,404-413.



Annexe

Annexe

Annex A:

Tableau 1. Evolution de la densité optique en fonction de longueur d'onde

| | | | | | | | | | | |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| λ (nm) | 420 | 450 | 470 | 490 | 520 | 530 | 600 | 710 | 760 | 830 |
| D | 0.11 | 0.22 | 0.33 | 0.44 | 0.50 | 0.55 | 0.61 | 0.73 | 0.80 | 0.99 |

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

| | | | | | | |
|---------------------|------|---------|---------|----------|----------|----------|
| C(g/l). | 0.00 | (4/250) | (8/250) | (12/250) | (16/250) | (20/250) |
| Absorbance (A,D) | 0,00 | 0,260 | 0,448 | 0,660 | 0,800 | 0,990 |

Annex B:

1.Influence de la concentration.

1.1.Ben-Na.

| KH ₂ PO ₄ | C _e (mg/l) | C ₀ -C _e | Taux d'élimination (%) |
|---------------------------------|-----------------------|--------------------------------|------------------------|
| 20 | 9.2 | 0.54 | 54 |
| 40 | 10.4 | 0.74 | 74 |
| 60 | 11.6 | 0.80 | 80 |
| 80 | 13.6 | 0.83 | 83 |
| 100 | 14.4 | 0.86 | 86 |

Annexe

1.2.Bent-C19H44NBr.

| KH_2PO_4 | $C_e(\text{mg/l})$ | C0-Ce | Tauxd'élimination (%) |
|--------------------------|--------------------|----------------|-----------------------|
| 20 | 7.6 | 0.62 | 62 |
| 40 | 8.8 | 0.78 | 78 |
| 60 | 10.4 | 0.83 | 83 |
| 80 | 11.6 | 0.86 | 86 |
| 100 | 11.90 | 0.88 | 88.2 |

1.3.Bent-C8H16NCl.

| KH_2PO_4 | $C_e(\text{mg/l})$ | C0-Ce | Tauxd'élimination (%) |
|--------------------------|--------------------|----------------|-----------------------|
| 20 | 8.4 | 0.58 | 58 |
| 40 | 9.6 | 0.76 | 76 |
| 60 | 10.8 | 0.82 | 82 |
| 80 | 12.4 | 0.85 | 85 |
| 100 | 13.6 | 0.864 | 86.4 |

1.4.Bent-H.

| KH_2PO_4 | $C_e(\text{mg/l})$ | C0-Ce | Tauxd'élimination (%) | |
|--------------------------|--------------------|----------------|-----------------------|--|
| 20 | 8.80 | 0.56 | 56 | |
| 40 | 8.4 | 0.58 | 58 | |
| 60 | 7.48 | 0.626 | 62.6 | |
| 80 | 6.92 | 0.654 | 65.4 | |
| 100 | 6.72 | 0.664 | 66.4 | |
| | 6.88 | 0.656 | 65.6 | |

Annexe

1.5.Bent-H-C19H44NBr.

| KH_2PO_4 | $C_e(\text{mg/l})$ | C_0-C_e | Taux d'élimination (%). | |
|--------------------------|--------------------|-----------|-------------------------|--|
| 20 | 8.4 | 0.58 | 58 | |
| 40 | 7.6 | 0.62 | 62 | |
| 60 | 7.08 | 0.646 | 64.6 | |
| 80 | 6.40 | 0.680 | 68.0 | |
| 100 | 6.12 | 0.694 | 69.4 | |
| | 6.16 | 0.692 | 69.2 | |

1.6.Bent-H-C8H16NCl.

| H_2PO_4 | $C_e(\text{mg/l})$ | C_0-C_e | Taux d'élimination (%). | |
|-------------------------|--------------------|-----------|-------------------------|--|
| 20 | 8.62 | 0.569 | 56.9 | |
| 40 | 7.92 | 0.604 | 60.4 | |
| 60 | 7.32 | 0.634 | 63.4 | |
| 80 | 6.80 | 0.660 | 66.0 | |
| 100 | 6.48 | 0.676 | 67.6 | |
| | 6.62 | 0.669 | 66.9 | |

Annexe

AnnexC:

1.Influence de PH.

