

# وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



**Université KasdiMerbah – Ouargla**



Faculté des Sciences Appliquées  
Département de Génie des Procédés

## THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de  
**Doctorat Es Sciences**

**Etude de l'adsorption des composés  
organiques et minéraux par des  
aluminosilicates**

Option  
Génie Chimique

**Par**  
**IHADDADENE Belaid**

Devant le Jury

Segni LADJEL	Président	Prof. Université KASDI Merbah, Ouargla
Mohamed Réda OUAHRANI	Examineur	Prof. Université HAMMA Lakhdar d'El Oued
Noureddine GHERRAF	Examineur	Prof. Université Larbi BEN M'HIDI, Oum-Elbouaghi
Lakhdar SAKHRI	Directeur de thèse	Prof. Université KASDI Merbah, Ouargla
Ammar Hani AI-DUJAILI	Co-Directeur de thèse	Prof. Faculté des sciences Université de Jordanie

Année Universitaire : **2017**

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

قَالُوا سُبْحَانَكَ لَا عِلْمَ لَنَا إِلَّا مَا  
عَلَّمْتَنَا إِنَّكَ أَنْتَ الْعَلِيمُ الْحَكِيمُ

صدق الله العظيم  
سورة البقرة (32)

## Citation

---

Ceux qui parlent ne sont pas toujours ceux qui savent ; ceux qui savent ne sont pas toujours ceux qui parlent ; les meilleurs sont ceux qui parlent quand ils savent.

**A tous ceux qui me sont chers ;**

Et à tous ceux qui sont pour une **AlgérieAlgérienneet** **uneAlgérie de progrès**, qui sont à la fois hommes de science et de conscience dotés d'esprit rationnel, favorisant la réflexion avant l'action.

# Dédicaces

---

La reconnaissance est un devoir, de ce fait, Je dédie ce modeste travail :

## **À la mémoire de mon père :**

Pour lequel aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont il n'a cessé de me combler. Il ne peut être que fier de moi et que ma réussite n'est que résultat des longues années de ses sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit. Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de vous. Que dieu vous garde dans son vaste paradis

## **Et à tous ceux qui me sont chers, pour lesquels ma réussite leur tient à cœur :**

- Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de ma vive gratitude. Que dieu lui procure bonne santé et longue vie à mes côtés.
- Ma grand-mère et mon oncle Boudjemaa qui sont mon soutien moral et source de joie, de bonheur et de sentiments d'affection et d'amour.
- Mes frères et sœurs qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité. Tout mon bonheur et de les voir tous réussis dans leurs vie privé et professionnelle.
- Ma femme pour laquelle, je tiens à exprimer un immense merci et toute ma reconnaissance pour son soutien sans faille. Son amour et son énergie m'ont donné chaque jour la force nécessaire pour mener à bien, petit à petit, cette thèse de doctorat. Unis pour le meilleur et pour le pire, elle représente pour moi le pilier de tous mes efforts, celle qui m'a supporté et soutenue tout au long de ce travail par ses conseils, aides et encouragements pour me voir en fin réussir.
- Mes enfants BOUSSAD, ASSALAS et TAMILA que j'aime beaucoup, pour lesquels je souhaite leur être un modèle pour une meilleure réussite dans leurs études et dans leurs carrières professionnelles.
- Tous ceux qui me sont chers, pour lesquels ma réussite leur tient à cœur

## **Sans oublier :**

- Ma grande famille, mon oncle Boudjemaa et sa famille mes cousins et cousines, mes nièces et neveux, mes beaux-parents et tous mes proches chacun son nom et sans exception aucune.
- Mes professeurs et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ma formation et à la concrétisation de ce travail, qui doivent voir dans ce travail la fierté d'un savoir bien acquis.
- A tous mes aimables amis chacun son nom qui m'ont aidé et encouragé et étaient toujours à mes côtés, en particulier Messieurs : GUIDOUME Slimane, OUMAYA Athmane, BOUALI Youcef, TABCHOUCHE Ahmed et SKRIFA Mohamed Lamine.

**Je vous dis merci à tous et je vous aime...**

# Remerciements

---

Une thèse de doctorat est souvent décrite comme un effort solitaire ; Mais la longue liste qui suit prouvera certainement le contraire. En effet, son accomplissement a été pour moi un processus curieux qui est né et formé par un produit de nombreux esprits. Mais été à moi seul de l'appivoiser, nourrir et lui donner du sens à la lumière des conseils et des orientations des nombreuses personnes qui ont contribué à façonner le chemin de mon investigation à travers un terrain qui m'été inconnu. Je ne peux donc pas manquer à cet égard d'exprimer ma plus vive reconnaissance envers ces personnes pour leur soutien qui m'a été fort précieux pour achever ce travail.

Ainsi nulle œuvre n'est exaltante que celle réalisée avec le soutien des personnes qui nous sont proches,

- Mes enseignants,
- Mes amis
- Et particulièrement ma famille.

Ceci étant dit cette section de remerciements est à mon sens la plus émouvante à écrire de toute ma thèse. J'ai beaucoup de reconnaissance et d'admiration à témoigner.

Mais avant tout, je remercie d'abord dieu notre créateur le tout puissant de m'avoir donné la force, la santé ; la volonté et le courage afin d'entamer, d'accomplir et de terminer ce modeste travail.

Ensuite mes sincères remerciements seront adressés à mes très chers professeurs de toujours, Messieurs :

- le Prof. HADJ MOHAMED Mahfoud,
- Prof DADA MOUSSA Belkheir
- et le Prof. GHARRAF Nouredine,

Qui sont des modèles professionnels dotés de patience pourtant chargés d'importantes responsabilités, à la fois comme responsables, professeurs pédagogues et chercheurs. J'en profite de cette opportunité pour leurs exprimer mes chaleureux remerciements pour leurs disponibilité, sensibilité aux contextes personnels à travers lesquels j'ai tenté d'atteindre mon objectif, merci pour votre ouverture à mon caractère et merci pour votre confiance. C'est votre comportement qui, à mon sens, m'a laissé spontanément faire ressortir le meilleur de moi-même. Merci de reconnaître mes efforts et mes difficultés. Merci pour la relation que nous avons pu développer, merci aussi de m'avoir dirigé et encourager pour finaliser cette thèse de doctorat et mes précédents mémoires, merci d'avoir ainsi joué un rôle majeur dans ma persévérance et ma motivation. Merci enfin pour votre soutien inconditionné et incroyablement solide, attentif, fiable, cordial pour l'aboutissement de mes différents travaux.

Merci M. le Prof. GHARRAF Nouredine de m'avoir soutenu en usant même de votre gentillesse pour me faciliter le lourd processus de la publication de mes articles.

Je tiens à préciser, que ce travail ne serait aussi riche sans l'aide et l'encadrement de Messieurs Prof. AMAR HANI AL DUJAILI et Prof. TIFOUTI Lakhdar, je les remercie de m'avoir proposé ce sujet d'actualité qui est en relation directe avec la protection de l'environnement entrant dans le cadre du développement durable.

Je tiens à préciser aussi, que ce travail n'aurait pu voir le jour et abouti à la soutenance sans l'aide et le soutien précieux de Messieurs : le Prof. HALILET, Prof. KRIKER Abdelouahed, M. TABCHOUCHE Ahmed, M. NECIBE EL Djellali et M. BOUCHADJRA Abbas et autres, qu'ils trouvent ici mes vifs remerciements, ma profonde reconnaissance et sincère respect.

Par ailleurs, je remercie M. Prof. SEKHRI Lakhdar, mon Directeur de thèse, pour son apport scientifique, ces conseils et orientations pour la finalisation et la concrétisation de cette thèse, ses qualités humaines ont fait de nos rencontres un moment agréable. Je le remercie pour son encadrement, ses conseils, sa patience, son écoute, sa rigueur et sa disponibilité.

Je souhaite remercier aussi M. Prof. Amar Hani AL DUJAILI, mon Co- Directeur de thèse, qui par sa compétence a su m'éclairer dans mes travaux. Sa disponibilité, ses conseils, sa rigueur et son enthousiasme m'ont permis de mener à bien mon projet et de maintenir le cap au fil du temps. Je le remercie aussi pour son soutien inconditionné en ayant cru en mes capacités et pour sa patience accordée tout au long de ces années en me fournissant d'excellents soutiens logistiques. Je garderai dans mon cœur sa générosité, compréhension, efficacité, encouragements illimités et ses qualités humaines, pour tout ce qu'il m'a donné. J'ai beaucoup apprécié de travailler à ses côtés tant sur le plan scientifique que sur le plan humain. Je garde toujours beaucoup de plaisir à discuter avec lui et à bénéficier de ses conseils, je le remercie très sincèrement.

Les travaux expérimentaux ainsi que la recherche bibliographique ayant fait objet de cette thèse ont été réalisés à l'Université de Jordanie, Faculté des sciences, département de chimie et au Centre scientifique royal. Ce fut un plaisir et un honneur de réaliser ma recherche dans un laboratoire doté des structures aux normes internationales. Cela n'aurait pas été possible sans le support de Messieurs Prof. Dr Amar Hani AL DUJAILI, Prof. Dr. Fouaz Ghazet AL KHALILI et toute l'équipe de son laboratoire. Je tiens à les remercier tous pour leurs aides lors de la réalisation de la phase expérimentale et en particulier Madame Amel MAAREF avec laquelle j'ai eu le plaisir de travailler directement lors de mon passage dans ce laboratoire.

La partie expérimentale a été possible grâce, également, à la collaboration des responsables des labos de la société scientifique royale (centre de chimie industrielle). Je remercie Messieurs le Docteur Ahmed RAFAT le Directeur du centre de chimie industrielle, le Docteur Said ADI le chef de département et Mohammed OBEIDAT responsable du laboratoire, pour leurs aides, assistance et contribution très appréciée dans la réalisation des analyses et l'interprétation des résultats.

La diversité et la curiosité des étudiants doctorants ont fait du laboratoire un espace dynamique et convivial. Je souhaite remercier mes collègues pour les bons moments vécus ensemble. Par ces quelques lignes, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de ces travaux, pour leur collaboration et pour la sympathie et l'aide qu'ils m'ont réservées durant mon séjour en Jordanie. Qu'ils trouvent ici ma profonde reconnaissance et mon profond respect en espérant n'avoir oublié personne...

Mes remerciements exceptionnels s'adressent à Mr Prof. Dr HADJ MOHAMED Mahfoud d'avoir accepté de lire, d'apporter des corrections et de participer à l'amélioration de cette thèse, son aide concrète et son soutien moral, ses encouragements, ses remarques pertinentes et ses conseils précieux m'ont beaucoup aidé dans l'amélioration de la qualité de ce travail. Qu'il soit rassuré, de ma haute considération, mon profond estime et de ma vive gratitude.

Mon grand merci est adressé à Mr. Dr. SEKRIFA Mohamed Lamine d'avoir accepté d'examiner et de contribuer à la concrétisation de cette thèse. J'apprécie sa parfaite collaborations, Merci pour tout

D'autres aides m'ont été précieuses. Celles de M. GUIDOUME Slimane ayant lu et relu la thèse et pris la plume de corriger toutes fautes glissées dans le contenu et celle de M. OUMAYA Othman ayant pris aussi la plume de mettre en forme le contenu de la thèse. Les deux chers amis ont effectué un travail réellement apprécié par tous ceux qui ont eu l'occasion de voir cette thèse. Je sais pertinemment que c'est un travail particulièrement difficile, je vous en suis très reconnaissant et mille fois merci pour votre collaboration.

Mes remerciements s'adressent aussi à Messieurs les membres de jury pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de siéger à ma soutenance, tout particulièrement :

- Mr. Prof. Dr Segni LADJEL pour avoir accepté de juger ce travail. Je suis reconnaissant de l'honneur que vous m'avez fait en étant président du jury. Que vous soyez rassuré de mon profond respect et sincère reconnaissance.
- Messieurs Prof. Dr Nouredine GHARREF et Prof. Dr Mohamed Réda OUAHRANI auxquels je souhaite exprimer ma gratitude pour avoir accepté de faire partie du jury afin de lire, d'examiner et d'évaluer cette thèse.

Je vous remercie tous pour l'intérêt que vous avez porté à ce travail et pour vos précieux conseils et remarques. Je vous adresse mes sentiments les plus sincères et les plus respectueux.

Mes remerciements vont également à tous les professeurs ayant contribué et participé efficacement à ma formation depuis USTHB (Institut de chimie industrielle) à l'université KASDI Merbah d'Ouargla (institut de chimie industrielle) en passant par l'université BADJI Mokhtar de Annaba (Département de génie des procédés) pour leurs générosité et la grande patience dont ils ont su faire preuve malgré leurs charges académiques et professionnelles. Je tiens ici à leur exprimer ma plus profonde reconnaissance.

Mes profonds remerciements, vont aussi à toutes les personnes qui m'ont aidé et soutenu de près ou de loin, durant mon cursus universitaire. Principalement à tous les enseignants de la faculté des sciences et des sciences appliquées et en particulier ceux du département de génie des procédés. A savoir, messieurs : HADJ MOHAMED Mahfoud, DADA MOUSSA Belkheir, SAOULI Salah, SELLAMI Mohamed Hacene, BEBA Ahmed Abdelhafid, HADJADJ Mohamed, OUAHRANI Mohamed Réda, KHALFAOUI Fathi, MAFTAH Mohamed Tayeb, LANEZ Touhami, Segni LADJEL, KABOUYA Nadjiba, KINA, BECHKI Djamel, KORICHI Mourad, SAIDI Mokhtar, HADJ SAID Samir, BABI Yousef, DJAAFOR Ahmed, MAHEIDINE Mokhtar, MALIANI, KHODIRE, HAMADA, TIDJANI Mohamed El Khames. Qu'ils trouvent ici toute ma considération et mon profond respect.

Tous mes amis de différentes promotions ceux de l'USTHB (Institut de chimie industrielle, promotion DEUA de 1989), à ceux de l'université KASDI Merbah de Ouargla (institut de chimie industrielle promotion d'ingénieur de 1993, la promotion de magistère de 1999 et autres) et à ceux de l'ISGP BORDJ EL KIFFAN (la première promotion MBA de 2013). Qu'ils trouvent ici ma gratitude et mes sincères remerciements et salutations distinguées.

En fin, je remercie tous mes amis de l'université (USTHB, UKMO et ISGP). Particulièrement ; Messieurs : GUIDOUME Slimane, SKRIFA Mohamed Lamine, AOUDIA Toufik, CHERFOUH Samir, BEN DEB Kamel, HAMMAR Achour, BOULAAARAS, OULD BRAHAM, BERKLA Abdelghani, MAHIEDDINE Abdelhafid. ABDELMALEK et tous ceux que j'ai connus dans le cadre de ma longue carrière professionnelle de 34 ans à leurs têtes, Messieurs : BOUALI Youcef, HAIDER Ali, CHAHBOUB Mokhtar, BOUCHARA Rafik, HADDOUCHE Boudjamaa, Md. TAKI Nadia, SAIDJI et tous ceux, qui mon connu de par le monde qui n'ont cessé de m'aimer et de m'encourager.

## ملخص

هذا العمل يتركز أساسا على دراسة إمتزاز الملوثات العضوية و الغير عضوية على سطوح الصلصال (الخزف) المعدني الجزائري المتوفر محليا المسمى بينتونيت (B) من مغنية وكولينيت (K) من عنابة. هذان الصلصالان تم تعديلهما بأمنيوالهكساديسيل ثلاثي مثيل (HDTMA) و أمونيوم الفينيلثلاثي مثيل (PTMA) من أجل إنتاج أربع مواد صلصالية عضوية معدلة مثل بينتونيت- (B-HDTMA) ، بينتونيت- (B-B-PTMA) وكولينيت(HDTMA) وكولينيت(PTMA). كل هذه المواد الصلصالية تم دراسة خواصها بواسطة حيود الأشعة السينية (XRD) و الأشعة السينية (XRF) والمجهر الإلكتروني للمسح (SEM) ومطيافية (FTIR).

بعد تحديد الخصائص الفيزيائية للامتزاز (تحميل العناصر، مساحة محددة، والقدرة على تبادل الأيونات الموجبة وتوزيع حجم الجسيمات)، ثم تمت الدراسات على وقت التوازن، وتأثير درجة الحموضة، تأثير درجة الحرارة وتركيز الأولي من الفينول، والتي أدت بنا إلى تحديد نموذج امتصاص تتكيف مع إيزوثيرم انجميور، فروندليتشودوبينين(DR)Radushkivich. وقت التوازن هو 120-180 دقيقة. ونظرا للقيم معاملات الارتباط التي تم الحصول عليها، إيزوثيرم انجميور وفروندليتش يثبت أنه أكثر توافقا لستة أنظمة تأثير حرارة DR و درجة الحرارة تتراوح ما بين 25 إلى 45 درجة مئوية، ويظهر زيادة امتصاص الفينول. تم تقييم الإبقاء على بعض الكاتيونات ( $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  et  $Zn^{2+}$ ) على نفس الطين، وأيضا في هذا العمل. أبعاد التخمين هي نفس تلك المقدره لحالة الفينول. معدل إزالة عشرة أنظمة مدروسة يزداد مع زيادة درجة الحموضة. تم دراسة إيزوثيرم الامتزاز من هذه الكاتيونات المعدنية على كل اثنين من الطين الطبيعية باستخدام نماذج من انجميور، فروندليتش و DR من قيم قدرة التشبع،  $q_{max}$ ، أنشأنا ترتيب القدرة على امتصاص هذه الكاتيونات اعتمادا على نوع من الطين: لالبنتونيت، وصلنا  $Cr^{3+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Pb^{2+}$ . أما بالنسبة لنظام لالكولونيت هو:  $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cr^{3+}$ . من هذه النتائج، يبدو أن الكاولينيت أفضل للقضاء على  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  et  $Pb^{2+}$  من المياه والبنتونيت هو الأفضل للقضاء على  $Cr^{3+}$ . قيم المحتوى الحراري والانتروبيا المقدره في هذا العمل تشير إلى أن امتصاص الفينول والمعادن هو عملية تلقائية. استخدام الأجهزة الماصة سلسلة من معادن الطين الطبيعي الجزائري، يمكن أن يكون كوسيلة لحل مشكلة التداخل بين الملوثات المختلفة.



# Résumé

---

Notre travail s'est focalisé sur l'étude de l'adsorption de quelques polluants (organiques et inorganiques) contenus dans les eaux de rejets sur deux argiles minérales algériennes modifiées, la Bentonite (B) de Maghnia et la Kaolinite (K) de Annaba. Les modifications sont réalisées par deux tensioactifs : l'hexa-décyletri-méthyle ammonium (HDTMA) et le phényle tri-méthyle ammonium (PTMA), conduisant aux adsorbants : bentonite-HDTMA (B-HDTMA), bentonite-PTMA (B-PTMA), la kaolinite-HDTMA (K-HDTMA) et kaolinite-PTMA (K-PTMA). La caractérisation s'étant réalisée par diffraction des rayons X, la fluorescence à rayons X, la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie FTIR.

Après la détermination des caractéristiques physiques de nos adsorbants (analyse élémentaire, la surface spécifique, la Capacité d'échange cationique et la distribution de taille des particules), les investigations sont ensuite réalisées sur le temps d'équilibre, l'effet du pH, l'effet de la température et la concentration initiale du phénol, qui nous ont conduits à la mise en évidence du modèle d'adsorption adapté aux isothermes de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkivich (DR). Le temps d'équilibre varie entre 120-180 min. Au vu des valeurs des coefficients de corrélation obtenues, les isothermes de Langmuir et Freundlich s'avèrent les mieux compatibles pour les six systèmes que l'isotherme D.R. L'effet de la température allant de 25 à 45°C, montre un accroissement de l'adsorption du phénol selon un processus endothermique. La rétention de certains cations ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ ), sur les mêmes argiles, a été également évaluée dans ce travail. Les paramètres d'évaluation sont les mêmes que ceux estimés pour le cas du phénol. Le taux d'élimination des dix systèmes étudiés augmente avec l'augmentation du pH. Les isothermes d'adsorption de ces cations métalliques sur chacune des deux argiles naturelles sont étudiées en utilisant les modèles de Langmuir, Freundlich et D.R. A partir des valeurs de la capacité de saturation,  $q_{\max}$ , nous avons établi l'ordre de la capacité d'adsorption de ces cations en fonction du type de l'argile : pour la Bentonite, nous avons obtenu  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$  ; tandis que pour la Kaolinite l'ordre est :  $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$ . De ces résultats, il ressort que la kaolinite est meilleure pour l'élimination de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et le  $\text{Ni}^{2+}$  de l'eau et que la bentonite est meilleure pour l'élimination de  $\text{Cr}^{3+}$ . Les valeurs d'enthalpie libre et d'entropie estimées dans ce travail indiquent que l'adsorption du phénol et des métaux est un processus spontané.