1.1.Ben-Na.

| PH | C _e (mg/l) | C ₀ -C _e | Tauxd'élimination (%) |
|-------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 3.3 | 10.52 | 0.474 | 47.4 |
| 4.1 | 10.16 | 0.492 | 49.5 |
| 6.7 | 9.6 | 0.52 | 55.6 |
| 8.3 | 10.8 | 0.46 | 50.8 |
| 9.90 | 11.6 | 0.42 | 57.8 |
| 12.90 | 11.80 | 0.41 | 56.6 |

1.2.Bent-C₁₉H₄₄NBr.

| PH | C _e (mg/l) | C ₀ -C _e | Tauxd'élimination (%) |
|-------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 3.3 | 10 | 0.5 | 50 |
| 4.1 | 9.84 | 0.508 | 50.8 |
| 6.7 | 8.4 | 0.58 | 58 |
| 8.3 | 7.6 | 0.62 | 62 |
| 9.90 | 7.52 | 0.624 | 62.4 |
| 12.90 | 7.72 | 0.614 | 61.4 |

Annexe

1.3.Bent-C8H16NCl.

| PH | C _e (mg/l) | C ₀ -C _e | Tauxd'élimination (%) |
|-------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 3.3 | 10.24 | 0.488 | 48.8 |
| 4.1 | 9.96 | 0.502 | 50.2 |
| 6.7 | 9.52 | 0.524 | 52.4 |
| 8.3 | 8.40 | 0.58 | 58 |
| 9.90 | 7.96 | 0.602 | 60.2 |
| 12.90 | 8.20 | 0.59 | 59 |

1.4.Bent-H.

| PH | C _e (mg/l) | C ₀ -C _e | Tauxd'élimination (%) |
|-------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 3.3 | 8.80 | 0.56 | 56 |
| 4.1 | 8.4 | 0.58 | 58 |
| 6.7 | 7.48 | 0.626 | 62.6 |
| 8.3 | 6.92 | 0.654 | 65.4 |
| 9.90 | 6.72 | 0.664 | 66.4 |
| 12.90 | 6.88 | 0.656 | 65.6 |

1.5.Bent-H-C19H44NBr.

| PH | C _e (mg/l) | C ₀ -C _e | Tauxd'élimination (%) |
|-------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 3.3 | 8.4 | 0.58 | 58 |
| 4.1 | 7.6 | 0.62 | 62 |
| 6.7 | 7.08 | 0.646 | 64.6 |
| 8.3 | 6.40 | 0.680 | 68.0 |
| 9.90 | 6.12 | 0.694 | 69.4 |
| 12.90 | 6.16 | 0.692 | 69.2 |

Annexe

1.6.Bent-H-C₈H₁₆Cl.

| PH | C _e (mg/l) | C ₀ -C _e | Taux d'élimination (%) |
|-------|-----------------------|--------------------------------|------------------------|
| 3.3 | 8.62 | 0.569 | 56.9 |
| 4.1 | 7.92 | 0.604 | 60.4 |
| 6.7 | 7.32 | 0.634 | 63.4 |
| 8.3 | 6.80 | 0.660 | 66.0 |
| 9.90 | 6.48 | 0.676 | 67.6 |
| 12.90 | 6.62 | 0.669 | 66.9 |

AnnexD:

1.Influence de la température.

1.1.Ben-Na.

| TC° | C _e | C _e (mg/l) | C ₀ -C _e | Taux d'élimination (%) |
|----------|----------------|-----------------------|--------------------------------|------------------------|
| 298.15K° | 2.50 | 10 | 0.5 | 50 |
| 308.15K° | 1.87 | 7.48 | 0.626 | 62.6 |
| 318.15K° | 1.77 | 6.12 | 0.694 | 66.4 |
| 338.15K° | 1.74 | 6.96 | 0.652 | 65.2 |

1.2.Bent-C₁₉H₄₄NBr.

Annexe

| TC° | Ce | C _e (mg/l) | C ₀ -Ce | Taux d'élimination (%) |
|----------|------|-----------------------|--------------------|------------------------|
| 298.15K° | 2.36 | 9.44 | 0.528 | 52.8 |
| 308.15K° | 1.82 | 7.28 | 0.636 | 63.6 |
| 318.15K° | 1.67 | 6.68 | 0.67 | 67 |
| 338.15K° | 1.69 | 6.76 | 0.662 | 66.2 |

1.3.Bent-C₈H₁₆NCl.

| TC° | Ce | C _e (mg/l) | C ₀ -Ce | Taux d'élimination (%) |
|----------|------|-----------------------|--------------------|------------------------|
| 298.15K° | 2.41 | 9.64 | 0.518 | 51.8 |
| 308.15K° | 1.90 | 7.6 | 0.620 | 62 |
| 318.15K° | 1.70 | 6.80 | 0.66 | 66 |
| 338.15K° | 1.72 | 6.88 | 0.656 | 65.6 |

1.4.Bent-H.

| TC° | Ce | C _e (mg/l) | C ₀ -Ce | Taux d'élimination (%) |
|----------|------|-----------------------|--------------------|------------------------|
| 298.15K° | 2.46 | 9.84 | 0.508 | 50.8 |
| 308.15K° | 1.80 | 7.20 | 0.64 | 64 |
| 318.15K° | 1.69 | 6.68 | 0.666 | 66.6 |
| 338.15K° | 1.71 | 6.84 | 0.658 | 65.8 |

Annexe

1.5.Bent-H-C19H44NBr.

| TC° | Ce | C _e (mg/l) | C0-Ce | Tauxd'élimination (%) |
|----------|------|-----------------------|-------|-----------------------|
| 298.15K° | 2.30 | 9.2 | 0.54 | 58 |
| 308.15K° | 1.76 | 7.04 | 0.65 | 65 |
| 318.15K° | 1.65 | 6.60 | 0.67 | 67 |
| 338.15K° | 1.68 | 6.72 | 0.664 | 66.4 |

1.6.Bent-H-C8H16NCl.

| TC° | Ce | C _e (mg/l) | C0-Ce | Tauxd'élimination (%) |
|----------|------|-----------------------|-------|-----------------------|
| 298.15K° | 2.10 | 8.4 | 0.58 | 54 |
| 308.15K° | 1.78 | 7.08 | 0.646 | 64.6 |
| 318.15K° | 1.67 | 6.68 | 0.666 | 66.6 |
| 338.15K° | 1.70 | 6.80 | 0.660 | 66 |

Annexe

Annex E .

Modélisation de la cinétique en fonction de la température.

1.Modèle pseudo premier ordre .

| Echantillons | C ₀ (mg/l) | T (K°) | Equations |
|---------------------------|-----------------------|-----------------|------------------|
| Bent-Na. | 20 | 298.15 | Y= -0.024X+0.446 |
| | | 318.15 | Y=-0.011X+0.355 |
| | | 338.15 | Y=-0.024X+0.497 |
| Bent-Na-C19H44NBr. | | 298.15 | Y=-0.021X+0.101 |
| | | 318.15 | Y=-0.034X+0.509 |
| | | 338.15 | Y=-0.056X+1.211 |
| Bent-Na-C8H17NCl | | 298.15 | Y=-0.063X+0.893 |
| | | 318.15 | Y=-0.033X+0.933 |
| | | 338.15 | Y=-0.08X+0.101 |
| Bent-H. | | 298.15 | Y=-0.066X+1.427 |
| | | 318.15 | Y=-0.048X+0.966 |
| | | 338.15 | Y=-0.029X+0.637 |
| Bent-H-C19H44NBr | 298.15 | Y=-0.008X+0.101 | |
| | 318.15 | Y=-0.029X+0.637 | |
| | 338.15 | Y=-0.063X+0.637 | |
| Bent-H-C8H17NCl | 298.15 | Y=-0.006X+0.255 | |
| | 318.15 | Y=-0.055X+0.415 | |
| | 338.15 | Y=-0.031X+0.971 | |