L'utilisation d'une cascade d'adsorbants minéraux d'argile algérienne naturelle, peut être confirmée comme étant le remède adéquat pour résoudre le problème d'interférences entre les différents polluants.

# Abstract

---

Our work focused on the adsorption of some pollutants (organic and inorganic) contained in the discharge waters on two modified Algerian mineral clays, Bentonite (B) of Maghnia and Kaolinite (K) of Annaba. The modifications are carried out by two surfactants: hexa-decyltrimethylammonium (HDTMA) and phenyltri-methylammonium (PTMA), leading to the adsorbents: bentonite-HDTMA (B-HDTMA), bentonite-PTMA (B-PTMA), kaolinite- HDTMA) and kaolinite-PTMA (K-PTMA). The characterization was carried out by X-ray diffraction, X-ray fluorescence, scanning electron microscopy and FTIR spectroscopy.

After determining the physical characteristics of our adsorbents (elemental analysis, surface area, cation exchange capacity and particle size distribution). The investigations are then carried out on the equilibrium time, the effect of the pH. The effect of temperature and the initial concentration of phenol, which led us to the identification of the adsorption model adapted to the isotherms of Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkivich (DR). The equilibrium time varies between 120-180 min. In view of the values of the correlation coefficients obtained, the Langmuir and Freundlich isotherms prove to be the most compatible for the six systems that the DR isotherm. The effect of the temperature ranging from 25 to 45 ° C. shows an increase of Adsorption of the phenol by an endothermic process. The retention of certain cations ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ ), on the same clays was also evaluated in this work. The evaluation parameters are the same as those estimated for the case of phenol. The elimination rate of the ten systems studied increases with increasing pH. The adsorption isotherms of these metal cations on each of the two natural clays are studied using the Langmuir, Freundlich and DR models. From the values of the saturation capacity,  $q_{\text{max}}$ , Adsorption of these cations according to the type of the clay: for Bentonite, we obtained  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ ; whereas for Kaolinite the order is:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$ . From these results, it appears that kaolinite is better for the removal of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and le  $\text{Ni}^{2+}$  from water and that bentonite is better for removing  $\text{Cr}^{3+}$ . The values of free enthalpy and entropy estimated in this work indicate that the adsorption of phenol and metals is a spontaneous process. The use of a cascade of mineral adsorbents of natural Algerian clays can be confirmed as the appropriate remedy to solve the problem of interferences between different pollutants.

# Sommaire

# Sommaire

---

<b>Introduction</b>		<b>1</b>
<b>Chapitre I :</b>	<b>Généralités sur les minerais d'argiles et adsorption</b>	<b>4</b>
	I.1. Les minerais d'argiles en général	4
	I.2 Les minerais d'argiles algériennes	12
	I.3. Les Minerais d'argiles modifiées	16
	I.4. Adsorption	18
<b>Chapitre II :</b>	<b>Recherche bibliographique</b>	<b>26</b>
	II.1 Adsorption du phénol sur les argiles naturelles et organiquement Modifiées	26
	II.2 Adsorption des cations de métaux lourds sur les argiles naturelles et organiquement modifiées	36
<b>Chapitre III :</b>	<b>Matériels et méthodes</b>	<b>45</b>
	III.1 Produits chimiques	45
	III.2 Instruments analytiques	45
	III.3 Les autres équipements utilisés dans ce travail	47
	III.4 Procédé standard pour l'extraction de l'adsorbat dans les solutions aqueuses par l'adsorbant	48
	III.5 Extractions successives du phénol	49
	III.6 Extraction en série des métaux lourds	51
	III.7 Techniques de modification, de prélèvement, et de caractérisation des argiles minérales	54
<b>Chapitre VI :</b>	<b>Etude d'adsorption du phénol par la bentonite, la kaolinite et leurs formes organiquement modifiées</b>	<b>57</b>
	IV.1 Introduction	57
	IV.2 Modification organique de la bentonite et de la kaolinite	57
	IV.3 Analyse minérale des constituants par la XRD	59
	IV.4 Analyse de la composition chimique par la XRF	60
	IV.5 Analyse des composés par FTIR	60
	IV.6 Distribution de dimension des particules	63
	IV.7 Surface spécifique	64
	IV.8 Capacité d'échange cationique CEC	68
	IV.9 Adsorption du phénol au milieu aqueux	68
<b>Chapitre V :</b>	<b>Etude de l'adsorption des métaux lourds par la bentonite et la kaolinite</b>	<b>96</b>
	V.1 Introduction	96
	V.2 Adsorption des métaux lourds au milieu aqueux	96
<b>Conclusion</b>		<b>121</b>

# Liste des abréviations

## Liste des abréviations

### Liste des abréviations

AAS :	Atomique adsorption spectrométrie
An :	Anorthite
APS	Aminopropyltriéthoxysilane
APS :	Amino propyltriéthoxy silane
Argile-UF	Argile d'ultrafiltration
ATD-TG	Analyse Thermique Différentielle- Thermogravimétrie
BDH :	Chemicals Catalog
BHDTMA	Bromohexadécyltriméthylammonium
B-HDTMA :	Bentonite-Hexadécyltriméthylammonium
B-PTMA:	Bentonite- Phényltriméthylammonium
Br-HDTMA :	Bromo-hexadécyltriméthylammonium
Br-PTMA :	Bromo-phényltriméthylammonium
CCB	Chitosan coated bentonite
CCDC	Chitosan greffé par une dérivée du $\beta$ -cyclodextrine
CEC	Capacité d'échange cationique
$C_{eq}$	Concentration à l'équilibre de l'adsorbat restant en solution (mg/l),
$C_{eq}$	Concentration d'équilibre (mg/l).
$C_i$	Concentration initiale (mg/L)
CP	Polarisation croisée
CTAB	Bromure de cétyltriméthyl-ammonium
DDAB :	Dodécylammonium
DDTMA	Dodécyltriméthylammonium
DMSO	DiMéthylSulfOxyde
DOM :	Matière organique dissoute
DRX	Diffraction des Rayons X
E	Energie libre en kJ/mol
EA :	Analyse élémentaire (microanalyse CHN)
EDTA	Éthylène Diamine Tétra-Acétique
EG	Ethylène Glycole
EPA	Agence de la protection de l'environnement
FAAS	Spectromètre d'absorption atomique de flamme
FITEQL	Programme informatique pour la détermination des constantes d'équilibre chimique à partir des données expérimentales.
FTIR	Spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier
HDTMA	Hexadécyltriméthylammonium
HSS	Substances humiques
ICP :	Inductively Coupled Plasma
ICP-AES	Spectrométrie Plasma-Atomique d'émission inductivement couplée (émission atomique à source d'ionisation par plasma à couplage inductif)
IR	Infrarouge
Kf :	Coefficient d'adsorption de Freundlich
K-HDTMA :	Kaolinite-Hexadécyltriméthylammonium
KL	Constante liée à l'énergie de l'adsorption.
KLT	Kaolinite modifié
KLTMPDET	Kaolinite modifié par triméthylphényldiethyl ammonium bromide

## Liste des abréviations

Koe	Expérience, essai, teste (on expérimente quelque chose)
K-PTMA :	Kaolinite – Phényltriméthylammonium
m	Masse de l'adsorbant (g),
M :	Monocouche
MAS	Angle magique tournant
MB :	Bentonite Modifier
MBI :	2-Mercapto-Benz-Imidazole (MBI)
meq	Milliéquivalents
M-OMt :	Monocouche de la montmorillonite organique
MPDET	N- [3- (triméthoxysilyl) propyl] diéthylènetriamine
MTE :	Montmorillonite
NSC	The bentonite clay (NSC)
NTB	Tétra-borate de sodium
NTMA	Nonyltriméthylammonium
O :	Structure octaédrique
ODTMA	Octadécyltriméthylammonium
OMS	Organisation mondiale de la santé
Omt	Montmorillonites organiques
OTMA	Octyltriméthylammonium
PNEU	Programme des nations unies pour l'environnement
PSEM :	Analyse de structure poreuse, et l'analyse élémentaire
PTMA :	Phényltriméthylammonium
Q <sub>0</sub>	Concentrations de l'adsorbant dans la phase solide
q <sub>e</sub>	Masse du soluté adsorbée par masse de l'adsorbant solide en (mg/g).
q <sub>max</sub>	Capacité de saturation (mg/g),
R	Constante des gaz parfaits
Re moval	Pourcentage d'extraction de l'adsorbat
RMN :	Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire
SC	The bentonite (SC)
Sips	Scientifique comme Langmuir et Freundlich
SWy-2	Montmorillonites type
T :	Tétraédrique
TGA :	Anale thermogravimétrique
TG	Analyse thermique
TMA	Tetraméthylammonium
TMPA	Triméthylphénylammonium
TO :	Structure tétraédrique-octaédrique
TOT :	Structure tétraédrique-octaédrique-tétraédrique
UF :	Ultrafiltration
USEPA :	Agence de la Protection de l'Environnement des Etats-Unis
UV-Vis :	Spectrophotomètre Ultra-Violet et visible
X	Quantité du soluté adsorbée (mg),
XRD	Diffraction des rayons X
XRF	Fluorescence des rayons X
ZeoAds	Zéolite adsorbée
β	Coefficient d'activité lié à l'énergie moyenne d'adsorption
ε	Potentiel de Polanyi

# Liste des illustrations graphiques



# Liste des illustrations graphique

## 1. Liste des figures insérées dans la thèse

<b>Figure I.1</b>	Structure de la silice tétraédrique ; (a) un tétraèdre simple et (b) une feuille du tétraèdre disposée en modèle hexagonal.
<b>Figure I.2</b>	Structure de la forme octaédrique d'alumine ou de magnésie (a) un octaèdre simple et (b) la structure de feuille des unités octaédriques.
<b>Figure I.3</b>	(a) Schéma d'une couche di-octaédrique et (b) d'une couche tri-octaédrique.
<b>Figure I.4</b>	Schéma d'arrangement de feuille dans les minerais d'argiles ordinaires.
<b>Figure I.5</b>	Condensation d'une feuille tétraédrique et octaédrique provoquant la formation d'une couche d'argile (TO) tétraédrique- octaédrique.
<b>Figure I.6</b>	Les type de couche 1:1 et 2:1.
<b>Figure I.7</b>	Schéma de la particule chargée négativement, de la couche sévère et de la couche l'ion diffuse.
<b>Figure I.8</b>	Structure de l'argile smectique.
<b>Figure : I.9</b>	La structure d'une couche de kaolinite.
<b>Figure I.10</b>	Croquis schématique de la structure de la montmorillonite
<b>Figure I.11</b>	Processus d'adsorption en général.
<b>Figure I.12</b>	Classification des isothermes d'adsorption selon Giles.
<b>Figure III.1</b>	Courbe d'étalonnage des solutions de phénol
<b>Figure III.2</b>	Courbes d'étalonnage de des solutions de cations métalliques
<b>Figure III.3</b>	Bleu de méthylène
<b>Figure IV.1</b>	Spectre infrarouge de a) Bentonite, b) B-HDTMA et c) B-PTMA
<b>Figure IV.2</b>	Spectre infrarouge de a) Kaolinite, b) K-HDTMA et c) K-PTMA
<b>Figure IV.3</b>	Courbes de répartition de la taille des particulaires de la bentonite et de la kaolinite
<b>Figure IV.4</b>	Courbes de la surface spécifique de la bentonite et de la kaolinite et de leurs formes modifiées
<b>Figure IV.5</b>	Le temps d'équilibration de la bentonite et de la kaolinite et leurs formes modifiées(R % en fonction de t)
<b>Figure IV.6</b>	Effet du pH pour l'extraction de phénol par Bentonite et ces forme modifiées
<b>Figure IV.7</b>	Effet du pH pour l'extraction de phénol par Kaolinite et ces formes modifiées
<b>Figure IV.8</b>	Courbes isotherme linéarisées pour d'adsorption de phénol par la Bentonite
<b>Figure IV.9</b>	Courbes isotherme linéarisées pour d'adsorption de phénol par la B-HDTMA
<b>Figure IV.10</b>	Courbes isotherme linéarisées pour d'adsorption de phénol par la B-PTMA
<b>Figure IV.11</b>	Courbes isotherme linéarisées pour d'adsorption de phénol par la Kaolinite
<b>Figure IV.12</b>	Courbes isotherme linéarisées pour d'adsorption de phénol par la K-HDTMA
<b>Figure IV.13</b>	Courbes isotherme linéarisées pour d'adsorption de phénol par la K-PTMA
<b>Figure IV.14</b>	Cinétique d'adsorption du phénol sur la Bentonite
<b>Figure IV.15</b>	Cinétique d'adsorption du phénol sur la B-HDTMA
<b>Figure IV.16</b>	Cinétique d'adsorption du phénol sur la B-PTMA
<b>Figure IV.17</b>	Cinétique d'adsorption du phénol sur la Kaolinite
<b>Figure IV.18</b>	Cinétique d'adsorption du phénol sur la K-HDTMA
<b>Figure IV.19</b>	Cinétique d'adsorption du phénol sur la K-PTMA
<b>Figure IV.20</b>	Courbe de ln K en fonction de 1/T pour l'extraction de phénol par la Bentonite et leurs formes modifiées
<b>Figure IV.21</b>	Courbe de ln K en fonction de 1/T pour l'extraction de phénol par la Kaolinite et leurs formes modifiées
<b>Figure V.1</b>	Temps d'équilibre de B-Cr, B-Cu, B-Ni, B-Pb et B-Zn
<b>Figure V.2</b>	Temps d'équilibre de K-Cr, K-Cu, K-Ni, K-Pb et K-Zn

## Liste des illustrations graphique

<b>Figure V.3</b>	Effet du rapport solide/liquide de l'adsorption des cations métalliques par la Bentonite et la Kaolinite
<b>Figure V.4</b>	Effet du pH pour l'adsorption des cations métalliques par la Bentonite et la Kaolinite
<b>Figure V.5</b>	Courbes isothermes d'adsorption des métaux lourds par Bentonite à différentes températures
<b>Figure V.6</b>	Courbes isothermes d'adsorption des métaux lourds par Kaolinite à différentes températures
<b>Figure V.7</b>	Courbes isothermes linéarisées d'adsorption de $Cr^{3+}$ par Bentonite et la Kaolinite des modèles de Langmuir, de Freundlich et de Dubinin-Radushkevich
<b>Figure V.8</b>	Courbes isothermes linéarisées d'adsorption de $Cu^{2+}$ par Bentonite et la Kaolinite des modèles de Langmuir, de Freundlich et de Dubinin-Radushkevich
<b>Figure V.9</b>	Courbes isothermes linéarisées d'adsorption de $Ni^{2+}$ par Bentonite et la Kaolinite des modèles de Langmuir, de Freundlich et de Dubinin-Radushkevich
<b>Figure V.10</b>	Courbes isothermes linéarisées d'adsorption de $Pb^{2+}$ par Bentonite et la Kaolinite des modèles de Langmuir, de Freundlich et de Dubinin-Radushkevich
<b>Figure V.11</b>	Courbes isothermes linéarisées d'adsorption de $Zn^{2+}$ par Bentonite et la Kaolinite des modèles de Langmuir, de Freundlich et de Dubinin-Radushkevich
<b>Figure V.12</b>	Courbes de la cinétique de premier ordre des métaux lourds par la Bentonite
<b>Figure V.13</b>	Courbes de la cinétique de premier ordre des métaux lourds par la Kaolinite
<b>Figure V.14</b>	Courbes de la cinétique de deuxième ordre des métaux lourds par la Bentonite
<b>Figure V.15</b>	Courbes de la cinétique de deuxième ordre des métaux lourds par la Kaolinite
<b>Figure V.16</b>	Courbe de $\ln K$ vs. $1/T$ pour l'adsorption des ions métalliques par Kaolinite
<b>Figure V.17</b>	Courbe de $\ln K$ vs. $1/T$ pour l'adsorption des ions métalliques par Bentonite

## 2. Liste des tableaux insérés dans la thèse

<b>Tableau I.1</b>	Classification des minerais d'argile.
<b>Tableau I.2</b>	Comparaison analytique des différents échantillons de kaolinite (% w/w).
<b>Tableau I.3</b>	Structure cristalline et composition chimique des smectites.
<b>Tableau I.4</b>	Comparaison analytique des différents échantillons de bentonite (% w/w).
<b>Tableau I.5</b>	Structure cristalline et composition chimique des smectites.
<b>Tableau I.6</b>	Caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption
<b>Tableau III.1</b>	Produits chimiques, pureté et sources
<b>Tableau III.2</b>	Conditions expérimentales de l'analyse des cations métalliques par FAAS.
<b>Tableau IV.1</b>	Résultats analytiques du C, H et N de bentonite et de kaolinite et leurs formes modifiées avec HDTMA et PTMA
<b>Tableau IV.2</b>	Pourcentage de modificateur de charge (% LM / Lav) de la bentonite et de la kaolinite et leurs formes modifiées.
<b>Tableau IV.3</b>	Les constituants minéraux de la bentonite et de la kaolinite
<b>Tableau IV.4</b>	La composition chimique de Bentonite (B), de Kaolinite (K), de B-HDTMA, de B-PTMA, de K-HDTMA et de K-PTMA.
<b>Tableau IV.5</b>	La distribution de la dimension particulaire de la bentonite et de la kaolinite
<b>Tableau IV.6</b>	Les données de la surface spécifique de la bentonite et la kaolinite et leurs espèces modifiées
<b>Tableau IV.7</b>	Les résultats de la surface spécifique de la bentonite et de la kaolinite et leurs formes modifiées.
<b>Tableau IV.8</b>	La capacité de l'échange cationique de la bentonite et de la kaolinite et leurs formes modifiées
<b>Tableau IV.9</b>	Le temps de l'équilibre de l'extraction de phénol par la bentonite et la kaolinite et leurs formes modifiées
<b>Tableau IV.10</b>	Les paramètres d'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du phénol par les argiles minérales à différentes températures
<b>Tableau IV.11</b>	Les paramètres d'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du phénol par les argiles minérales à différentes températures
<b>Tableau IV.12</b>	Les paramètres d'isotherme de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich pour

## Liste des illustrations graphique

	d'adsorption du phénol par la Bentonite et la Kaolinite à différentes températures
<b>Tableau IV.13</b>	Les paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich par d'adsorption de phénol par la Bentonite et la Kaolinite à des différentes températures
<b>Tableau IV.14</b>	Regroupe les constantes de vitesses et le $q_e$ calculé pour l'adsorption de premier ordre et du deuxième ordre de phénol par Bentonite et la Kaolinite et ses formes modifier à 25 °C et pH=4.5
<b>Tableau IV.15</b>	Les fonctions thermodynamiques de l'adsorption de phénol par la bentonite et la kaolinite et leurs formes modifiées
<b>Tableau V.1</b>	Conditions expérimentales de l'analyse des cations métalliques par FAAS
<b>Tableau V.2</b>	Temps d'équilibre des cations métalliques par la Bentonite et la Kaolinite
<b>Tableau V.3</b>	Rapport adoptée de l'adsorbant en poids / volume de solution aqueuse pour l'extraction de cations de métal par la Bentonite et la Kaolinite
<b>Tableau V.4</b>	Valeurs de pH Adoptées dans l'extraction des cations métalliques par la Bentonite et la Kaolinite
<b>Tableau V.5</b>	Les paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich pour l'extraction des métaux par la Bentonite à différentes températures
<b>Tableau V.6</b>	Les paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich pour l'extraction des métaux par la Kaolinite à différentes températures
<b>Tableau V.7</b>	Les constantes de vitesse d'adsorption de premier ordre et de second ordre et les valeurs calculées de $q_e$ calculé, de l'adsorption des ions des métaux lourds sur la Bentonite à 25°C
<b>Tableau V.8</b>	Les constantes de vitesse d'adsorption de premier ordre et de second ordre et les valeurs calculées de $q_e$ calculé, de l'adsorption des ions des métaux lourds sur la Kaolinite à 25°C
<b>Tableau V.9</b>	Fonctions thermodynamiques de l'extraction des métaux par la Bentonite
<b>Tableau V.10</b>	Fonctions thermodynamiques de l'extraction des métaux par la Kaolinite