Annexe

Annex F.

Modélisation de la cinétique en fonction de la température.

2. Modèle pseudo seconde ordre .

| Echantillons | C ₀ (mg/l) | T (K°) | Equations |
|---------------------------|-----------------------|----------------|-----------------|
| Bent-Na. | 20 | 298.15 | Y=0.022X+0.014 |
| | | 318.15 | Y=0.015X+0.042 |
| | | 338.15 | Y=0.018X+0.028 |
| Bent-Na-C19H44NBr. | | 298.15 | Y=0.020X+0.018 |
| | | 318.15 | Y=0.017X+0.028 |
| | | 338.15 | Y=0.014X+0.041 |
| Bent-Na-C8H17NCl | | 298.15 | Y= 0.021X+0.019 |
| | | 318.15 | Y=0.015X+0.033 |
| | | 338.15 | Y=0.015X+0.046 |
| Bent-H. | | 298.15 | Y=0.020X+0.015 |
| | | 318.15 | Y=0.015X+0.033 |
| | | 338.15 | Y=0.016X+0.034 |
| Bent-H-C19H44NBr | | 298.15 | Y=0.017X+0.028 |
| | | 318.15 | Y=0.016X+0.006 |
| | | 338.15 | Y=0.013X+0.036 |
| Bent-H-C8H17NCl | 298.15 | Y=0.018X+0.03 | |
| | 318.15 | Y=0.013X+0.041 | |
| | 338.15 | Y=0.014X+0.064 | |

Annexe

Annex G.

Modélisation de la cinétique en fonction de la température.

3. Modèle de Diffusion Intra particulaire.

| Echantillons | C ₀ (mg/l) | T (K°) | Equations |
|---------------------------|-----------------------|--------------|---------------|
| Bent-Na. | 20 | 298.15 | 4.06X+20.89. |
| | | 318.15 | 5.183X+22.66. |
| | | 338.15 | 4.833X+21.00 |
| Bent-Na-C19H44NBr. | | 298.15 | 3.577X+21.50 |
| | | 318.15 | 4.475X+23.64 |
| | | 338.15 | 4.180X+23.14 |
| Bent-Na-C8H17NCl | | 298.15 | 4.286X+22.09. |
| | | 318.15 | 5.215X+25.22 |
| | | 338.15 | 4.952X+22.87. |
| Bent-H. | | 298.15 | 4.735X+21.91. |
| | | 318.15 | 5.947X+25.59. |
| | | 338.15 | 5.465X+23.42. |
| Bent-H-C19H44NBr | | 298.15 | 4.046X+20.89. |
| | | 318.15 | 5.183x+22.66 |
| | | 338.15 | 4.833x+21 |
| Bent-H-C8H17NCl | 298.15 | 4.676X+21.16 | |
| | 318.15 | 5.619X+24.15 | |
| | 338.15 | 5.375X+22.17 | |

Annexe

Annex H.