### 3. Liste des équations insérées dans la thèse

<b>Equation I.1</b>	$q_e = \frac{X}{m} = \frac{q_{\max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}}$
<b>Equation I.2</b>	$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{1}{q_{\max}} C_{eq}$
<b>Equation I.3</b>	$q_e = K_F C_{eq}^{1/n}$
<b>Equation I.4</b>	$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_{eq}$
<b>Equation I.5</b>	$q = q_{\max} \exp(-\beta \varepsilon^2)$
<b>Equation I.6</b>	$\ln q = \ln q_{\max} - \beta \varepsilon^2$
<b>Equation I.7</b>	$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C)$
<b>Equation I.8</b>	$E = 1/\sqrt{2\beta}$
<b>Equation III.1</b>	$\% \text{ Removal} = \frac{(C_i - C_{eq})}{C_i} \times 100$
<b>Equation III.2</b>	$q_e = \frac{X}{m} = \frac{(C_i - C_{eq}) \cdot V}{m}$
<b>Equation IV.1</b>	$L_M = \left[ \frac{V(C_M - C_C) \cdot 1000}{100M_m - [(C_M - C_C)M_c]} \right] \cdot 100$

## Liste des illustrations graphique

Equation IV.2	$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{1}{q_{max}} C_{eq}$
Equation IV.3	$S = q_{max} \cdot N_A \cdot A_m$
Equation IV.4	$q_e = \frac{X}{m} = \frac{q_{max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}}$
Equation IV.5	$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{1}{q_{max}} C_{eq}$
Equation IV.6	$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_e)}$
Equation IV.7	$q_e = K_F C_{eq}^{1/n}$
Equation IV.8	$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_{eq}$
Equation IV.9	$q_e = \frac{X}{m} = \frac{(C_i - C_{eq}) \cdot V}{m}$
Equation IV.10	$q = q_{max} \exp(-\beta \varepsilon^2)$
Equation IV.11	$\ln q = \ln q_{max} - \beta \varepsilon^2$
Equation IV.12	$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$
Equation IV.13	$E = 1/\sqrt{2\beta}$
Equation IV.14	$Q_T = Q_A + Q_p$
Equation IV.15	$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$
Equation IV.16	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$
Equation IV.17	$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$
Equation IV.18	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$
Equation IV.19	$K = CK_L$
Equation IV.20	$K = 1000 K_L * M.wt.ofAdsorbate * 55.56$
Equation IV.21	$\Delta G^\circ = -RT \ln K$
Equation IV.22	$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$
Equation IV.23	$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S^\circ}{R}$
Equation V.1	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$
Equation V.2	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$

# Les mots clés

## Liste des mots clés

---

Adsorbants naturels,  
Adsorption,  
Aluminosilicates,  
Argiles Algériennes,  
Argiles minérales,  
Bentonite,  
Cations métalliques,  
Effluents industriels,  
Kaolinite,  
Métaux lourds,  
Modification organique,  
Phénol.  
Polluants de l'eau,  
Polluants inorganiques,  
Polluants organiques,  
Pollution,  
Rejets dans l'environnement,  
Rejets des eaux industrielles,  
Rejets des eaux usées

# Introduction

# Introduction Générale

---

La lutte contre la pollution de l'environnement suite aux différents rejets, est l'une des préoccupations principales du monde entier. La sensibilisation sur ce problème universel est tout à fait en rapport avec les dangers qu'elle provoque à la vie humaine. La présence des polluants dans l'eau comme les composés aromatiques organiques et les métaux lourds, rend son utilisation difficile et parfois impossible. Ces rejets dans l'environnement peuvent contaminer les eaux superficielles et /ou les eaux souterraines avec des teneurs dépassant le seuil toléré et normalisé. Ainsi, le traitement des effluents industriels et de ceux issus de l'activité humaine devient primordial.

En moyenne, le besoin humain en eau est au minimum de 1205 m<sup>3</sup> par an et par habitant. Le programme des nations unies pour l'environnement (PNEU) (2004), a pu identifier plusieurs secteurs focaux comprenant des ressources en eau douce, des secteurs de pénurie en eau, des sources de pollution du sol, une diversité biologique et aquatique [1].

D'ici 2025, selon des données publiées par les Nations Unies, deux tiers de personnes sur la planète éprouveront des pénuries en eau. La crise imminente de l'eau est liée principalement aux problèmes de distribution et de gestion plutôt que d'approvisionnement [2].

Dans ce contexte, plusieurs méthodes sont envisagées pour préserver et traiter ces eaux quel que soit leur source. Parmi ces techniques il y a l'adsorption, la précipitation chimique, l'échange ionique, les procédés membranaires etc. L'adsorption est la méthode la plus employée, dans laquelle le charbon actif ou les résines échangeuses d'ions sont généralement utilisés. Le charbon actif présente l'avantage d'avoir une capacité élevée d'adsorption pour les composés phénoliques, les métaux lourds et les colorants grâce à sa grande surface spécifique. Mais en raison de son coût relativement élevé, nous préférons plutôt l'utilisation des adsorbants naturels qui sont plus économiques et aussi efficaces dans le traitement des rejets des eaux usées industrielles [3-7].

Ces dernières années, nous constatons une utilisation croissante de matériaux à base d'argile naturelle pour l'élimination des métaux toxiques et de quelques polluants organiques des solutions aqueuses [8-10]. Deux types de minerais d'argile peuvent être cités à savoir : la kaolinite et la bentonite.



# Introduction Générale

---

La modification organique est considérée comme un moyen d'accroissement du potentiel d'atténuation des composés organiques d'argile. Dans ce procédé, les cations organiques sont échangés par les cations métalliques naturels et les cations de la couche intercalaire de la terre (minerais extraits de l'argile). Ceci peut donner naissance à deux types de matériaux. Le premier qui a un arrangement en couches de feuilles d'argile, chose qui augmente effectivement la surface spécifique de l'argile et réduit l'hygrophilie de la surface. Celle-ci peut autrement limiter l'adsorption des composés organiques. L'autre type a une affinité croissante pour le contenu organique.

C'est dans ce contexte que s'inscrit notre travail qui a pour objectif de contribuer à l'amélioration des méthodes de séparation par adsorption, pour la décontamination des milieux récepteurs des différents types de rejets.

L'établissement d'un nouveau système adsorbant-adsorbat peut contribuer et compléter la branche du traitement des eaux par l'élimination des polluants non biodégradables. A cet effet, notre étude consistera à développer des adsorbants extraits à partir des argiles locales principalement la kaolinite et la bentonite. Dans leur état normal, ces silicates naturels, présentent un taux d'adsorption faible, c'est pourquoi, un traitement préliminaire approprié est nécessaire voir même impératif pour améliorer et augmenter leur capacité d'adsorption en développant leur surface spécifique. Plusieurs méthodes et techniques peuvent être employées pour atteindre cet objectif. Parmi ces méthodes nous citons les traitements chimiques et thermiques. Le traitement chimique consiste à effectuer une attaque acido-basique qui provoque des pores dans la structure. Concernant le traitement thermique, sous l'effet de la chaleur on provoque, la rupture de certains « ponts » qui favorise la création des cavités dans la structure. Nous pouvons également établir des changements ioniques (modification organique) qui provoquent un rallongement (un gonflement) dans ce dernier, qui permet l'amélioration de la surface superficielle.

L'étude de l'équilibre d'adsorption est réalisée en choisissant des molécules modèles (polluants) avec les argiles prétraitées, elle est précédée par une optimisation des paramètres d'équilibre (le temps d'équilibre, la concentration initiale du polluant, le pH, la concentration d'argile et de la force ionique de la solution). Cette étude cinétique est réalisée en mode statique, pour chaque système adsorbant/adsorbat.

# Introduction Générale

---

La détermination des paramètres comme la capacité d'adsorption, la constante d'adsorption, la constante de distribution, permettent d'élaborer un modèle d'équilibre. Puis, une étude de chaque système, adsorbant/adsorbé est réalisée en mode dynamique pour estimer les possibilités de l'application du procédé de la séparation continue. Ces expériences visent la création des courbes ouvertes pour chaque système qui permet de déterminer le moment utile pour le transfert en changeant le débit (rendement), la concentration, la hauteur et la granulométrie.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'élimination des composés organiques (le phénol) et les cations des métaux lourds inorganiques tel que : ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ ) de l'eau polluée, en utilisant deux types d'argiles algériennes, à savoir, la bentonite de Maghnia et la kaolinite de Annaba à leur état pure et organiquement modifiées.

Notre travail est ainsi réparti en cinq chapitres dont trois sont consacrés à la partie théorique et deux chapitres sont consacrés à la partie expérimentale. L'étude a été réalisée comme suit :

- Traitement préliminaire des minerais (lavage, broyage, tamisage, .etc.).
- Identifier des méthodes simples et appropriées de caractérisation pour évaluer la possibilité de la modification organique des argiles.
- Démontrer la faisabilité des procédures simples de modification organiques pour augmenter la capacité d'adsorption des argiles algériennes choisies.
- Déterminer les propriétés chimiques et minérales des minerais en utilisant XRF, XRD, FTIR, et d'autres techniques
- Déterminer la surface spécifique des minerais en employant la méthode du bleu de méthylène.
- Étudier l'effet des conditions expérimentales sur l'équilibre d'adsorption
- Evaluer les possibilités d'élimination de chaque minerai pur dans les conditions présélectionnées (concentration du polluant dans l'eau, quantité d'adsorbant, pH, température....etc.).
- Déterminer à trois températures différentes, le type d'isotherme qui explique mieux les résultats.
- Déterminer les constantes appropriées des isothermes et déduire les paramètres thermodynamiques correspondant aux variations de la température.
- Sélectionner les minerais les mieux appropriés pour éliminer ces polluants, qui seront choisis et recommandés pour une étude complète comprenant, leurs modifications afin d'augmenter leur capacité d'élimination.

# CHAPTRE 1

---

## Généralités

# Chapitre I : Généralités

---

## Généralités sur les minerais d'argiles et l'adsorption

### I.1. Les minerais d'argiles en général

Les minerais d'argiles constituent (16%) du volume total de la matière sur l'écorce terrestre. Le terme argile concerne la matière composée de grains de dimensions inférieures ou égales à 2  $\mu\text{m}$ . L'argile est une roche composée généralement d'un mélange de composés minéraux et d'autres débris de différentes compositions. Elle est produite par l'altération et la désagrégation des roches silicates. Lors des réactions de désagrégation, une large gamme de minerais d'argiles se forme. La nature des minerais formés, dépend non seulement de la composition chimique de la roche mère, mais également de l'environnement réactif (climat, taux de  $\text{CO}_2$ , eaux, etc.) [11].

Malgré l'absence d'une définition standard unique pour l'argile dans le milieu scientifique, ce terme désigne tout matériau terreux naturel et fin, formé de petits granulés. Les argiles sont considérées comme étant un groupe complexe, comportant divers produits minéraux, ayant chacun des propriétés différentes telles que : la minéralogie, l'occurrence géologique, la technologie de fabrication et le mode d'utilisation. Minéralogiquement, les argiles sont divisées en trois principaux groupes : la Kaolinite-Serpentine, l'illite, et la smectite. Il y a environ 30 minerais composant les trois groupes d'argile [12]. La plupart des minerais d'argiles se forment, là où les roches sont en contact avec l'eau, l'air ou la vapeur. L'altération extensive de roches aux minerais d'argiles peut produire des gisements d'argile relativement purs ayant un intérêt économique. Les caractéristiques communes de tous les minerais d'argiles dérivent de leurs compositions chimiques, de la structure de leurs couches et de leurs tailles. Les minéraux argileux sont constitués de cations tétraédriques et octaédriques soit de feuilles soit de chaînes.

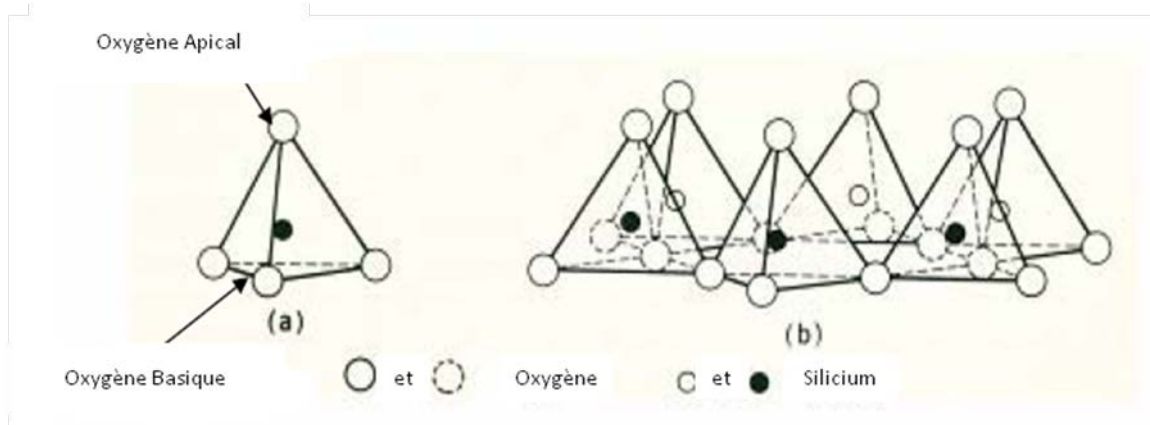
#### I.1.1. Structure des minerais d'argiles

Les minerais d'argiles peuvent être considérés comme composés de deux unités fondamentales tétraédrique et octaédrique liées l'une à l'autre pour former des feuilles ou des chaînes. L'unité structurale de base dans la couche du silicate sont les feuilles de siloxane ( $\text{Si}_2\text{O}_5$ ) liées avec des feuilles de la brucite [ $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ ] ou de gibbsite [ $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ ] [13.14].

# Chapitre I : Généralités

## I.1.1.1. La couche tétraédrique

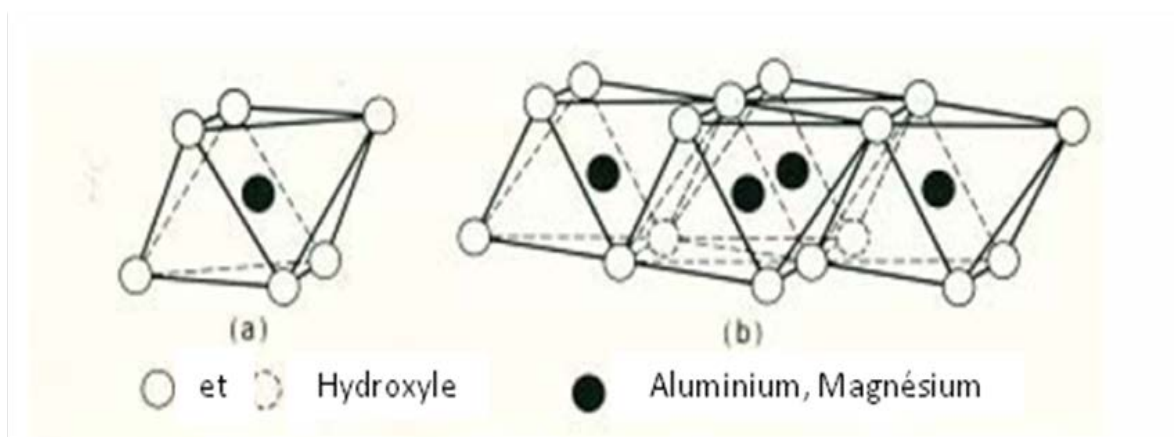
La couche tétraédrique contient principalement le silicium Si(IV) comme atome central entouré par quatre atomes d'oxygène. Le tétraèdre  $\text{SiO}_4$  individuel est lié avec les tétraèdres voisins en partageant trois atomes d'oxygène (basiques) chacun, pour former un réseau hexagonal (**Figure : I.1.**). Le quatrième atome d'oxygène (apical) de chaque tétraèdre  $\text{SiO}_4$  est perpendiculaire à la feuille.



**Figure I.1. :** Structure de la silice tétraédrique ; (a) un tétraèdre simple et (b) une feuille du tétraèdre disposée en modèle hexagonal [14]

## I.1.1.2. La couche octaédrique

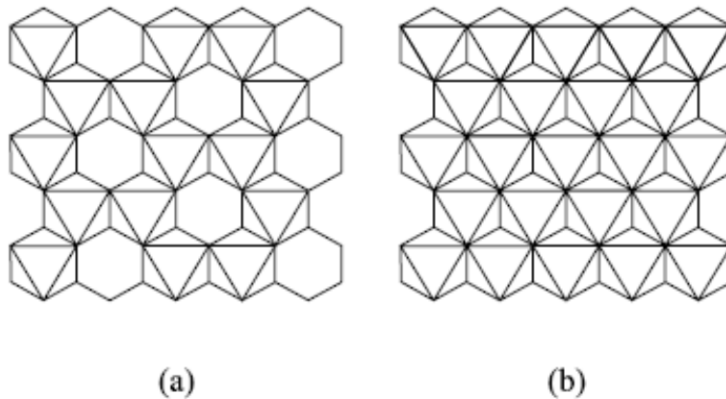
La deuxième unité importante de la structure des argiles est une feuille d'ions en métal (habituellement :  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ ) coordonnée d'une façon octaédrique par des ions d'oxygène et / ou d'hydroxyle. Ces octaèdres sont liés par le partage des bordures (arrêtes), comme illustrés dans la Figure I.2.



**Figure I.2. :** Structure de la forme octaédrique d'alumine ou de magnésie (a) un octaèdre simple et (b) la structure de feuille des unités octaédriques [14].

# Chapitre I : Généralités

Seulement quatre des six atomes d'oxygène ont la possibilité de s'impliquer dans le partage de la bordure (arrête) de l'octaèdre, par contre les deux autres atomes restants, provoquent une charge négative globale de (-2) par octaèdre. L'équilibrage de cette charge provoque la formation de deux types de couches octaédriques. Si les octaèdres sont constitués par un ion métallique bivalent (par exemple :  $Mg^{2+}$  résultant de la formation d'une couche de type brucite ou  $Fe^{2+}$ ) à leurs centres, toutes les positions dans la feuille d'argile sont remplies. Dans cette situation, une soi-disant couche tri-octaèdre est formée, tous les sites octaédriques sont occupés pour maintenir le bilan de la charge (101). Si l'octaèdre est constitué par des cations trivalents (par exemple :  $Al^{3+}$  formant une couche de type gibbsite ou parfois  $Fe^{3+}$ ). Seulement deux des trois sites cationiques sont occupés et par conséquent ce type de couche s'appelle di-octaédrique. Ces deux types de couches octaédriques sont représentés dans la **Figure I.3**.

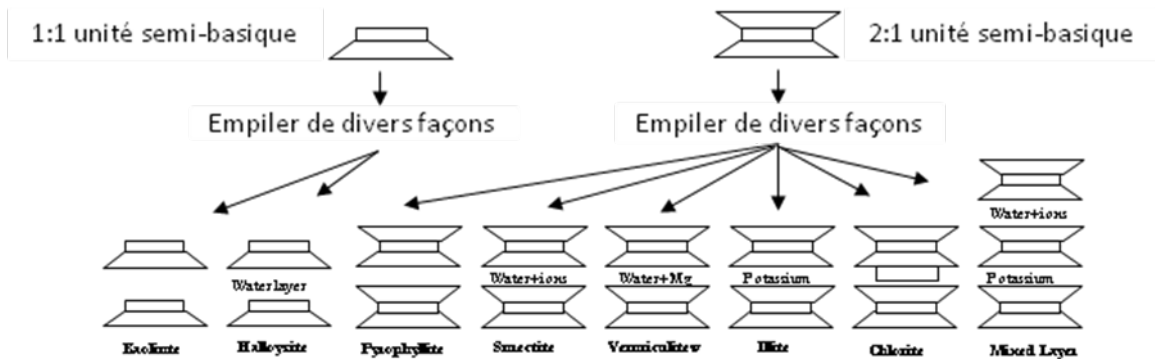


**Figure I.3.** : (a) Schéma d'une couche di-octaédrique et (b) d'une couche tri-octaédrique [15].

## I.1.2. Formation des couches d'argiles

Les deux types de feuilles illustrées dans les **Figures 1.1** et **1.2** sont empilés pour former des couches. L'arrangement particulier de l'empilement détermine le type de minerais d'argile. Les schémas d'arrangement et d'empilement des couches unitaires des groupes minéraux les plus communs, sont représentés dans la **Figure 1.4**. Dans ce schéma, les feuilles tétraédriques sont montrées sous forme de trapèzes et les feuilles octaédriques sont montrées sous forme rectangulaire. Les deux types du côté gauche de la **Figure I.4** (kaolinite et halloysite) sont nommés : minerais de type ayant le rapport (1:1), le reste sont des minerais de type ayant le rapport (2:1).