Modélisation des isothermes :

Tableau 1: Détermination des isothermes de LANGMUIR et FREUNLICH pour la bentonite sodique

B-Na à T = 308.15 K°.

| [KH ₂ PO ₄] | Ce (mg/l) | X =(C ₀ -C _e) | 1/Ce | m/X | Ln (Ce) | Ln (X/m) |
|------------------------------------|-----------|--------------------------------------|-------|---------|---------|----------|
| 20 | 9.2 | 10.8 | 0.108 | 0.00925 | 0.832 | 4.682 |
| 40 | 10.4 | 29.6 | 0.096 | 0.00337 | 0.955 | 5.69 |
| 60 | 11.6 | 48.4 | 0.086 | 0.00206 | 1.064 | 6.18 |
| 80 | 13.6 | 66.4 | 0.074 | 0.00150 | 1.223 | 6.49 |
| 100 | 14.4 | 85.6 | 0.069 | 0.00168 | 1.280 | 6.75 |

Tableau 2: Détermination des isothermes de LANGMUIR et FREUNLICH pour la bentonite sodique

B-Na-C19H44NBr à T = 308.15 K°.

| [KH ₂ PO ₄] | Ce (mg/l) | X =(C ₀ -C _e) | 1/Ce | m/X | Ln (Ce) | Ln (X/m) |
|------------------------------------|-----------|--------------------------------------|-------|--------|---------|----------|
| 20 | 7.6 | 12.4 | 0.131 | 0.0080 | 2.03 | 4.820 |
| 40 | 8.8 | 31.2 | 0.113 | 0.0032 | 2.17 | 5.743 |
| 60 | 10.4 | 49.6 | 0.096 | 0.0021 | 2.34 | 6.206 |
| 80 | 11.6 | 68.4 | 0.086 | 0.0015 | 2.45 | 6.528 |
| 100 | 12.8 | 87.2 | 0.078 | 0.0011 | 2.55 | 6.770 |

Annexe

Tableau 3: Détermination des isothermes de LANGMUIR et FREUNLICH pour la bentonite sodique

B-Na-C8H17NCl à T = 308.15 K°.

| [KH ₂ PO ₄] | Ce (mg/l) | X =(C ₀ -C _e) | 1/Ce | m/X | Ln (Ce) | Ln (X/m) |
|------------------------------------|-----------|--------------------------------------|-------|--------|---------|----------|
| 20 | 8.4 | 11.6 | 0.119 | 0.0086 | 2.128 | 4.753 |
| 40 | 9.6 | 30.4 | 0.104 | 0.0033 | 2.262 | 5.717 |
| 60 | 10.8 | 49.2 | 0.093 | 0.0020 | 2.379 | 6.198 |
| 80 | 12.4 | 67.6 | 0.081 | 0.0015 | 2.517 | 6.516 |
| 100 | 13.6 | 96.6 | 0.074 | 0.0010 | 2.610 | 6.873 |

Tableau 4: Détermination des isothermes de LANGMUIR et FREUNLICH pour la bentonite sodique

B-H à T = 308.15 K°.

| [KH ₂ PO ₄] | Ce (mg/l) | X =(C ₀ -C _e) | 1/Ce | m/X | Ln (Ce) | Ln (X/m) |
|------------------------------------|-----------|--------------------------------------|--------|--------|---------|----------|
| 20 | 8.8 | 11.2 | 0.113 | 0.0089 | 2.17 | 4.72 |
| 40 | 10 | 30 | 0.1000 | 0.0033 | 2.30 | 5.70 |
| 60 | 11.2 | 48.8 | 0.089 | 0.0020 | 2.41 | 6.19 |
| 80 | 12 | 68 | 0.083 | 0.0015 | 2.48 | 6.522 |
| 100 | 12.4 | 87.6 | 0.080 | 0.0011 | 2.52 | 6.770 |

Annexe

Tableau 5: Détermination des isothermes de LANGMUIR et FREUNLICH pour la bentonite sodique

B-H-C19H42NBr à T = 308.15 K°.

| [KH ₂ PO ₄] | Ce (mg/l) | X=(C ₀ -C _e) | 1/Ce | m/X | Ln (Ce) | Ln (X/m) |
|------------------------------------|-----------|-------------------------------------|-------|---------|---------|----------|
| 20 | 7.92 | 12.08 | 0.126 | 0.0078 | 2.069 | 4.794 |
| 40 | 9.60 | 30.4 | 0.104 | 0.0032 | 2.261 | 5.717 |
| 60 | 10.80 | 49.2 | 0.093 | 0.00203 | 2.379 | 6.198 |
| 80 | 12 | 68 | 0.083 | 0.00147 | 2.485 | 6.522 |
| 100 | 12.3 | 86.8 | 0.076 | 0.00115 | 2.580 | 6.766 |

Tableau 6: Détermination des isothermes de LANGMUIR et FREUNLICH pour la bentonite

B-H-C8H17NCl à T = 308.15 K°.

| [KH ₂ PO ₄] | Ce (mg/l) | X=(C ₀ -C _e) | 1/Ce | m/X | Ln (Ce) | Ln (X/m) |
|------------------------------------|-----------|-------------------------------------|--------|--------|---------|----------|
| 20 | 8.8 | 11.2 | 0.114 | 0.0089 | 2.175 | 4.718 |
| 40 | 10 | 30 | 0.1000 | 0.0033 | 2.302 | 5.703 |
| 60 | 11.2 | 48.80 | 0.008 | 0.0020 | 2.416 | 6.190 |
| 80 | 12.4 | 67.6 | 0.081 | 0.0015 | 2.518 | 6.516 |
| 100 | 13.6 | 86.4 | 0.074 | 0.0016 | 2.610 | 6.762 |

Résumé

Résumé

La pollution des eaux et sols, accidentellement ou volontairement par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

L'objectif de ce travail a pour centre d'intérêt principal, la valorisation de la bentonite algérienne sodique et modifiée ou bien organophile destinée à l'élimination des phosphates des eaux usées responsables de l'eutrophisation. Ces bentonites avaient la capacité de greffage et de rétention des Hydrogénates phosphates de potassium ($K_2H_2PO_4$) sous forme des anions de type ortho phosphate sous forme de dihydrogène phosphate de potassium ($H_2PO_4^-$).

Mots clés : Bentonite, phosphate, greffage, valorisation

Abstract

The pollution of waters and soils, accidentally or deliberately by some industrial (hydrocarbons, phenols, dyes) or agricultural (pesticides, fertilizers, etc.) chemicals, is a source of environmental degradation and is currently causing a particular interest at the international level.

The main focus of this work is the valorization of Algerian sodium bentonite modified or organophilic for the elimination of phosphates wastewater responsible for eutrophication. These bentonites had the capacity for grafting and retention of hydrogenated potassium phosphates ($K_2H_2PO_4$) in the form of ortho phosphate type anions in the form of potassium dihydrogen phosphate ($H_2PO_4^{-1}$).

Key words: Bentonite, phosphate, grafting, recovery

ملخص

تلوث المياه والتربة بمواد كيميائية (المواد العضوية، المواد العطرية، الملونات) وكذلك ذات طبيعة فلاحية. (الاسمدة والأسمدة الفلاحية) وكذلك الفوسفات المؤثرة على سلامة المحيط وخاصة على الساحة البيئية عالميا ووطنيا. هدفنا الرئيسي هو استعمال الطين الجزائرية المتمثلة في البنتونيت من خلال التغيير في طبيعتها وبنيتها كيميائيا عن طريق تفاعلات الصوديوم والتفاعلات الحمضية المركبة للتغيير من طبيعتها التي كانت غير عضوية الى طبيعة عضوية. هذه الاخيرة تستعمل في امتصاص الكمية المناسبة والكافية من ثنائي الفوسفات المتواجدة في بقايا المياه الناتجة عن المؤسسات الصناعية مع احترام المبدأ الاقتصادي والتطبيقي للصناعة في بلدنا.

الكلمات المفتاحية

البنتونيت، الامتصاص، التغيير في البنية والطبيعة، الفوسفات.