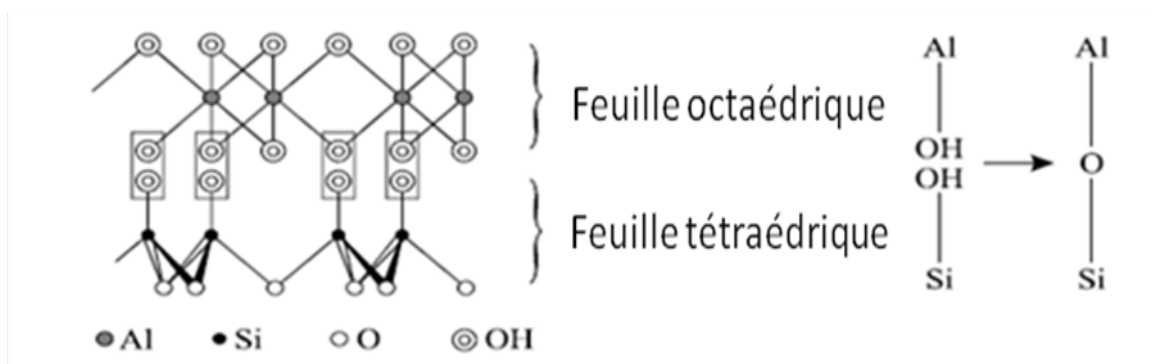
# Chapitre I : Généralités



**Figure I.4. :** Schéma d'arrangement de feuille dans les minerais d'argiles ordinaires [16].

La feuille d'argile est formée suite à la condensation des feuilles tétraédriques de silicate avec les feuilles octaédriques. Ceci est réalisé par le partage des atomes d'oxygène apicaux des couches de silicate avec la couche octaédrique [17-19].

La condensation est géométriquement possible puisque la distance entre deux atomes d'oxygène (O-O) sur la surface des deux couches est de (2.7 Å) **Figure I.5.** Cependant, la différence très légère (insignifiante) dans les distances entre deux atomes d'oxygène (O-O) dans les deux couches, provoque la déformation de la couche tétraédrique (déformation tétragonale).



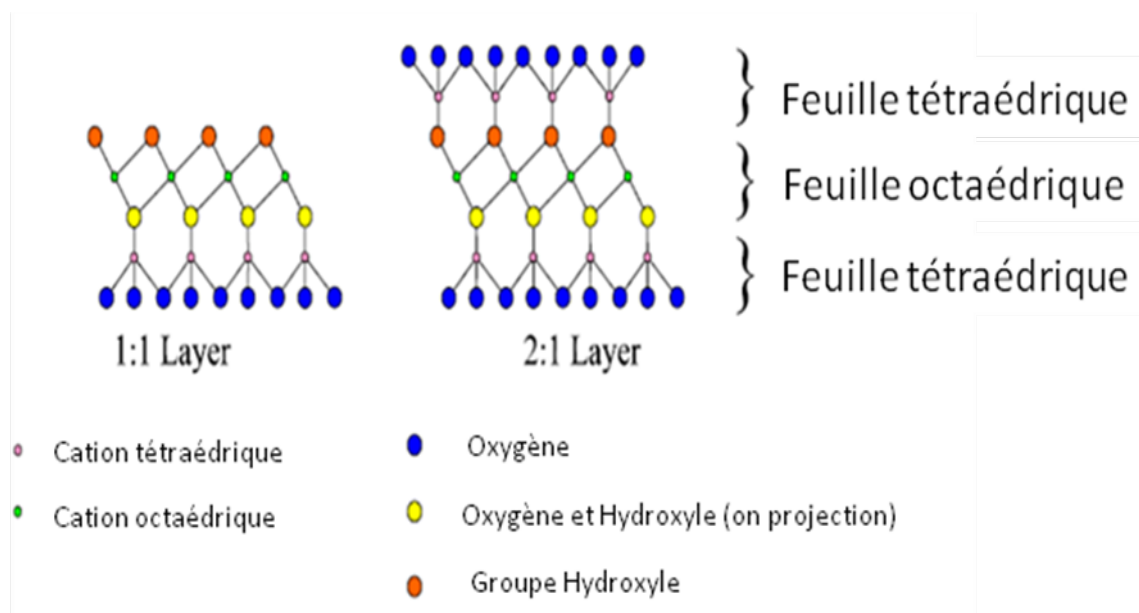
**Figure I.5. :** Condensation d'une feuille tétraédrique et octaédrique provoquant la formation d'une couche d'argile (TO) tétraédrique- octaédrique.

Plusieurs types de couches d'argile peuvent être formés, selon le nombre de feuilles tétraédriques (T) et de feuilles octaédriques (O) impliquées dans la condensation. Par exemple, la condensation de feuilles tétraédriques (T) et octaédriques (O) conduit à la formation des argiles de type ayant le rapport (1:1) ou la structure de couche (TO) de silicate.

# Chapitre I : Généralités

Cependant, il est possible de condenser une deuxième couche tétraédrique (T) de l'autre côté d'une couche octaédrique, ceci permet d'obtenir, une structure de type (TOT), ces argiles sont de type ayant le rapport (2:1) comme l'indique la **Figure I.6**, dont le « 2 » se rapporte au nombre de feuilles tétraédriques et le « 1 » se rapporte au nombre de feuilles octaédriques.

Dans le cas des structures de type ayant le rapport (2:1), il y a inversion de la couche tétraédrique supérieure de sorte que les oxygènes apicaux se dirigent vers le bas de la couche octaédrique. Ce processus de condensation entraîne la même composition en O et OH des plans d'anions de la couche octaédrique. En outre, la condensation peut se produire, en donnant des structures en couches ayant le rapport de type 2:1:1 [15].



**Figure I.6.** : Les type de couche 1:1 et 2:1 [20].

## I.1.3. La substitution isomorphe dans les minerais d'argiles

Le type de liaisons qui maintiennent l'unité des couches est d'une grande importance pour le comportement d'argile, car il détermine la nature des interactions entre les particules. Les structures de minerais d'argile sont complexes par le fait, que les cations octaédriques et tétraédriques peuvent être substitués par des cations de dimensions semblables (par exemple :  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  par  $\text{Li}^+$ ). Ce phénomène s'appelle « la substitution isomorphe », il est responsable d'un nombre important de propriétés des minerais d'argiles. La substitution isomorphe dans les feuilles



# Chapitre I : Généralités

---

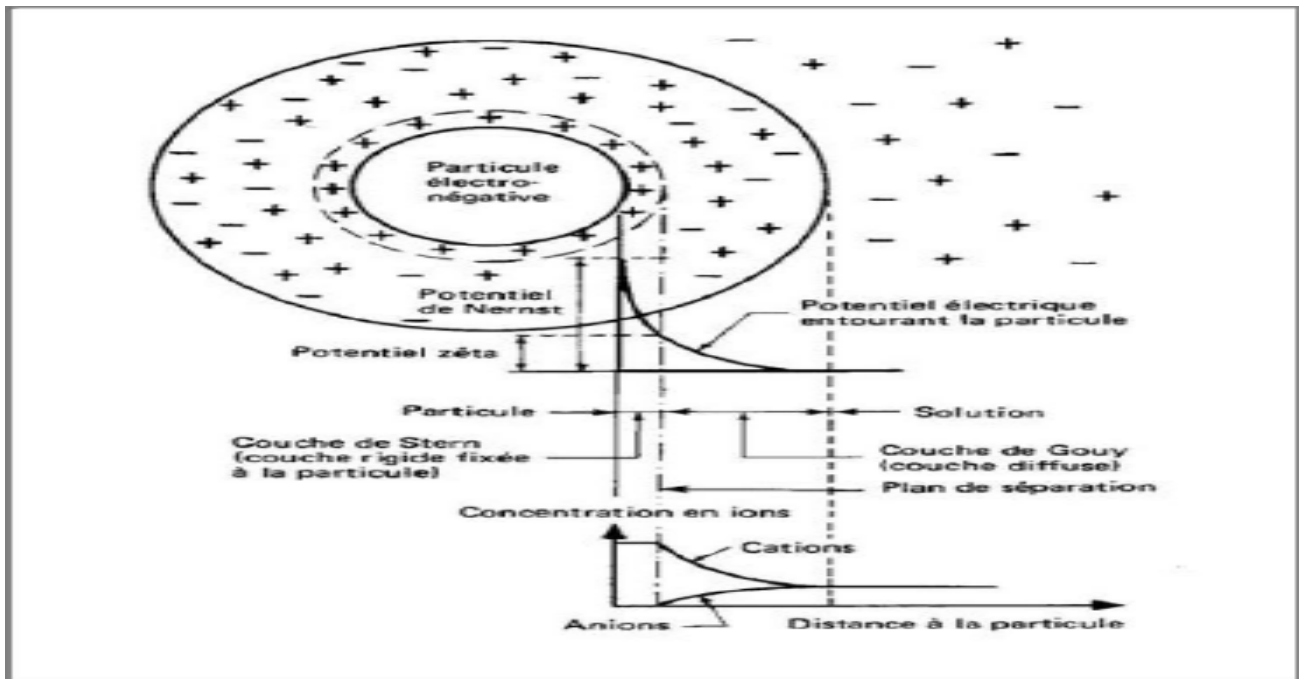
tétraédriques et/ou octaédriques produit des charges négatives sur les couches, qui sont équilibrées en incorporant d'autres cations ( $M^+$  ou  $M^{2+}$ ) dans la couche intercalaire de l'argile [21]. La résultante nette de charge négative attire les cations à la couche de la surface pour équilibrer la charge. Dans certains minerais, tels que l'illite et le chlorite, les cations sont fortement collés entre deux couches, empêchant ainsi les couches de se séparer. Dans d'autres minerais, tels que la smectite et la vermiculite, les cations sont faiblement collés, par conséquent ils ne peuvent pas empêcher la séparation des couches. Ces minerais d'argiles gonflent dans l'eau à cause de l'hydratation des cations.

Les différents cations ont des forces liantes et des énergies d'hydratation différentes, les cations dont les forces de liaisons et les énergies d'hydratation sont faibles, tendront à rendre l'argile dispersive dans les liquides polaires (l'eau, par exemple), tandis que les cations dont les forces de liaison et les énergies d'hydratation sont élevées provoqueront le gonflement de l'argile dans les liquides non polaires.

## I.1.4. Caractéristiques de la surface des minerais d'argiles dans les solutions aqueuses

Il est supposé généralement que les charges négatives de la surface des particules d'argiles sont équilibrées dans les solutions par la formation d'une double couche diffuse (diffus layer) **Figure I.7**. Dans ce modèle, proposé par Helmholtz et Perrin [22], la particule d'argile peut être considérée comme une plaque chargée négativement. Les cations, qui sont présents dans la solution, sont attirés par la surface négative et forment une couche d'ions chargés positivement. Cette couche, qui se compose seulement de cations, s'appelle la couche Stern. Les ions dans la solution, qui ne sont pas dans la couche Stern sont également affectés par la charge des particules d'argile. La solution adjacente à la couche Stern est dominée par les cations. A chaque fois que la distance entre les particules de la surface augmente, le rapport cations : anions se rapproche de l'unité. Le point où le rapport est égal à (1), s'appelle le point du potentiel nul de zêta. Le potentiel de zêta est le plus haut à la frontière de la couche Stern. Les ions de la couche diffuse dans la solution entre la couche Stern et le point du potentiel nul de zêta qui s'appelle : l'ion-couche diffuse (parfois désignée sous le nom de la double couche diffuse). Les cations sont plus fortement tenus dans la couche Stern, mais ils peuvent être également maintenus dans l'ion-couche diffuse.

# Chapitre I : Généralités



**Figure I.7. :** Schéma de la particule chargée négativement, de la couche Stern et de la couche l'ion diffuse [18].

## I.1.5. Classification des minerais d'argiles

Les argiles peuvent être réparties en plusieurs catégories en s'appuyant sur plusieurs critères. La classification la plus commune des phyllo-silicates est établie selon le types de leurs couches ayant le rapport (2:1) ou (1:1), densité de charge, aux endroits de substitution isomorphe et de type octaédrique de la couche (di ou tri-octaédrique). La classification présentée dans le **Tableau I.1** suit la recommandation soumise par le comité de nomenclature de la société de minerais d'argiles. Chaque groupe de minerais est divisé en deux sous-groupes, di-et tri-octaédrique, contenant un certain nombre d'espèces de minerais [19].

**Tableau I.1. :** Classification des minerais d'argiles

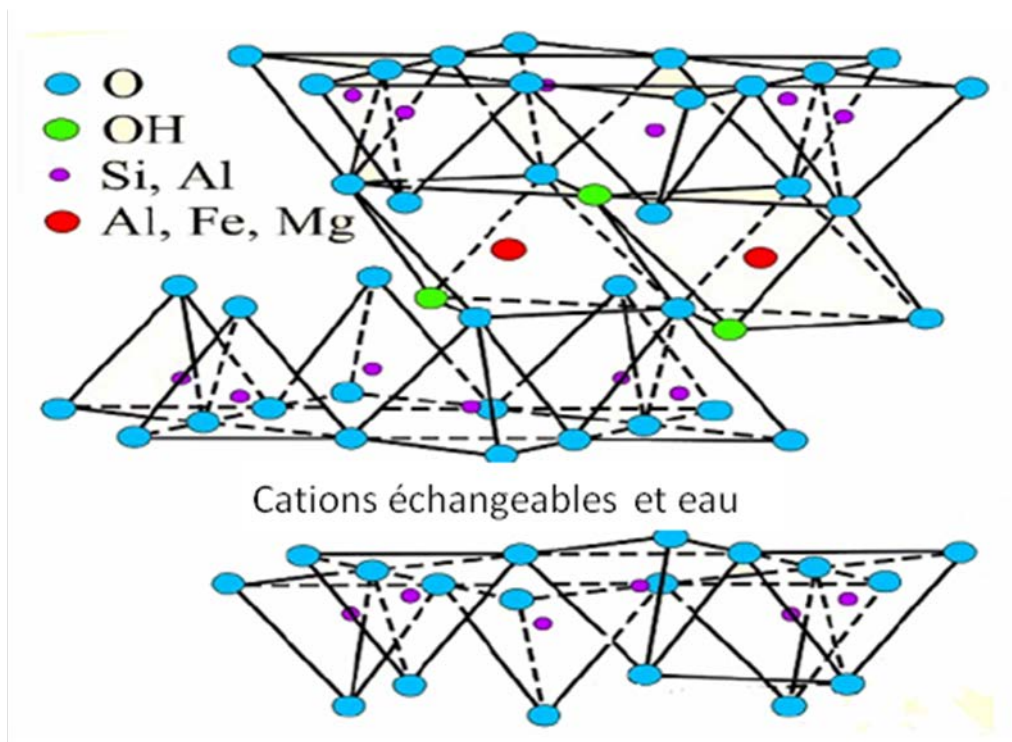
Type de couche	Groupe	Densité de charge	Di/Tri-octaédrique	Sous-groupes	Exemples
<b>1:1</b>	Serpentines Kaolinites	Très basse ou zéro	Tri-octaédrique Di- octaédrique	Serpentines Kaolinites	Chrysotyle, antigorite Kaolinite, dickite
	Talcs pyrophyllites	Zéro	Tri-octaédrique Di- octaédrique	Talcs Pyrophyllites	Talc, willemseite Pyrophyllite
<b>2:1</b>	Smectites	Basse	Tri-octaédrique Di-octaédrique	Saponites Montmorillonites	Saponite, hectorite montmorillonite, beidelite
	Vermiculites	Moyenne	Tri-octaédrique Di- octaédrique	Vermiculites, Tri-octaédrique Vermiculites, Di- octaédrique.	Tri-oct. vermiculites Di-oct. Vermiculites
	Micas	Haute	Tri-octaédrique Di- octaédrique	mica Tri-oct. mica Di-oct.	Biotite, lépidolite muscovite, paragonite
	Brittle micas	Très haute	Tri-octaédrique Di- octaédrique	Mica Tri-oct. fragile mica Di-oct. fragile	Clintonite, anadite Margarite

## Chapitre I : Généralités

Les smectites sont des phyllo-silicates de type ayant le rapport (2:1) avec une feuille Al-octaédrique placée entre deux feuilles de Si-tétraédrique (TOT). La substitution isomorphe d'Al<sup>3+</sup> par Si<sup>4+</sup> dans la couche tétraédrique et Mg<sup>2+</sup> par Al<sup>3+</sup> dans la couche octaédrique, produit une charge négative sur les couches, qui est équilibrée par les cations échangeables (Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> ou Mg<sup>2+</sup>) sur la surface smectique. Les cations (Na<sup>+</sup> et Ca<sup>2+</sup>) sont fortement hydratés en présence de l'eau et facilitent l'expansion smectique après le mouillage [23].

Les minéraux smectite se distinguent par la nature de la couche octaédrique (di-ou tri-octaédrique), par la chimie de la couche et par le site de la charge (tétraédrique ou octaédrique). En réalité, les minéraux argileux smectite sont un groupe très complexe, souvent ayant des substitutions à la fois, octaédriques et tétraédriques, chacune contribue à la charge globale de la couche [15]. Les formes naturelles peuvent contenir certaines impuretés telles que le quartz, feldspath, calcite, etc....

Les montmorillonites sont les plus abondantes des smectiques dans la nature (**Figure I.8**). Il convient de noter que dans la littérature ancienne, le terme « montmorillonite » a été fréquemment employé aussi bien comme nom du groupe et comme nom d'un minéral spécifique. Actuellement, smectique est le nom du groupe et la montmorillonite est limitée à un nom de minéral appartenant à ce groupe [15].



**Figure I.8.** : Structure de l'argile smectique [14].

# Chapitre I : Généralités

---

## I.1.6. Applications des minerais d'argiles

Les minerais d'argiles ont été extraits depuis l'âge de pierre, ils font partie du quotidien de l'être humain, comme articles de ménage puis, destinés à l'expression d'art. Aujourd'hui, les minerais d'argiles, sont parmi les minerais les plus appropriés, utilisés dans l'industrie de fabrication et dans la protection de l'environnement.

Les utilisations les plus connues des minerais d'argiles sont : la céramique, le papier, le caoutchouc, le plastiques, le similibre artificiel, les peintures, la porcelaine, en électro-porcelaine et toute autre céramique fine, et dans de diverses branches des industries cimentières, de produits chimiques et de pétrole. Aussi, la fertilité des sols est en grande partie due à la présence des minerais d'argile qui contribuent à maintenir une quantité considérable d'eau, pour échanger une série d'espèces cationiques [24.25].

L'utilisation des minerais d'argile dans les industries pharmaceutiques et de produits de beauté a été citée dans la littérature (mainely, smectique, la kaolinite et le talc) [26.27]. Compte tenu des paramètres utilisés pour les caractériser (les propriétés chimiques, l'abondance, le coût bas, surface spécifique, capacité d'échange cationique, et affinité adsorbante pour les composés organiques et inorganiques), les minerais d'argiles peuvent être utilisés comme agents de déplacement dans les procédés de décontamination.

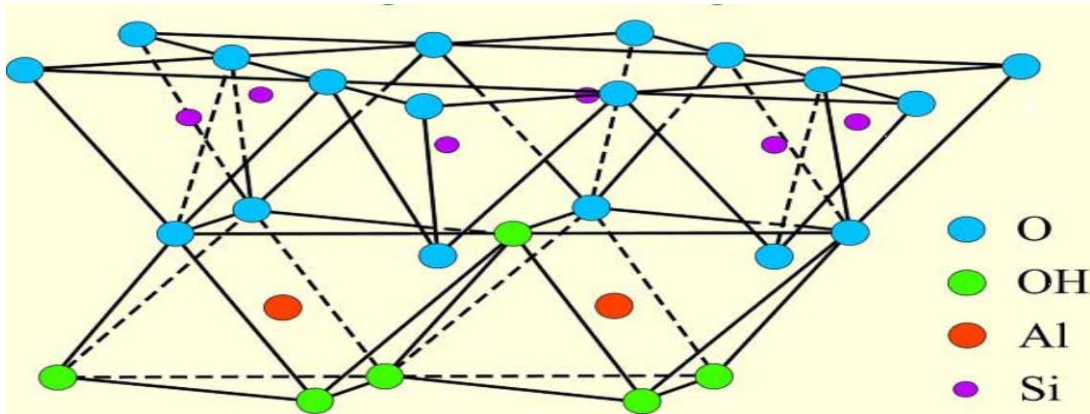
## I.2. Les minerais d'argiles algériennes

L'Algérie est l'un des pays riches en argiles de différentes origines. Les dépôts les plus potentiels sont la kaolinite et la bentonite. D'autres dépôts d'argiles comme la volkonskoïte, l'illite et la boue noire, sont également disponibles [28.29]. Dans notre étude deux argiles algériennes sont utilisées, à savoir la kaolinite et la bentonite.

### I.2.1. Kaolinite

La kaolinite a une structure de couche de type ayant le rapport (1:1), avec une unité de base composée d'une feuille tétraédrique de  $\text{SiO}_4$  et d'une feuille octaédrique avec  $(\text{Al}^{3+})$  comme cation octaédrique. Les deux feuilles se combinent pour former une couche commune de telle sorte que les bouts du tétraèdre de silice se dirigent vers la couche octaédrique. La couche tétraédrique est inversée au-dessus de la couche octaédrique avec les atomes apicaux (O) partagés par les deux couches. Dans la couche commune aux feuilles tétraédriques et octaédriques, deux-tiers des atomes (O) sont partagés entre les atomes de (Si) et (Al) (**Figure I.9**).

## Chapitre I : Généralités



**Figure : I.9. :** La structure d'une couche de kaolinite.

Un tiers des sites dans cette couche se compose des groupes d'hydroxyles coordonnés aux atomes octaédriques d'Al seuls. Deux-tiers des positions possibles dans la feuille octaédrique sont remplies d'(Al) et un tiers des emplacements reste vide. Les atomes d'(Al) sont placés de façon à ce que deux atomes quelconques d'(Al) soient séparés par deux groupes d'hydroxyles, l'un au dessus de l'autre ; composant ainsi une distribution hexagonale dans un seul plan au centre de la feuille octaédrique. Les groupes hydroxyles sont placés directement contre les centres d'oxygènes hexagones du plan de base de la couche tétraédrique [30-34].

La kaolinite,  $(\text{Si}_4)^{\text{IV}}(\text{Al}_4)^{\text{III}}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ , a la composition théorique de ( $\text{SiO}_2 = 46.54\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 39.50\%$ ,  $\text{H}_2\text{O} = 13.96\%$ ) exprimée en termes d'oxydes, la formule indique qu'il n'y a pas de substitution de  $(\text{Si}^{4+})$  par  $(\text{Al}^{3+})$  dans la couche tétraédrique et aucune substitution de  $(\text{Al}^{3+})$  avec d'autres ions (par exemple  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ ) dans la couche octaédrique. Ainsi, la charge nette de la couche de kaolinite est la suivante  $[4 (+4)] + [4 (+3)] + [10 (-2)] + [8 (-1)] = 0$ . Mais dans la nature, la kaolinite a une petite charge nette négative découlant de bords cassés sur les cristaux d'argile. Cette petite charge négative est caractéristique de la surface, qui n'est pas complètement inerte. La kaolinite a une substitution très limitée sur la structure, une surface très relative, une faible capacité d'adsorption et une faible capacité d'échange cationique (CEC). La kaolinite est l'argile la moins réactive, sa dépendance élevée du pH favorise ou inhibe l'adsorption des métaux en fonction du pH de l'environnement. L'adsorption du métal est généralement accompagnée par la libération de protons ( $\text{H}^+$ ) à partir des sites des bords cassés du minéral.

L'adsorption peut également avoir lieu sur les plans plats exposés de la silice et des feuilles d'alumine. La structure de la kaolinite peut être affectée par l'adsorption des métaux lourds, mais les effets sont susceptibles d'être déterminés par le type de la kaolinite utilisée. Le déplacement des

## Chapitre I : Généralités

ions ( $H^+$ ) et l'adsorption des cations de Pb (II), Zn (II) ou Cd (II) pourraient créer le gonflement, l'effort interne, la floculation, la diminution de la résistance au cisaillement et l'augmentation de la conductivité et de la compressibilité hydraulique. En outre, la substitution des ions ( $H^+$ ) par des ions métalliques pourrait influencer les forces de Van der Waals dans la structure de la kaolinite. Tous les changements de ces propriétés indiquent la création des espaces vides dans la structure d'argile. Les espaces semblables pourraient également être produits si l'adsorption des ions métalliques produit une réduction des forces de Van der Waals entre les éléments de la kaolinite, mais on ne connaît pas exactement comment ces forces sont affectées [31-34]. Le Tableau I.2 donne les résultats d'analyse des échantillons de kaolinite provenant de différents endroits.

**Tableau I.2. :** Comparaison analytique des différents échantillons de kaolinite (% w/w) [35].

<b>Composés</b>	<b>Kaolinite Idéal [32]</b>	<b>Kaolinite Algérienne Guelma</b>	<b>Kaolinite UK Cornwall</b>	<b>Kaolinite USA Georgia</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	46.55	46.09	46.20	45.20
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	39.49	37.76	39.20	39.20
<b>TiO<sub>2</sub></b>	-	0.16	0.09	1.21
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-	0.96	0.23	0.17
<b>MgO</b>	-	0.29	0.07	0.08
<b>CaO</b>	-	0.12	0.06	0.06
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	-	1.18	0.09	0.03
<b>K<sub>2</sub>O</b>	-	1.11	0.21	0.02
<b>H<sub>2</sub>O</b>	13.96	12.21	13.80	13.30
<b>Total</b>	<b>100.00</b>	<b>99.88</b>	<b>99.95</b>	<b>99.27</b>

**Tableau I.3. :** Structure cristalline et composition chimique des smectites

<b>Structure Cristalline</b>	<b>Composition chimique</b>	
<b>Di-octaédrique</b>	Montmorillonites	montmorillonite, beidelite
<b>Tri-octaédrique</b>	Saponites	Saponite, hectorite



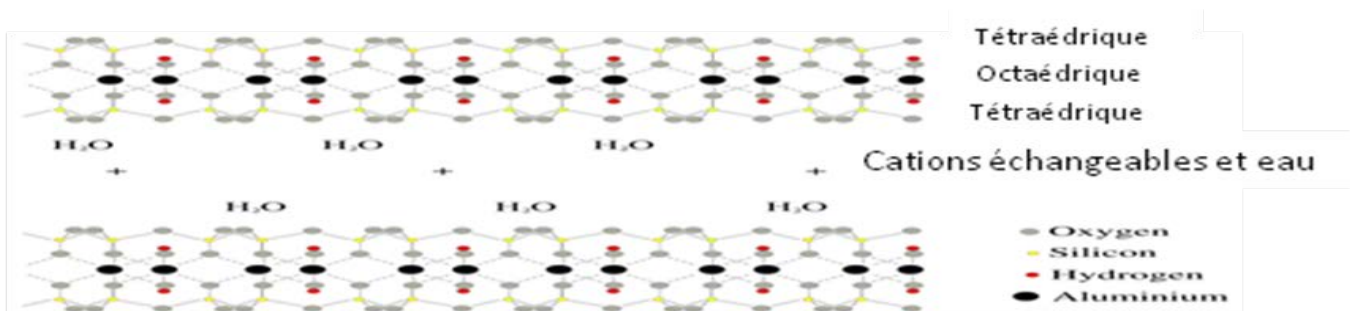
# Chapitre I : Généralités

## I.2.2. Bentonite

La bentonite est un gisement d'argile composé essentiellement de smectites. Les smectites sont uniques par leurs petites tailles cristallines extrêmes, la variation de la composition chimique interne et leurs caractéristiques structurales. Ces propriétés permettent aux smectites d'avoir une grande capacité d'échange cationique, une grande surface superficielle (chimiquement active), une variation dans les ions échangeables et une charge de la surface extérieure. L'argile smectique se compose des couches chargées négativement dans lesquelles plusieurs types de cations chargés positivement sont fixés en positions spécifiques. Chaque couche se compose de deux feuilles tétraédriques et d'une feuille octaédrique [11]. Les structures unitaires de type ayant le rapport (2:1) (**Figure I.10**), sont séparées par des couches de cations hydratés faiblement liés.

Les feuilles tétraédriques sont le siloxane ( $\text{Si}_2\text{O}_5$ ), et l'octaédrique est de la gibbsite [ $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ ] ou la brucite [ $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ ]. Les cations de couche intercalaire sont présents pour équilibrer la structure chargée négativement, cette charge résultant des substitutions internes des ions trivalents pour la silice dans les feuilles tétraédriques et des ions bivalents de l'aluminium dans les feuilles octaédriques. Ces cations, sont principalement  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ [36]. La surface de couche intercalaire et l'hydratation des cations entre les unités structurales des smectiques est une propriété propre aux smectites.

Les smectites sont classées selon leur composition cristalline et chimique comme l'indique le **Tableau I.3** [37]. Le type des minéraux de bentonite brute de Maghnia est l'anorthite en majorité, et la montmorillonite (MTE) comme minorité. L'activation de la bentonite par des acides forts ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) a détruit le contenu de montmorillonite des échantillons d'argile. Cependant l'acide acétique faible a laissé la montmorillonite inchangée, mais détruit l'anorthite (An), et a réalisé le maximum de surface parmi les autres échantillons, sauf celui de la bentonite brute [38].



**Figure I.10.** : Croquis schématique de la structure de la montmorillonite [39]

# Chapitre I : Généralités

**Tableau 1.4.** : Comparaison analytique des différents échantillons de bentonite (% w/w)

Composés	Bentonite Idéale	Bentonite algérienne Maghnia	Bentonite indienne	Bentonite Canadienne
SiO <sub>2</sub>	59,77	57,94	70.65	61,40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,80	19,83	12.22	18,10
TiO <sub>2</sub>	0,55	0,17	0.33	2,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,22	1,89	3.21	3,20
MgO	2,95	2 ; 18	3.00	2,30
CaO	1,06	0,60	4.62	0,60
Na <sub>2</sub> O	2,18	2,91	0.71	2,20
K <sub>2</sub> O	1,49	1,84	1.05	0,50
H <sub>2</sub> O	7,98	12,64	4.21	9,60
<b>Total</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>

**Tableau. I.5.** Structure cristalline et composition chimique des smectites

Structure Cristalline		Composition chimique
Di-octaédrique	Montmorillonite	5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2MgO. 24SiO <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O(Na <sub>2</sub> O, CaO)
	Beidellite	13Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5FeO <sub>3</sub> . 38SiO <sub>2</sub> . 12H <sub>2</sub> O (Na <sub>2</sub> O, CaO).
	Nontronic	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .6FeO <sub>3</sub> . 22SiO <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O (Na <sub>2</sub> O, CaO).
Tri-octaédrique	Hectorite	16MgO. Li <sub>2</sub> O. 24SiO <sub>2</sub> . 6(Fe, H <sub>2</sub> O) (Na <sub>2</sub> O).
	Saponite	18MgO. Li <sub>2</sub> O. 22SiO <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O (Na <sub>2</sub> O, CaO).

## I.3. Les Minerais d'argiles modifiées

Quelques minerais d'argiles naturelles peuvent servir d'extracteurs rentables au déplacement des contaminants toxiques des eaux usées. Leur capacité de déplacement est habituellement inférieure à ceux des extracteurs synthétiques. Par conséquent, pour améliorer l'efficacité de déplacement de ces matériaux naturels, la modification de leur surface superficielle est recommandée [40].

Les minerais d'argiles sont des particules fines avec une grande surface superficielle et une disponibilité pour l'activation ou la modification de leur surface extérieure afin d'obtenir une capacité plus élevée de déplacement pour les espèces de cible. Bergaya et Autres [41-43] ont rapporté différentes méthodes de modification des minerais d'argiles de type ayant le rapport (2:1), qui sont :

- Adsorption.
- Echange ionique avec les cations inorganiques et les complexes cationiques.
- liaison d'anions organiques et inorganiques essentiellement sur les bords.



## Chapitre I : Généralités

---

- Echange ionique avec les cations organiques.
- Greffage des composés organiques.
- Réaction avec des acides.
- Pillaring par différents types de cations poly-(hydroxo-métal).
- Inter-lamellaire ou intra-particulaire et la polymérisation inter-particulaire.
- De-hydroxylation et calcination.
- Délaminage et réagrégation des minéraux argileux de smectite.
- Traitements physiques tels que la lyophilisation, l'échographie et le plasma.

Cependant, des minerais d'argiles ont été modifiés typiquement de deux manières. L'Organo-fonctionnalisation ou greffage des molécules organiques sur des surfaces d'argile caractérisées en tant que processus chimique, et imprégnation de molécules organiques sur la surface d'argile, caractérisée comme processus physique.

L'imprégnation ou la modification organique est le remplacement des cations échangeables inorganiques (habituellement  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ ) qui se trouve dans les couches de minerais d'argile par de grands cations alkyliques d'ammonium. La surface résultante d'organo-argile peut effectivement enlever une série de composés organiques de l'eau. Ceci est dû à la faible tendance des cations organiques à s'hydrater et de leurs nature organophile inhérente [44].

L'Organo-fonctionnalisation ou le greffage de molécules organiques sur une surface d'argile est une autre méthode intéressante de modification. Les agents d'accouplement de silane sont une famille des monomères d'organo-silicium, qui sont caractérisés par la structure générale  $(\text{RO})_3\text{SiR}'\text{X}$ , où X est le groupe réactif. (Exemple,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{NH}_2$  ou  $-\text{SH}$  et  $-\text{R}'$  représente  $-(\text{CH}_2)_3$ [45].

Les agents d'accouplement de silane sont capables de fournir une liaison chimique entre un matériel organique et un matériel inorganique. Selon le type de l'agent d'accouplement de silane utilisé et le but du matériel qui sera obtenu, les propriétés de surfaces de l'argile peuvent changer, pour agir avec des cations en métal et/ou des molécules organiques.

Dans les années 1950 Barrer et autres ont noté que l'ajout des cations alkyl-ammonium à la bentonite a augmenté l'adsorption des hydrocarbures et des gaz atmosphériques à la surface de l'argile modifiée. Ce phénomène a été attribué au pillaring des espaces inter-lamellaires, permettant à des composés d'accéder aux surfaces minérales intérieures qui ne sont pas disponibles dans les minéraux non modifiés[46].

# Chapitre I : Généralités

---

## I.4. Adsorption

Le terme adsorption se rapporte à l'accumulation des atomes, des ions ou des molécules sur une surface d'un matériel solide. Généralement ce processus est accompagné d'une diminution de l'énergie libre échangée et d'une diminution d'entropie. En d'autres termes, l'adsorption est un processus spontané. La substance adsorbée s'appelle (adsorbat) et la surface qui adsorbe cette substance s'appelle (adsorbant). Un adsorbant peut être le gel de silice, argile poreuse, résines ou le charbon actif [47].

La Chimie de surface est considérée comme une partie de la chimie physique qui traite le comportement de surface de la matière. Ses applications diverses s'étendent aux réactions qui se déroulent sur les surfaces, et en catalyse hétérogène. L'étude de la chimie de surface comprend l'analyse des étapes qui mènent à l'apposition des espèces à la surface (processus d'adsorption), la détermination de la structure des espèces adsorbées et enfin, les réactions et le transfert des espèces adsorbées [48].

### I.4.1. Types d'adsorption

L'adsorption peut être classée comme moyen physique ou chimique. L'adsorption physique (physisorption) implique des forces faibles, elle est réversible. L'adsorption physique se produit à de basses températures, elle est très semblable à un processus de condensation, elle est exothermique avec une chaleur d'adsorption semblable à celle de la chaleur de la condensation latente.

L'adsorption chimique (chimie-sorption) est importante dans la catalyse en phase gazeuse, mais généralement, elle n'est pas appropriée à l'adsorption liquide-solide aux températures ordinaires. La chimie-sorption se produit à températures élevées avec une énergie d'activation significative, qui implique des liaisons fortes, elle n'est pas réversible. La chaleur d'adsorption est généralement élevée en chimie-sorption et elle est semblable à la chaleur produite pendant une réaction chimique [47]. Les différences entre la physisorption et la chimie-sorption sont récapitulées dans **Tableau I.6**.

# Chapitre I : Généralités

Tableau I.6. : Caractéristiques de la physisorption et de la chimie sorption

Numéro	Physisorption	Chimie sorption
1	Les forces sont de nature : forces de Vander Waals.	La nature des forces est les liaisons chimiques.
2	La chaleur d'adsorption moins de 40 kJmol <sup>-1</sup>	La chaleur d'adsorption plus de 80 kJ mol <sup>-1</sup> .
3	Aucun électron n'est transféré ou partagé entre l'espèce adsorbée et la surface d'adsorbant.	Des électrons sont transférés ou partagés entre l'espèce adsorbée et la surface d'adsorbant.
4	a lieu sans avoir besoin d'énergie d'activation.	L'énergie d'activation peut être nécessaire.
5	Le processus est non spécifique.	Le processus est connu par sa spécificité.
6	L'adsorption multicouche peut se produire parce que les forces agissent sur de grandes distances.	L'adsorption mène à une monocouche ; peut être suivie d'incorporation.
7	L'adsorption n'est appréciable qu'à des températures au-dessous du point d'ébullition de l'adsorbant.	L'adsorption peut se produire à températures élevées.
8	Le processus est réversible ; la couche adsorbée peut être enlevée par évacuation ou chauffage à températures modérées.	Le processus peut être irréversible et peut mener à une réaction chimique.
9	La température du processus dépend du point d'ébullition de l'adsorbant et est généralement moins élevée.	La température du processus dépend de l'énergie d'activation et est généralement élevée.

## I.4.2. Mécanismes d'adsorption

La littérature identifie plusieurs mécanismes d'adsorption des ions et des composés par le sol et les minerais d'argiles. Les mécanismes prédominants sont :

- adsorption des cations et des composés cationiques aux minerais d'argiles par échange ionique,
- adsorption des composés de basse polarité et non polaires sur les surfaces minérales hydrophobes,
- partition organique des composés hydrophobes dans la matière organique des minerais d'argiles.

## I.4.3. Facteurs affectant l'adsorption

### I.4.3.1. Effet des caractéristiques des minerais d'argiles

Les caractéristiques significatives des minerais d'argiles par rapport à l'adsorption sont :

- Capacité d'échange des cations (ou anions) ; qui contrôle la capacité d'échange ionique.
- Espèce des cations occupant des sites d'échange ; ce qui affecte la facilité de l'échange cationique et active l'hygrophilie des surfaces.
- Surface totale ; qui affecte la capacité d'adsorption des composés adsorbés à la surface.
- La teneur en carbone organique, car cela entraîne le mécanisme prédominant de l'adsorption des composés non polaires au sol

# Chapitre I : Généralités

---

## I.4.3.2. Effet des caractéristiques physiques du système [49]

- Attraction d'adsorbant pour un soluté donné.
- Attraction d'adsorbant pour le solvant.
- Solubilité du solvant dans le soluté.
- Association des molécules du soluté.
- Ionisation des molécules du soluté.
- Effet de l'orientation du solvant à l'interface.
- Concurrence entre plusieurs solutés à l'interface.
- Interaction entre plusieurs solutés.
- Taille moléculaire d'adsorbant.
- Taille des pores d'adsorbant.
- Superficie d'adsorbant.

## I.4.3.3. Facteurs affectant le taux d'adsorption [49]

- La température.
- pH.
- Concentration initiale d'adsorbant.
- La masse d'adsorbant.
- Dimension des particules et la surface superficielle d'adsorbant.
- Vitesse d'agitation.
- Concentration ionique de la solution.

## I.4.4. Isotherme d'adsorption

### I.4.4.1. Forme générale des isothermes

La quantité de soluté adsorbé par gramme d'adsorbant solide dépend de la surface spécifique du solide, la concentration du soluté à l'équilibre dans la solution, la température et la nature de l'espèce concernée. A partir des mesures à une température constante, on peut obtenir un tracé de  $q_e$  (Le nombre de grammes de soluté adsorbé par gramme d'adsorbant solide) en fonction  $C_{eq}$  (La concentration d'équilibre de soluté en solution). La courbe est appelée isotherme d'adsorption. Différentes isothermes d'adsorption ont été reportées par Giles et al [50] (**Figure I.10**). Une courbe initiale croissante qui s'aplatit progressivement accompagne souvent l'adsorption. La croissance initiale est considérée comme correspondant à la forte tendance de la surface de lier les molécules adsorbées, et le plafonnement peut être attribué à la saturation de ces surfaces. Certaines isothermes d'adsorption peuvent être interprétées comme une combinaison de chimie-sorption et physisorption. Cependant, aucune explication simple ou même complexe ne peut être prévue pour les formes de toutes les isothermes d'adsorption.

# Chapitre I : Généralités

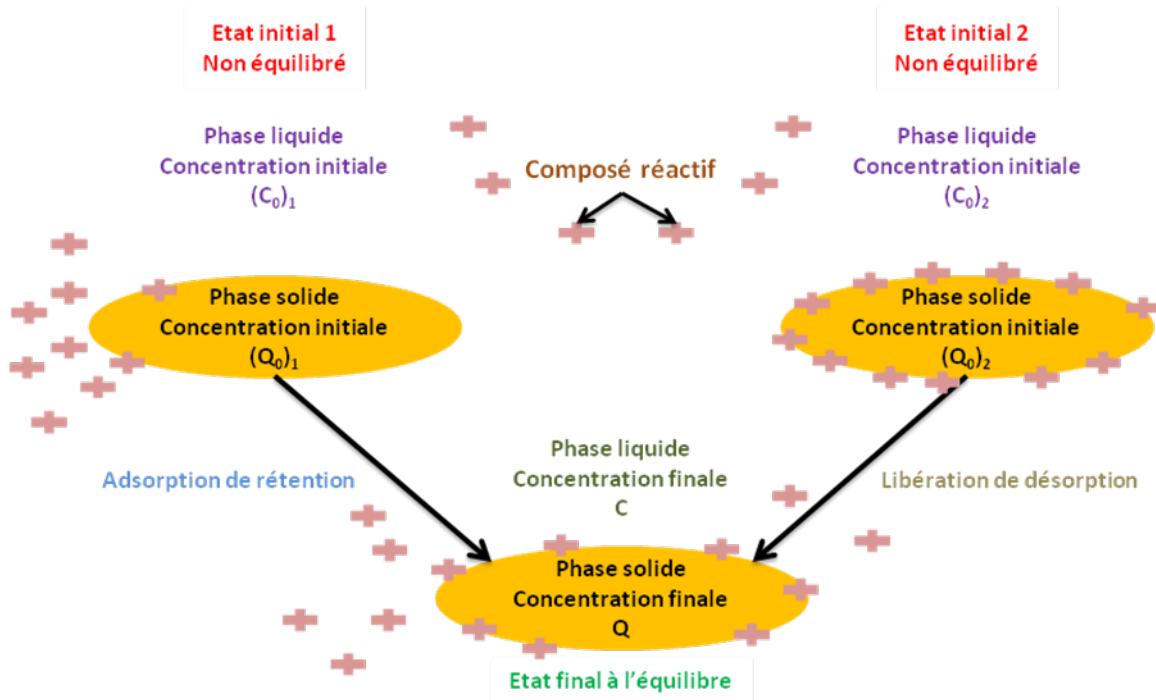


Figure I.11. : Processus d'adsorption en général.

$(Q_0)_1$  et  $(Q_0)_2$  sont les concentrations de l'adsorbant dans la phase solide de certaines étapes d'adsorption (1 et 2) avant établissement de l'équilibre [51-52].

Giles a divisé les isothermes en quatre grandes catégories (S, L, H, C) en fonction de leurs courbes initiales, tracées lorsque la solution est très diluée. Ces classes comprennent des sous-classes (1, 2, 3, 4 et 5) en fonction de l'augmentation de la concentration en soluté. Il a interprété les formes comme suit

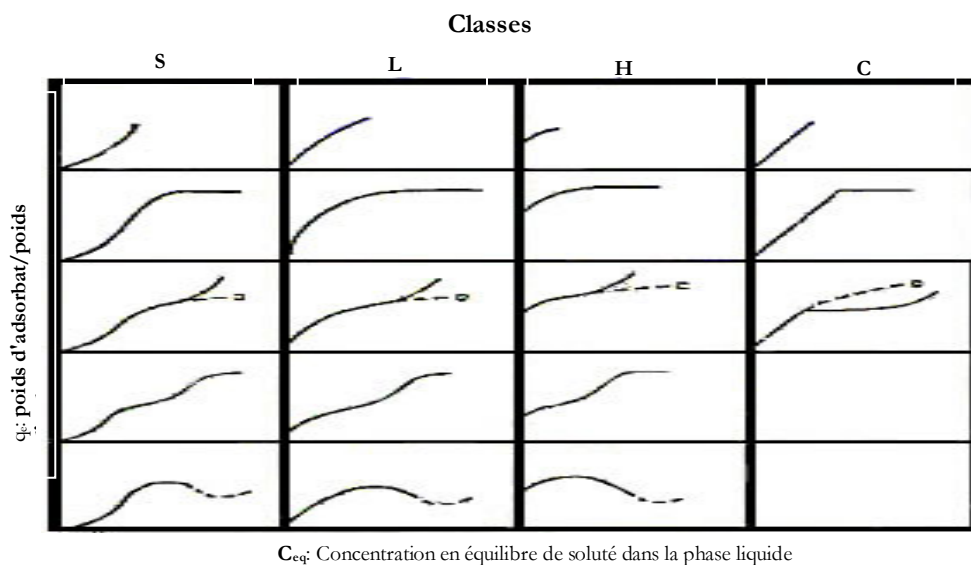


Figure I.12. : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles [50]

# Chapitre I : Généralités

- Courbes S, indiquent l'orientation verticale des molécules adsorbées. Dans la partie initiale, plus le soluté est déjà adsorbé, plus il est facile de fixer des quantités supplémentaires
- Courbes L, isothermes normales de Langmuir, elles sont indicatives de la molécule adsorbée à plat sur la surface. plus le soluté est adsorbé, plus il est difficile de fixer des quantités supplémentaires
- Courbes H, sont atteintes quand il ya une grande affinité d'adsorption comme dans le cas des composés de haut poids moléculaire comme les protéines et les polymères ; cette isotherme peut être observée, même si la solution est très diluée
- Courbes C, la constante de partition de courbes linéaires est donnée par des substances qui pénètrent dans l'adsorbant plus facilement que le solvant.

## I.4.4.2. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir s'applique dans les cas où seulement les molécules de la monocouche peuvent être adsorbées sur la surface de l'adsorbant. L'adsorption de la monocouche est distinguée par le fait que la quantité adsorbée atteint une valeur maximum aux concentrations modérées. Ceci correspond à la saturation complète de la surface de l'adsorbant par une couche mono-moléculaire de l'adsorbat qui reste constante à des concentrations plus élevées en adsorbat. La formule de Langmuir peut être décrite par la **formule (I.1)** suivante [53] :

$$q_e = \frac{X}{m} = \frac{q_{\max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (\text{I.1})$$

Où :  $q_e$  : est la masse du soluté adsorbée par la masse de l'adsorbant solide en (mg/g).  $q_e$  est lié à la fraction de la surface solide couverte par les molécules adsorbées,

$X$  : est la quantité du soluté adsorbée (mg),

$m$  : est la masse de l'adsorbant (g),

$C_{eq}$  : est la concentration à l'équilibre de l'adsorbat restant en solution (mg/l),

$q_{\max}$  : est la capacité de saturation (mg/g),

$K_L$  : est une constante liée à l'énergie d'adsorption.

La forme linéaire de **la formule (I.1)** devient :

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{1}{q_{\max}} C_{eq} \quad (\text{I.2})$$

Ainsi  $q_{\max}$ , et le  $K_L$  : sont les constantes de Langmuir, elles peuvent être obtenues à partir de la pente de la courbe de  $C_{eq}/q_e$  en fonction de  $C_{eq}$ . En outre, en réalisant des expériences d'adsorption pour un certain système adsorbant-adsorbat à des températures différentes,  $K_L$  et  $q_{\max}$  peuvent être obtenus en fonction de la température.

# Chapitre I : Généralités

## I.4.4.3. Isotherme de Freundlich

Il est possible de représenter les résultats expérimentaux sur une gamme limitée de concentration par l'isotherme empirique suivante proposée par Freundlich [54] :

$$q_e = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (\text{I.3})$$

Où  $q_e$  et  $C_{eq}$  ont la même signification que dans la formule de Langmuir.  $K_F$  et  $n$  sont des constantes n'ayant pas de signification physique. **La formule I.3** ne permettra pas de prédire le comportement souvent observé à des concentrations faibles et élevées. À faibles concentrations,  $q_e$  est souvent directement proportionnelle à  $C_{eq}$ , tandis qu'à des concentrations élevées  $q_e$  prend une valeur constante limite indépendante de  $C_{eq}$ .

La forme linéaire de ce rapport est donnée par **la formule (I.4)** :

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_{eq} \quad (\text{I.4})$$

Le tracé de la courbe de ( $\log q_e$ ) en fonction de ( $\log C_{eq}$ ) donne une ligne droite avec l'ordonnée à l'origine égale à ( $\log K_F$ ) et une pente égale à ( $1/n$ ).

## I.4.4.4. Isotherme de Dubinin-Radushkevich

Le modèle d'isotherme de Dubinin-Radushkevich (DR) est fiable à des gammes de concentrations faibles et il peut aussi être employé pour étudier l'adsorption sur les surfaces homogènes et hétérogènes.

**La formule (I.5)** de DR est donnée par l'expression générale suivante :

$$q = q_{\max} \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (\text{I.5})$$

Où sa forme linéaire est donnée par **la formule (I.6)** ci-après :

$$\ln q = \ln q_{\max} - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{I.6})$$

$\beta$  : est le coefficient d'activité lié à l'énergie moyenne d'adsorption ( $\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$ ),

$\varepsilon$  : est le potentiel de Polanyi, qui est égal à :

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C) \quad (\text{I.7})$$

Où,  $R$  : est la constante des gaz parfaits ( $8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $T$  : est la température absolue en Kelvin (K).  $q_{\max}$  : est l'adsorption de saturation qui représente tout le volume spécifique des micropores de l'adsorbant.

## Chapitre I : Généralités

---

La valeur de  $\beta$  est liée à l'énergie libre d'adsorption,  $E$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), qui est défini comme la variation d'énergie libre exigée pour transférer une mole des ions à partir de la solution aux surfaces solides. **Formule (I.8) :**

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

Le module de  $E$  est nécessaire pour estimer le mécanisme de la réaction d'adsorption. Si  $E$  est de l'ordre de 8-16 kJ / mol, l'adsorption est régie par échange d'ions (chimie-sorption). Dans le cas où  $E < 8$  kJ/mol, les forces physiques peuvent affecter l'adsorption (physisorption). D'autre part, l'adsorption peut être dominée par la diffusion des particules si  $E > 16$  kJ / mol [55-56].

### I.4.5. Les adsorbants des minerais d'argiles

Parmi les divers adsorbants, les argiles sont l'alternative la plus prometteuse pour le déplacement des polluants de l'eau en raison de leur disponibilité locale et de leur rentabilité. De divers minerais d'argiles qui ont des capacités de liaison organiques et inorganiques ont été étudiés dans l'objectif d'éliminer à des coûts acceptables, les espèces non désirées et dangereuses existant dans les eaux polluées [25]. Les minerais d'argiles, tels que les zéolites, les kaolinites, les bentonites et d'autres, montrent leur efficacité en tant qu'extracteurs naturels pour éliminer les polluants de l'eau par des mécanismes d'échange ionique et d'adsorption.

Une autre propriété importante des minerais d'argiles, c'est la capacité d'échange ionique, au vu de leurs surfaces chargées. Des ions peuvent être attirés à la surface d'une particule d'argile ou de prendre place dans la structure de ces minerais. Cette propriété s'applique à tous les types d'ions, y compris les molécules organiques, comme les pesticides.

L'adsorption des composés non-électrolytes à l'interface solide-liquide peut être considérée comme étant deux espèces physiques légèrement différentes. Dans la première, l'adsorption est confinée à une monocouche à côté de la surface ; la seconde, une couche inter-faciale ou la région persiste contre plusieurs diamètres moléculaires. Alors que les deux modèles trouvent un certain appui expérimental, la monocouche a été beaucoup plus favorable à l'analyse simple [27].



# Chapitre I : Généralités

---

## I.4.6. Les isothermes d'adsorptions de certains adsorbats

### I.4.6.1. L'adsorption des composés organiques cationiques

L'adsorption des composés organiques cationiques et fortement polaires se produit d'une façon semblable à l'échange cationique. Le pôle positif du composé est attiré à la surface minérale chargée négativement. Cela est dû au fait que quelques composés ont un volume beaucoup plus important que des ions moléculaires. L'isotherme d'adsorption pour les composés polaires sur les minerais extensibles prend souvent une forme tout à fait différente de l'isotherme standard de Langmuir ou de Freundlich. Ceci est considéré comme dû à une approche progressive pour l'adsorption. D'abord les surfaces externes sont couvertes et une fois la pression de seuil (concentration) est atteinte, les couches se séparent et les composés entrent dans l'espace de couche intercalaire dans une orientation plane. Quand une deuxième pression de seuil est atteinte, les couches se séparent d'avantage et les composés sont adsorbés dans une orientation plus verticale. Ce processus se poursuit jusqu'à saturation de la capacité d'échange cationique du minerai [16].

### I.4.6.2. L'adsorption des composés organiques apolaires et faiblement polaires

Il est généralement considéré que la matière organique sur les minerais d'argiles est responsable de l'adsorption des composés organiques de polarité faible ou nulle, pour un système sol-eau. La matière organique naturelle est utilisée pour agir en tant que moyen de séparation pour les composés hydrophobes. Cependant, dans le cas des argiles ayant une matière organique de polarité très faible, la surface du minerai contribue de manière significative au processus d'adsorption tandis que pour les composés organiques apolaires, la surface des minerais interagit faiblement [16].

### I.4.6.3. L'adsorption des cations métalliques

En raison de la substitution isomorphe et les liaisons cassées aux bords des feuilles, la plupart des minerais d'argiles sont chargés négativement. La charge négative est généralement équilibrée dans la nature par la terre et les cations métalliques. C'est l'échange de ces cations qui donne à l'argile une capacité d'adsorber les ions chargés positivement et les composés cationiques. La valeur de cette capacité d'adsorption est mesurée par la capacité d'échange cationique (CEC). L'échange d'adsorption cationique est non seulement affecté par la capacité d'échange cationique (CEC), mais également par l'interchangeabilité des ions et les concentrations relatives du cation de remplacement. Généralement, les espèces ayant la valence plus élevée, remplaceraient les espèces ayant la valence plus faible et le plus grand remplacerait le plus petit [16].

# CHAPTRE 2

## Recherches bibliographiques

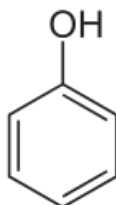
## Chapitre II : Recherches bibliographiques

### Recherches bibliographiques

#### I.1. Adsorption du phénol sur les argiles naturelles et organiquement modifiées.

Les phénols de façon générale sont considérés comme des polluants engendrant un problème écologique très important suite à leur large utilisation dans diverses industries, telles que celles des résines synthétiques et de plastique, le caoutchouc, la fabrication des colorants et les conversions de charbon. En effet, les eaux usées issues des industries précédentes contiennent toutes le phénol (Davi et Gnudi) [57]. Le phénol est considéré comme un polluant dangereux en raison de son potentiel de nuisance à la santé des personnes. L'admission orale d'une dose de phénol est rapidement répandue dans tout le corps, avec des degrés élevés au niveau du foie, du cœur, des reins, des poumons, du sang et des muscles. L'ingestion d'une grande quantité peut causer une sensation brûlante dans la bouche, une douleur abdominale, une transpiration, un abaissement de la température corporelle, une gêne dans la respiration qui conduit parfois à la mort (Fawell et hunt) [58]. En s'appuyant sur les études de toxicité, l'agence de la protection de l'environnement (EPA) a estimé une concentration maximale admissible du phénol à 1 ppm (Dutta et al.) [59]. Ces derniers auteurs ont classé les processus de traitement de l'eau usée phénolique en deux principales catégories : un processus destructif tel que l'oxydation avec de l'ozone, du peroxyde d'hydrogène ou de l'oxyde de manganèse et un processus de récupération tel que l'adsorption sur les solides poreux ou l'extraction par solvants.

Le phénol, appelé aussi hydroxybenzène, acide phénique, ou encore acide carbolique, est composé d'un noyau phénylène et d'une fonction hydroxyle. C'est la plus simple molécule de la famille des phénols. Le phénol est de couleur blanche à l'état pur, il a tendance à s'oxyder légèrement au contact de l'air pour donner des traces de quinones qui le colorent en rose, puis en rouge.



##### I.1.1. Oxydation chimique

Les réactions d'oxydation fournissent une importante alternative de traitement chimique des déchets dangereux. L'ozone et le chlore sont considérés comme oxydants puissants, qui réagissent avec les matériaux organiques, conduisant à des composés non nuisibles à l'environnement (Peavy et al.) [60]. Les rejets qui peuvent être traités par l'oxydation sont ceux contenant le benzène, les phénols, la plupart des produits organiques et le manganèse [61-63].

## Chapitre II : Recherches bibliographiques

---

### I.1.2. Adsorption

L'adsorption est un procédé de séparation dans lequel certains composants de la phase liquide sont transférés physiquement ou chimiquement et greffés sur la surface d'un solide. Le solide désigné sous le nom d'adsorbant et le composant greffé à sa surface s'appelle adsorbat. L'adsorbant est caractérisé par sa porosité élevée.

L'intérêt porté sur les matières premières inorganiques entrant dans la conception des matériaux recyclables a été depuis longtemps en nette croissance, en particulier, l'argile smectique.

La bentonite et la kaolinite (adsorbants utilisés dans notre travail) sont des argiles inertes et exemptes de toutes les contaminations possibles sous leurs formes purifiées. Elles sont formées à partir du changement des particules de verre dérivées des cendres volcaniques, et ce, grâce à l'hydratation et à la perte d'alcalis et de silice, tout en conservant les textures du verre volcanique original. (Voir chapitre I).

### II.1.3. Recueil bibliographique

Lin et al ont liés le déplacement du phénol et de l'o-crésol de l'eau au processus hybride de l'adsorption d'argile et de l'ultrafiltration (argile-UF). Plusieurs expériences d'équilibre d'adsorption ont été effectuées, montrant que la quantité d'adsorption du phénol et de l'o-crésol diminue à un pH équilibré à 9,1 : kaolinite > montmorillonite. [64].

Le potentiel de la bentonite pour l'adsorption du phénol des solutions aqueuses a été étudié par Banat et al. [65]. Ils ont constaté que l'adsorption du phénol augmente avec l'augmentation de la concentration initiale et diminue avec l'augmentation de la valeur du pH de la solution.

Nayak et Singh ont étudié l'adsorption du phénol sur l'argile en fonction de la variation de trois (03) paramètres. Il s'agit de la dimension des particules, le pH et la température. Les données d'équilibre sont bien adaptées à l'équation d'isotherme de Langmuir. Les études thermodynamiques ont indiqué que l'adsorption du phénol par l'argile est un processus endothermique, montrant une augmentation de l'adsorption à des températures élevées [66].

Dans une étude d'adsorption, sept types de solutés de phénols hyper-cross ont lié l'adsorbant polymère et son dérivé avec le diméthyl-amine. Pass et al. [67] ont constaté que le groupement d'amines sur la matrice polymère joue un rôle significatif sur l'adsorption. L'équation empirique d'isotherme de Freundlich a été utilisée pour interpréter l'interaction d'adsorbant-adsorbat. Le changement d'enthalpie d'adsorption a indiqué, que l'attraction des phénols sur ces adsorbants augmente par l'adsorption physique en raison de l'interaction induite par la liaison hydrogène.

## Chapitre II : Recherches bibliographiques

---

Yuan et al. [68] ont étudié les propriétés statiques d'adsorption du chitosan greffé par une dérivée du  $\beta$ -cyclo-dextrine (CCDC) dans le cas du phénol, du m-crésol et du m-catéchol. Les résultats expérimentaux ont démontré que le CCDC a des capacités d'adsorption plus élevées pour le m-catéchol (110.56 mg/g) par rapport au phénol et au m-crésol. La capacité d'adsorption a été considérablement influencée par le pH, le temps et la température. L'introduction du chitosan a augmenté la capacité d'adsorption et la sélectivité d'adsorption de la  $\beta$ -cyclo-dextrine pour le m-catéchol.

Des paramètres cinétiques et thermodynamiques pour l'adsorption du soluté phénol par le charbon de bois (bambou) ont été étudiés par Qi-wei et GUI-xian [69]. Cette étude cinétique a montré que l'adsorption du phénol sur ce type de charbon peut être interprétée comme une pseudo-réaction du premier ordre (Les constantes de taux d'adsorption et l'énergie d'activation apparente ont été déterminées). La recherche thermodynamique quant à elle a montré que le phénomène d'adsorption pour ce même charbon de bois dans le cas du phénol obéit à l'isotherme de Langmuir (La sorption est un processus spontané exothermique et la plupart du temps, c'est la physisorption).

La modification organique des minerais d'argiles a été effectuée pour augmenter d'une manière significative l'atténuation de quelques composés organiques [70-72]. Pour augmenter la capacité des minerais d'argiles afin d'éliminer les polluants non polaires et anioniques de l'eau, il est nécessaire de modifier leurs surfaces.

Zhang et al. [73] ont entrepris une étude de l'adsorption et de la désorption de trois amines quaternaires ( $C_9$ ,  $C_{11}$ ,  $C_{16}$ ) à une argile minérale de montmorillonite. La désorption à court et à long terme dans des solutions de NaCl et de KCl ont été étudiées. L'étude d'adsorption a montré une extraction concomitante des cations par l'adsorption d'amine jusqu'à 70% de la capacité d'échange cationique (CEC) pour chacun des trois amines sur le sodium ( $Na^+$ ) et le potassium ( $K^+$ ) des argiles saturées. Les résultats ont également montré que l'échange ionique était le seul mécanisme de l'adsorption pour le nonyltriméthylammonium (NTMA). La liaison hydrophobe mineure s'est produite pour le dodécyltriméthylammonium (DDTMA) et la liaison hydrophobe significative pour l'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA) à plus de 100% de capacité d'échange cationique (CEC). L'étude à court terme de désorption a montré que jusqu'à 4% du (NTMA) est adsorbé, 70% pourrait être désorbé dans la solution de KCl. Les désorptions correspondantes de (DDTMA) et (HDTMA) étaient respectivement de 1,3% et 0,1 %. Ceci indique que les amines à chaînes longues sont plus fortement adsorbées par échange ionique que les amines à chaînes plus courtes.

## Chapitre II : Recherches bibliographiques

---

Xu et Boyd [74, 75] ont étudié l'échange cationique d'un tensio-actif à longue chaîne (HDTMA) avec deux minerais naturels (ces deux minerais, contiennent la vermiculite). Ils ont comparé l'efficacité de sorption des (HDTMA) suivant leur teneur en argile et leur teneur en carbone organique, à la capacité d'échange cationique et au type de cation échangé du matériel parent. Ils ont conclu que le (HDTMA) se lie initialement à des sites d'échanges intercalaires puis à des sites d'échanges externes. Theseors a également noté que la force ionique de la solution et le type anionique ont un effet sur l'évolution de l'adsorption. La force ionique élevée favorise la floculation et réduit la sorption hydrophobe maximale de (HDTMA) due à la modification de l'interaction des groupes polaires chargés positivement.

Richards et Bouazza[76] ont étudié l'adsorption du phénol par quatre argiles organiquement modifiées obtenues à partir de la bentonite et de l'argile à base basaltique. Les résultats ont montré que le plus grand degré de modification utilisé a entraîné une augmentation (avoisinant le double) du coefficient d'adsorption des argiles pour le système hexadécyltriméthylammonium(HDTMA)-Basalte et le système triméthylphénylammonium(TMPA)-Bentonite, et une augmentation moins importante pour les systèmes HDTMA-Bentonite et TMPA-Basalte. L'adsorption du phénol par les argiles modifiées (HDTMA) peut être décrite par une équation linéaire de Freundlich, tandis que l'adsorption par les argiles modifiées (TMPA) est mieux décrite par l'équation de Langmuir.

L'adsorption du p-chlorophénol et du p-nitrophénol sur la bentonite de dodécylammonium (DDAB) est décrite par M. Akcay et G. Akcay[77]. Le procédé d'adsorption se trouve influencer par la concentration et la température de la solution. Les taux d'adsorption obtenus indiquent que la cinétique de réaction est du premier ordre.

Yidiz et Gur[78] ont mené une étude sur l'utilisation des adsorbants : la sépiolite pure et la sépiolite modifiée par  $\text{HNO}_3$ , (EDTA) et (HDTMA). Les changements sur la surface ont été analysés par la spectroscopie infrarouge (IR). L'adsorption des solutions de phénol et de ses dérivés dans l'éthanol pur sur ces adsorbants a été examinée par la chromatographie en phase gazeuse. Les capacités d'adsorption des complexes d'argile-organique (sépiolite-EDTA et sépiolite-HDTMA) étaient plus importantes que celles des deux argiles (sépiolite pure et sépiolite- $\text{HNO}_3$ ).

La modification chimique de la kaolinite en utilisant l'urée et la thio-urée ont été étudiées par Sunjug et al. [79]. Des expériences ont été effectuées pour étudier l'effet de la modification sur l'élimination des phénols du milieu aqueux. Les résultats ont montré que l'urée intercale directement avec la kaolinite, alors que la thio-urée est adsorbée sur la surface externe de la

## Chapitre II : Recherches bibliographiques

---

kaolinite. L'élimination des phénols des solutions aqueuses par la kaolinite modifiée semble être plus efficace que les échantillons non modifiés. Toutes fois, cela dépend du degré et du type d'intercalation.

L'adsorption des composés organiques sur la montmorillonite peut être améliorée de manière efficace par la méthode organique modifiée telle que rapporté par Na et al. [80]. Le bromure de cétyltriméthyl-ammonium (CTAB) est inséré dans la montmorillonite en utilisant simultanément la méthode de chauffage et l'irradiation aux micro-ondes pour atteindre les montmorillonites organiques (OMt). L'effet d'adsorption du phénol a été utilisé comme indice d'évaluation afin d'optimiser la technique de préparation. La structure des échantillons préparés a été caractérisée par des techniques (XRD et ATD-TG). Les résultats ont montré que le (CTAB) peut être effectivement inséré dans la couche intercalaire de la montmorillonite à moins de deux minutes sous les radiations micro-ondes, sans provoquer de changements dans la structure cristalline de la montmorillonite ; tandis qu'elle augmente le niveau de l'adsorption du phénol d'environ 10%. L'arrangement des cations de (CTAB) dans (OMt) est du type (M) monocouche latérale fermée combinée avec la molécule d'eau monocouche adsorbée ; cependant, le (CTAB) dans (M-OMt) sont disposées en formant un angle d'inclinaison de  $34.1^\circ$ , ce qui justifie la très bonne adsorption du phénol.

Lazo et al. [81] ont étudié la bentonite modifiée avec des sels d'ammonium comme adsorbants de phénol à partir des solutions aqueuses. Les résultats ont montré un effet considérable du pH de la solution dans l'adsorption en fonction du type de sel d'ammonium utilisé pour la modification. Une adsorption élevée pour des doses élevées de bentonite a été également observée en raison de l'augmentation du nombre de sites d'adsorption. L'effet des concentrations du phénol et de l'adsorbant indiquent que la bentonite modifiée avec le benzyltriéthylammonium et le tétraméthylammonium conduisent à une adsorption en multicouches.

Un type d'adsorbant solide a été préparé par enrobage de chitosan (CCB) sur la surface de la bentonite, et l'adsorption du phénol en solution aqueuse par (CCB) a été étudiée par Tianming et al. [82]. Les paramètres d'adsorption, tels que la valeur du pH initiale, la concentration du phénol et la température, ont été étudiés. Les résultats ont montré que l'adsorption maximale à pH 4 et à  $25^\circ\text{C}$  atteint ( $63.69 \text{ mg/g}$ ), et elle augmente avec l'augmentation de la concentration du phénol. Des données d'adsorption ont été décrites à la fois par le modèle de Langmuir et l'équation de Freundlich ; le modèle de Langmuir s'est avéré plus adapté.

## Chapitre II : Recherches bibliographiques

---

L'avantage de la bentonite dans le traitement de métaux lourds, est son grand potentiel de fixer les polluants organiques des eaux usées industrielles. La bentonite brute peut facilement être modifiée par échange d'ions, car les ions métalliques des groupes I<sub>A</sub> et II<sub>A</sub>, faiblement liés, présents entre l'alumine et la couche de silice, sont remplacés par le groupe organique [83].

L'adsorption de l'herbicide ethofumesate, légèrement hydrophobe ( $K_{oe} = 2.70$ ), sur une bentonite et l'argile commune du Maroc, a été étudiée dans l'eau et en présence de co-solvants différents (méthanol, hexane et une matière organique dissoute (DOM)) [84]. La bentonite (SC) et l'argile (NSC) ont été utilisées à la fois dans un état brut et modifié par l'ajout des ions d'ammonium quaternaire de longue chaîne (tetraméthylammonium (TMA), octyltriméthylammonium (OTMA) et octadécyltriméthylammonium (ODTMA)). Les coefficients d'adsorption de Freundlich ( $K_f$ ) d'ethofumesate par les argiles (TMA) et (OTMA) dans l'eau ont augmenté de 8,5 à 93 fois pour SC et 2 à 12 fois pour NSC, par rapport aux argiles brutes.

L'adsorption des hydrocarbures aromatiques a été étudiée sur la montmorillonite avec et sans la modification de l'agent tensio-actif [85]. L'espace amélioré créé dans l'argile organique modifiée par le tensio-actif en utilisant des espèces d'ammonium quaternaire augmente le taux d'adsorption des composés aromatiques en fonction de la taille du groupe alkyle lié au benzène. Les valeurs de diffusivité calculées de l'ensemble des composés aromatiques étudiés ont diminué dans les composés argileux organiques. L'étendue de l'espace intercalaire disponible dans l'argile modifiée est comparée à celle dans les zéolithes ayant des dimensions de pores différentes. Une molécule volumineuse comme le nitron, bien qu'elle améliore l'épaisseur de la couche intercalaire, elle bloque l'accès à l'espace créé dans l'argile modifiée par l'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA). Ainsi l'augmentation de la distance intercalaire ne peut refléter l'espace intercalaire efficace mais dépend du type d'espèces quaternaires utilisées. L'espace intercalaire disponible dans l'argile modifiée est mieux étudiée par adsorption des hydrocarbures de différentes dimensions.

L'adsorption et la désorption de la vapeur du m-xylène sur la montmorillonite organiquement modifiée ont été également étudiées [86] avec l'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA) comme modificateur de la surface de l'argile. Il a été constaté que les isothermes d'adsorption de l'argile lavée présentaient un type de comportement favorable, ce qui implique que la capacité d'adsorption est fortement dépendante de la concentration de la vapeur à des valeurs de concentrations faibles.



## Chapitre II : Recherches bibliographiques

---

Par ailleurs, l'argile (montmorillonite) modifiée avec des tensio-actifs cationiques (tel que le bromohexadécyltriméthylammonium (BHDTMA)) a aussi donné d'assez bons résultats pour l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse [87] ; la capacité organique pour adsorber le phénol et le thiophénol en solution a été déterminée dans un adsorbant en lots à 25°C. Les auteurs ont constaté que la surface et le volume des pores ont été réduits à cause du colmatage des pores provoqués par les molécules du tensio-actif adsorbées sur la montmorillonite. Le phénol et le Thio-phénol n'ont pas été adsorbés sur l'argile naturelle, mais adsorbés considérablement sur l'argile organique.

L'adsorption de trois pesticides (chlorpyrifos, penconazole et métalaxyl) sur les argiles modifiées été également étudiées [88]. Les résultats de cette étude sur la montmorillonite complexe et sur le même minerai modifié avec l'une ou l'autre des deux micelles de tensio-actif cationique, ont montré que les deux complexes de micelle-argile (Cloisite 20 A et Cloisite 30 B), présentent une bonne capacité d'adsorption pour les 3 pesticides en solution aqueuse.

L'adsorption du phénol sur l'argile modifiée bentonite a été étudiée par un grand nombre d'auteurs [89]. De ces études, il ressort (à titre indicatif) que l'adsorption du phénol de l'eau polluée sur les argiles modifiées (vermiculite et bentonite par insertion d'hexadécyltriméthyl-ammonium dans la couche intercalaire des argiles), est de l'ordre de 35% pour la vermiculite et de 30% pour la bentonite. Les données expérimentales ont été traitées en utilisant l'équation de Freundlich qui elle s'est avérée la mieux adaptée.

L'étude thermodynamique de l'adsorption de certains acides organiques, en solutions aqueuses par les argiles non modifiées et modifiées de montmorillonite, a été développée [90] ; il en ressort que l'adsorption de certains acides organiques augmente avec la concentration, à température constante, et diminue avec l'augmentation de la température, à concentration constante.

L'adsorption des deux phénols, à savoir le phénol et l'o-crésol à partir des solutions aqueuses sur la bentonite après traitement, a été étudiée. Une série d'essais d'adsorption par lots a été effectuée pour différentes concentrations des phénols (20-160 mg / L) dans un bain d'eau thermostatique dans un agitateur pendant 48 h. Les données d'équilibre d'adsorption étaient bien adaptées par les isothermes de Langmuir et Freundlich. L'adsorption a été expliquée par ces modèles. Des expériences pour l'effet de la température ont été également réalisées par Hassan et al. 2011[91].

## Chapitre II : Recherches bibliographiques

---

Djebbar et. Al., (2012) ont étudié l'élimination du phénol par argile naturelle (l'argile utilisée dans cette étude était une argile algérienne) avant et après l'activation de la solution aqueuse et l'argile et l'argile activée ont été caractérisées en utilisant des techniques XRD et IR. Les propriétés des différents paramètres expérimentaux, telles que la concentration initiale en phénol, le temps de contact ; La température, le pH et la quantité d'adsorbant au seuil d'adsorption ont été étudiés. Ils ont utilisé le modèle d'adsorption de Langmuir pour l'interprétation mathématique de l'équilibre d'adsorption qui s'avère en concordance avec ce modèle. Les résultats ont montré que l'argile naturelle activée avait la capacité d'adsorption monocouche égale à 15 mg / g à une valeur de pH de 5,0 à 23 °C. Cependant, l'adsorption du phénol sur l'argile activée était plus élevée que l'adsorption sur l'argile naturelle. Et ils ont illustré la possibilité d'éliminer jusqu'à 60% de phénol. Enfin, les chercheurs ont conclu que l'argile naturelle peut être utilisée comme adsorbant pour le traitement des flux des déchets aqueux [92].

Abdelwahaba et Amin (2013) ont étudié l'élimination du phénol de la solution aqueuse par adsorption sur un adsorbant rentable ; Fibres *Luffa cylindrica*, (LC). Les expériences d'adsorption par lots ont été réalisées en fonction du pH, du temps de contact, de la concentration en phénol, du dosage adsorbant et de la température. Ils ont conclu que les meilleures conditions d'adsorption maximale étaient atteintes à pH 7, dose LC de 3 g / L. La capacité d'adsorption était de 10,37 mg / g à 20 °C. Les modèles d'isotherme de Langmuir, Freundlich, Tempkin et Dubinin-Radushkevich ont été choisis pour estimer l'adsorption du phénol sur la LC. Les résultats de l'étude ont montré que le modèle d'isotherme de Langmuir correspond le mieux à l'adsorption du phénol sur LC. Les données cinétiques ont été mieux décrites en utilisant l'équation du taux de pseudo-deuxième ordre et le modèle de diffusion par micropore. L'étude a confirmé que le processus d'adsorption était un processus exothermique. L'analyse par FT-IR, après l'adsorption montre que les pores de la LC sont remplis de phénol. Ainsi, les matières premières locales pourraient être utilisées pour préparer un adsorbant avec une bonne capacité d'adsorption favorable [93].

L'adsorption compétitive du phénol et de  $\text{Cr}^{6+}$  dans la bentonite organique a été étudiée par Shangchao et. Al., (2014) dans cet article. Pour résoudre le problème du modèle non linéaire multi varié d'adsorption compétitive de  $\text{Cr}^{6+}$  et le phénol sur Bentonite organique, MATLAB a été utilisé pour traiter les données afin d'obtenir l'équation des paramètres. L'ajustement de l'équation des paramètres pourrait expliquer le comportement d'adsorption compétitif du phénol et du  $\text{Cr}^{6+}$  sur la bentonite organique. Selon l'équation de montage des graphiques 3D, le résultat a déduit que

## Chapitre II : Recherches bibliographiques

---

la concentration plus élevée de  $\text{Cr}^{6+}$ , plus la concentration du phénol est basse. L'adsorption du phénol sur la bentonite organique est influencée par  $\text{Cr}^{6+}$  [94].

Des méthodes de purification d'eau adsorbante ont été étudiées pour l'élimination des composés du type phénol (comme le phénol / thymol) et de l'eau humique en utilisant de la bentonite sodique modifiée par un agent tensioactif cationique bromure d'hexadécyltriméthylammonium (HTAB). L'effet de l'acide humique sur l'adsorption des phénols a été examiné dans l'eau thermale pure et modèle. On a constaté que l'efficacité de l'élimination des polluants individuels peut être fortement influencée si un autre polluant est présent. La raison principale de l'efficacité accrue a été identifiée par la spectroscopie infrarouge qui a prouvé que chaque polluant modifiait de manière décisive leurs efficacités Shangchao et. Al., 2014 [94].

Ruihua et. Al., (2014) ont préparé un adsorbant à partir de bentonite modifiée par bromure d'hexadécyltriméthylammonium (HDTMAB) et du chitosane de chlorure de N-2-hydroxypropyl tri-Me ammonium (HTCC). Cet adsorbant a été nommé bentonite HDTMAB-HTCC. Il est utilisé pour l'adsorption simultanée du phénol et du Cr (VI) à partir de solutions aqueuses. Par le procédé de l'expérience à un seul facteur, sur les conditions de préparation optimales de la bentonite HDTMAB-HTCC. Pour la bentonite (5 g), 1,0 g de HDTMAB et 0,5 g de HTCC ont été adoptés comme réactifs de modification. La réplique a été effectuée pendant 2 h à 80 °C. Les déménagements vers phénol et Cr (VI) ont été améliorés avec cette modification [95].

D'autres chercheurs ont utilisé de l'eucalyptus de coquille, un déchet agricole, pour la préparation des charbons activés comme adsorbant peu coûteux pour éliminer le phénol, le 4-nitrophénol et le 4-chlorophénol à partir d'une solution aqueuse. Deux activations chimiques (acide sulfurique et hydroxyde de sodium) ont été utilisées pour préparer les carbones activés. Ils ont constaté que les surfaces des carbones activés à base étaient de 780 et 670  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  et que les solides activés avec l'acide étaient 150 et 80  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ . La capacité d'adsorption des carbones a été donnée dans l'ordre suivant: 4-chlorophénol > 4-nitrophénol > phénol. L'opération en lots a été utilisée pour étudier le comportement à l'équilibre des carbones activés. En outre, pour concevoir les données d'équilibre de l'adsorption du procédé, quatre modèles d'isotherme d'adsorption; Les modèles Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radusckevitch (D-R) et Kanager ont été utilisés. On a constaté qu'il existait une grande association entre eux et les données expérimentales. Une étude thermodynamique a montré une nature exothermique et une nature spontanée du processus d'adsorption, et la favorabilité de l'adsorption sur les carbones activés avec NaOH était définie

## Chapitre II : Recherches bibliographiques

---

par les relations énergétiques. Ils ont conclu que le processus d'adsorption des composés phénoliques à partir du charbon actif était physique et que le pH jouait un rôle important dans le processus d'adsorption (Rincón-Silva, et al., 2015) [96].

Les matériaux charbon-minéraux sont obtenus par imprégnation de l'argile de bentonite avec une org. La solution modificatrice (saccharose) sous l'action de la vibration ultrasonore suivie d'une carbonisation dans une atmosphère de vapeur d'eau. Il est démontré que le traitement par ultrasons de la suspension d'argile produit des matériaux carbon-minéraux avec des sp. La surface et l'affinité pour le phénol que ceux de l'argile de départ et le matériau obtenu sans impact ultrasonique. La capacité d'adsorption de cet échantillon par rapport au phénol est de 110 mg / g, ce qui est supérieur à celui des charbons actifs (Badmaeva et Khankhasaeva, 2015) [97].

Hong et al. Ont modifié par un bromure de cetyltriméthylammonium (CTMAB), un tensioactif cationique à nanoscience à base de bentonite (Bent-nZVI), un agent tensioactif cationique, pour former un matériau composite (Bent-nZVI / CTMAB) pour l'adsorption de 2,4-Dichlorophénol (2,4-DCP). Les résultats ont montré que le taux d'élimination du 2,4-DCP est passé de 7,6 % par Bent-nZVI à 66,6 % par Bent-nZVI / CTMAB ; Cette amélioration a augmenté avec la concentration de modificateur croissante. La modification du tensioactif modifiait le potentiel zéta de la bentonite du négatif au positif et augmentait la surface spécifique de Bent-nZVI de 1,18 m<sup>2</sup> / g à 2,01 m<sup>2</sup> / g, ce qui était bénéfique pour le processus d'adsorption [98].

## Chapitre II : Recherches bibliographiques

---

### II.2. Adsorption des cations de métaux lourds sur les argiles naturelles et organiquement modifiées.

La pollution par les métaux lourds est parmi les problèmes écologiques les plus sérieux qui se posent pour toutes les formes de vie ; ils sont des polluants stables et persistants puisqu'ils ne peuvent ni se dégrader ni se détruire. Ainsi, la concentration de ces métaux lourds ne doit en aucun cas atteindre la valeur maximale admissible, notée par Lacin et al. [99].

Les métaux lourds sont introduits dans l'environnement par des phénomènes naturels, et aussi par des activités humaines telles que les pratiques agricoles, le transport, les activités industrielles et l'évacuation des déchets. Lorsque les métaux lourds sont présents dans les eaux usées, ils peuvent être absorbés par les animaux marins, les plantes et entrer dans la chaîne alimentaire humaine (Ayari et al.) [100].

L'accumulation de ces métaux lourds dans les eaux usées dépend du type d'industries existant dans la région. La toxicité de ces métaux lourds dépend des espèces métalliques, de la concentration, du pH et de niveau de boues (Oliveira et al.) [101].

#### II.2.1. Les métaux lourds

##### II.2.1.1. Le Chrome (Cr (III))

Le chrome peut être trouvé naturellement sous forme Cr (III) ou Cr (VI) dans l'environnement. Bien qu'une petite quantité de Cr (III) soit connue pour être essentielle pour les êtres humains dans le métabolisme du glucose, mais des quantités plus élevées sont considérées dangereuses. L'Agence de la Protection de l'Environnement des Etats-Unis (USEPA) a rapporté que le niveau maximum du chrome dans l'eau potable ne devrait pas dépasser 0.1 mg/L (HU et al.) [102].

Le chrome est introduit dans le système aquatique par de nombreuses activités humaines. Les effluents de la galvanoplastie, finition des métaux, bandes magnétiques, les colorants, les mines et fraisage du chrome, le laiton, fabricants d'équipements électriques et électroniques et de la catalyse sont des sources de pollution en chrome, Khan et al. [103]. Les effets du chrome peuvent apparaître chez l'homme sous forme d'ulcères dits de chrome, une réaction corrosive sur la cloison nasale, dermatite aiguë irritative et allergique, ou encore une dermatite eczémateuse, Tahir et Naseem [104].

## Chapitre II : Recherches bibliographiques

---

### II.2.1.2. Le Zinc (Zn (II))

Une petite quantité de zinc dans le corps est nécessaire pour des processus métaboliques, mais quand il se présente avec des taux élevés, il devient nocif. Le zinc est introduit dans l'environnement par plusieurs activités humaines. A titre indicatif l'utilisation des pesticides et des fongicides, contenant le zinc, dans l'agriculture, posent de sérieux dangers pour l'environnement et deviennent toxiques [105]. Le Zinc est récemment inscrit sur la liste des polluants prioritaires proposée par (USEPA) en raison de sa toxicité [106].

### II.2.1.3. Le Plomb (Pb (II))

La pollution par le plomb est considérée comme étant une menace sérieuse à l'air, à l'eau et au sol. Le plomb est considéré toxique aux êtres humains s'il se présente à des concentrations élevées ; selon USEPA, il devrait être inférieur à 15 mg/L en eau potable [107]. Plusieurs activités humaines augmentent la concentration du plomb dans l'environnement, comme : l'utilisation de l'essence plombée, les peintures à base de plomb et des canalisations à base du plomb dans le système d'approvisionnement en eau. En plus, le plomb pourrait être présent dans des batteries et des produits de beauté [108]. Le plomb peut endommager le rein, le foie, les processus cellulaires de base et les fonctions du cerveau [109].

### II.2.1.4. Le Cuivre (Cu (II))

Le cuivre est un métal brun-rougeâtre, qui se produit librement ou en minerais comme malachite, cuprites et chalcopirite. Le cuivre métallique est un excellent conducteur pour l'électricité et est largement répandu dans l'industrie électrique. Il a été démontré que les sels de cuivre agissent en tant qu'irritants sur la peau intacte causant des démangeaisons. Il cause également l'ulcération et la turbidité du coma en contact avec les yeux. Le cuivre métallique peut causer la kératinisation des mains et des semelles des pieds [110]. Les agences environnementales telles que l'organisation mondiale de la santé (OMS) [111], ont fixé les limites permises pour le  $\text{Cu}^{2+}$  à 1 ppm [112].

### II.2.1.5. Le Nickel (Ni (II))

Le nickel est un métal dur, malléable, magnétique ayant une couleur blanche argentée. Il se produit librement en météorites et en minerais combinés avec le soufre, l'antimoine, ou l'arsenic. Le nickel forme des alliages avec le cuivre, le manganèse, le zinc, etc., alors que l'acier inoxydable est

## Chapitre II : Recherches bibliographiques

---

l'alliage de nickel le plus couramment employé. Le nickel élémentaire est employé dans la galvanoplastie, le moulage des pièces détachées des machines, la fabrication d'alliages résistants aux acides et les alliages magnétiques. Il est également utilisé dans les instruments chirurgicaux et dentaires, les céramiques colorées, et le verre. Par ailleurs, il est employé comme catalyseur dans l'hydrogénation des graisses, des huiles et d'autres produits chimiques [110]. Le nickel et ses composés sont également des irritants à la conjonctive des yeux et des membranes muqueuses de la région respiratoire supérieure. Le niveau admissible de  $\text{Ni}^{2+}$  en eau potable est de 5mg/L selon l'OMS [111].

### II.2.2. Recueil bibliographique

Banat et al. [65] et Rauf et al. [113] ont examiné la possibilité d'utilisation de la bentonite naturelle pour le déplacement du Cu (II) des solutions aqueuses. En outre, Mellah et Chegrouche [114] ont signalé que la bentonite naturelle peut être efficacement employée pour enlever le Zn (II) des solutions aqueuses. Nassem et Tahir [115], ont rapporté l'effet de différents paramètres tels que le pH de la solution, du temps d'équilibre et de la température sur le déplacement du Pb (II) des solutions acides par la bentonite naturelle.

En ce qui concerne le déplacement des cations des métaux lourds de l'eau usée, plusieurs études ont été orientées vers l'emploi des argiles modifiées avec des agents d'accouplement greffés, pour enlever ces cations toxiques. Erdemoğlu et al. [116] ont signalé que la modification de la surface des minerais naturels de pyrophyllite en greffant le 3-(2-amino-éthyle-amino)-propyl-méthyle-diméthoxy-silane, montre une capacité de déplacement plus élevée pour le Pb (II), que celle de la pyrophyllite naturelle. Ils ont constaté que 93 % de plomb (II) a été enlevé par le pyrophyllite modifié, alors que le pyrophyllite naturel extrait seulement 35 % de ces cations dans les mêmes conditions expérimentales.

Alther et al. [117] ont étudié une bentonite modifiée avec des amines quaternaires, capables d'enlever le pétrole et la graisse de l'eau. Lin et al. [70] ont rapporté que la montmorillonite modifiée avec le dodécylsulfate de sodium est un extracteur efficace pour  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  des solutions aqueuses.

Yavus et al. [118] ont signalé que la kaolinite brute peut être un agent approprié pour enlever le cuivre, le nickel, le cobalt et le manganèse des solutions aqueuses. Ils ont constaté que l'ordre de l'affinité de ce matériel naturel vers les cations des métaux lourds suit l'ordre :  $\text{Cu (II)} > \text{Ni (II)} > \text{Co}$

## Chapitre II : Recherches bibliographiques

---

(II) > Mn (II). Coles et Yong [119] ont étudié le déplacement du Cd (II) et Pb (II) par la kaolinite naturelle et ont constaté que l'élimination du métal était plus grande à pH 6 qu'à pH 4. En outre, l'utilisation de smectite comme adsorbant pour le déplacement des cations des métaux lourds ( $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  et  $Cu^{2+}$ ) a été rapportée par Arpa et al. [120]. La capacité maximum de prise de cations en métal par la smectite s'est avérée de 43,6 mg/g pour le Cd (II), 36,11 mg/g pour le Pb (II) et 18,72 mg/g pour Cu (II). Cependant lorsque la smectite est placée dans une solution aqueuse contenant un mélange de ces cations métalliques, le déplacement de ces cations suit l'ordre : Pb (II) > Cu (II) > Cd (II).

D'autres études [121-122] ont montré que l'adsorption du plomb sur la kaolinite et sur des échantillons de montmorillonite a eu une capacité maximum égale à la capacité d'échange cationique des argiles. Ils ont également constaté que l'adsorption dépendait du pH et de la concentration ionique de la solution. Ils ont conclu que l'effet du pH était dû à la précipitation des sels de plomb à pH élevé et que la concentration ionique élevée a affecté l'adsorption par les ions de concurrence.

Harter [123] a entrepris une étude semblable sur l'effet du pH sur l'adsorption du plomb, du cuivre, du zinc et du nickel sur des sols. Il a noté que l'adsorption de tous ces ions a augmenté considérablement dans une solution de pH au-dessus de 7. Ceci a été attribué à la précipitation. Il n'y avait aucune corrélation apparente dans ses données entre la capacité d'échange cationique des sols et la capacité maximum d'adsorption pour des cations métalliques. Il a proposé que les variations de la rétention du métal puissent être expliquées par le contenu organique des sols. La matière organique dissoute peut agir avec des cations en fournissant des ligands pour la complexation. Selon la nature et la concentration, la matière organique peut avoir un effet significatif sur la mobilité des cations en métal.

Altyn et al. [124] ont conduit un travail semblable sur l'adsorption du plomb et du cadmium par la montmorillonite et par la kaolinite. Ils ont noté trois gammes de pH qui ont montré des comportements distincts d'adsorption. Dans la gamme de pH au-dessous de 3, l'adsorption était faible. Dans la gamme 3 - 6, l'adsorption est croissante, avant d'atteindre un plateau ; et à un pH au-dessus de 6, l'adsorption a augmenté considérablement. Ils ont proposé que la faible efficacité d'adsorption, à pH au-dessous de 3, puisse être due à la concurrence des ions d'hydrogène avec les cations métalliques pour les sites disponibles d'échange, alors que l'adsorption élevée au-dessus de pH 6, était due à la précipitation. Le pH faible réduit la séparation entre les plaquettes d'argile, ce qui est dû à l'effet de la force ionique accrue sur la double couche diffuse (une augmentation de la



## Chapitre II : Recherches bibliographiques

---

concentration ionique réduit la distance entre la couche de Stern et le point du potentiel nul de zêta ; Ceci permet aux particules chargées de s'associer plus étroitement). On s'attendrait à ce que cette réduction de l'espace de couche intercalaire influence l'accessibilité des sites d'échange. En fait, Altýn et al. ont noté une réduction de la surface superficielle et un gonflement de la montmorillonite à pH faible. Les mesures de la capacité d'échange cationique (CEC) n'ont pas été incluses dans l'étude. Par conséquent, des comparaisons n'ont pas pu être faites entre la capacité d'adsorption et la (CEC) des matériaux.

Lin et Juang [125] ont signalé que la montmorillonite modifiée avec le dodécylsulfate de sodium est un extracteur efficace pour  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  à partir des solutions aqueuses.

Yu-marais et al. [126] ont étudié l'absorption de trois cations ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) sur les complexes de la montmorillonite/ acide humique. Les résultats ont montré que l'acide humique absorbé par la montmorillonite peut améliorer la capacité d'adsorption de ces trois cations, et l'amélioration est de plus en plus remarquable avec une augmentation de la concentration de l'acide humique absorbé. Les quantités d'adsorption des trois cations métalliques augmentent avec l'élévation de pH, mais elle diminue avec la concentration ionique.

Panagiota et Co. [127] ont préparé quatre argiles organo-modifiées basées sur une montmorillonite SWy-2 par l'intégration des dérivés organiques d'ammonium ayant des fonctionnalités chélatantes différentes ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SH}$  ou  $-\text{CS}_2$ ) dans l'espace intercalaire de montmorillonite. Les Composés organiques comme (a) hexaméthylène diamine, (b) 2-(diméthylamino) éthanethiol, (c) acide 5-minovalérique and (d) hexaméthylène diamine-dithiocarbamate ont été utilisés pour la modification d'argile afin d'étudier l'effet de la fonctionnalité chélatante sur la liaison des cations métalliques lourds dans les solutés. Les argiles organiquement modifiées ont été caractérisées par la diffraction des rayons X de poudre (XRD), la FT-IR et la spectroscopie RMN. Les données expérimentales ont prouvé que les molécules organiques sont intercalées dans l'espace intercalaire avec la longue dimension parallèle aux feuilles d'argile. Leurs propriétés de sorption ont été évaluées pour le déplacement des cations des métaux lourds, le Pb (II), Cd (II) et Zn (II), à partir des solutions aqueuses comme fonction du pH ; en comparaison avec la montmorillonite SWy-2 non modifiée, les argiles modifiées ont montré une amélioration significative en termes de sélectivité d'absorption aussi bien que la capacité de chargement du métal.

## Chapitre II : Recherches bibliographiques

---

De grands nombres de sous-produits fins de zéolite ont été produits lorsque la zéolite naturelle est transformée en poudre avec une dimension particulaire spécifique. Sik et Al. [128] ont entrepris des études pour déterminer, si des mélanges de ces sous-produits avec d'autres matériaux pourraient être employés comme produits de remplacement du charbon actif pour le traitement des eaux résiduaires. Un matériau granulaire a été formulé en mélangeant un sous-produit de zéolite avec du ciment Portland (ZeoAds), et ce matériau a été testé pour son efficacité pour l'élimination des métaux lourds à partir des solutions aqueuses. Le ZeoAds a éliminé le Pb (II) et Cu (II) d'une solution aqueuse à des valeurs de 27,03 et 23,25 mg/g respectivement. Les capacités maximales d'adsorption des métaux sur le ZeoAds étaient, indépendamment du genre de métal, environ deux fois plus grandes que celles du charbon actif. Les expériences de colonne ont démontré que le ZeoAds était plus efficace et a eu une capacité adsorbante plus élevée que le charbon actif pour les métaux de l'eau usée industrielle.

L'adsorption des cations des métaux lourds ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) par la bentonite organique modifiée par le 4-méthylbenzo-15-crown-5 (MB15C5) par rapport à la bentonite normale (N-bentonite) a été décrite par Yun et Al. [129].

L'adsorption sur les argiles rouges est une méthode fiable pour le déplacement d'ions du métal en raison de sa simplicité, efficacité, disponibilité et son faible coût. L'isotherme d'adsorption du Cr (VI) illustrée par le modèle de Langmuir-Freundlich, a conduit à une capacité d'adsorption de 0,0005 mol/g. L'étude de l'effet du pH a montré que la gamme optimale de pH correspondant à l'adsorption maximale de Cr (VI) sur l'argile rouge étudiée est de 2 à 6,5 [130].

L'influence du calcium pré-adsorbé par la kaolinite modifiée avec des réactifs d'orthophosphate et de tripolyphosphate sur la mobilité de  $\text{Pb}^{2+}$  dans le système sol-kaolinitique a été étudiée par Unuabonah et al. [131] afin de mettre en évidence et de suivre le cheminement du  $\text{Pb}^{2+}$  dans les sols kaolinitiques fertilisés par le phosphate.

Guerra et al. [132] ont étudié l'ancrage du composé préparé N-[3- (tri-méthoxysilyl) propyl] di-éthylène-triamine (MPDET) sur la surface de la kaolinite d'Amazone (KLT) par voie hétérogène. L'adsorption de l'Uranyle sur les argiles de la kaolinite naturelle (KLT) et modifiée (KLTMPDET) a été étudiée en fonction du pH de la solution, la concentration du métal, la température, et la concentration ionique. La capacité de ces matériaux de retenir les ions U(VI) d'une solution aqueuse a été suivie d'une série d'isothermes d'adsorption ajustées sur une équation de Sips à la température ambiante et à pH 4. La quantité maximale en moles adsorbées était  $8,37 \cdot 10^{-3}$  et  $13,87 \cdot 10^{-3}$  mmol/g

## Chapitre II : Recherches bibliographiques

---

pour KLT et KLTMPDET à 298 K°, respectivement. Les effets énergétiques ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  et  $\Delta S^\circ$ ) provoqués par l'adsorption des cations métalliques sont déterminés à travers les titrages colorimétriques.

Hizal et al. [133] ont étudié et modélisé l'adsorption simultanée du Cu (II), Cd (II) et Pb (II) en présence et en l'absence de l'acide humique sur les argiles à base kaolinite. L'évaluation préliminaire de la capacité adsorbante des argiles modifiées pour le métal a été faite avec l'utilisation d'une approche de Langmuir, et les données d'adsorption rassemblées au divers pH ont été traitées en utilisant le programme informatique de FITEQL 3,2 pour établir le modèle.

La plupart des études d'adsorption considèrent seulement l'adsorption des polluants sur des adsorbants à faible coût sans considérer comment l'équilibre et les données cinétiques peuvent être optimisées pour la conception appropriée des systèmes d'adsorption [134]. Cette étude considère l'optimisation des données cinétiques obtenues pour le déplacement du Pb (II) de la solution aqueuse, par un adsorbant d'argile modifiée par le tripolyphosphate. La modification de l'argile de kaolinite avec du tripolyphosphate pentasodique augmente sa capacité d'adsorption de cation (CEC) et la surface spécifique (SSA) de 7,81 à 78,9 meq100g<sup>-1</sup> et 10,56 à 13,2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> respectivement.

Guerra et al. [135] ont étudié l'équilibre et l'application thermodynamique sur les argiles naturelles et modifiées de l'hectorite comme adsorbants pour le déplacement du Cr (VI) en solution aqueuse. Un échantillon d'argile de l'hectorite(H) a été modifié avec le 2-mercaptobenzimidazole (MBI) en utilisant les voies homogènes et hétérogènes. Les deux méthodes de modification ont eu comme conséquence des produits semblables, nommés HHOM et HHET, respectivement. L'effet des deux variables (temps de contact et concentration du métal) a été étudié en utilisant la technique en lots à la température ambiante et à pH 2.

Une argile modifiée de kaolinite avec 25% (en poids) de sulfate d'aluminium et le kaolin non modifié ont été étudiés comme adsorbants pour extraire le Pb (II) des solutions aqueuses. Des quantités de Pb (II) adsorbées sur le kaolin modifié (20 mg/g) sont 4,5 fois plus grandes que celles adsorbées sur le kaolin non modifié (4,2 mg/g) dans les mêmes conditions. En outre, les modèles linéaires de Langmuir et de Freundlich ont été employés pour décrire les isothermes d'équilibre. Les données des deux adsorbants correspondaient bien à l'isotherme de Langmuir. La cinétique d'adsorption de l'argile kaolinite modifiée et non modifiée est en accord avec le pseudo modèle du second-ordre. [136].

## Chapitre II : Recherches bibliographiques

---

Akar et al. [137] ont étudié le déplacement des ions du chrome (VI) des solutions aqueuses en employant l'argile montmorillonite de Turquie. Cette étude fournit des informations sur le potentiel d'adsorption des ions de Cr (VI) sur cette montmorillonite turque. Des épreuves d'adsorption en lots du chrome ont été effectuées pour étudier les effets du pH, le temps de contact, et les concentrations initiales des ions métalliques.

La modification de l'argile kaolinite avec du tétra-borate de sodium (NTB) - argile modifiée de kaolinite améliore la vitesse à laquelle  $Pb^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sont adsorbés sur la kaolinite. La concentration croissante de  $Pb^{2+}$  et de  $Cd^{2+}$  en solution a augmenté la quantité adsorbée de  $Pb^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur la kaolinite modifiée par tétra-borate de sodium et celle non modifiée [138].

Bien que l'utilisation principale de la bentonite se retrouve dans le déplacement des métaux lourds à partir des solutions aqueuses, elle a beaucoup d'autres applications environnementales importantes. La bentonite peut être utilisée afin d'extraire des ions de  $Cu^{2+}$  à partir des solutions aqueuses. En raison de sa grande surface et sa capacité d'échange cationique, la bentonite est utilisée comme matériau de revêtement pour réduire la perméabilité et pour renforcer le système de barrière qui empêche à son tour la contamination des eaux souterraines par des épuisements contenant les métaux [139].

La kaolinite d'Amazonie modifiée avec des groupements de diéthylènetriamine a été utilisée pour le déplacement d'U (VI)[140]. L'adsorption de l'uranyle sur des argiles de kaolinite naturelles (KLT) et modifiées (KLT, MPDET) ont été étudiés en fonction du pH de la solution, de la concentration en métal, la température, et la concentration ionique. La capacité de ces matériaux d'extraire U (VI) en solution aqueuse a été suivie d'une série d'isothermes d'adsorption ajustées à une équation de Sips à la température ambiante et à pH 4. La quantité maximale en moles adsorbées est égale à  $(8,37 \cdot 10^{-3})$  et  $13,87 \cdot 10^{-3}$  mmol  $g^{-1}$  pour (KLT) et (KLT, MPDET) à 298 K°, respectivement.

Les argiles de kaolinite modifiées avec 25% (en poids) de sulfate d'aluminium et le kaolin non modifié ont été étudiées comme adsorbants pour extraire le Pb (II) d'une solution aqueuse. Les résultats montrent que la quantité de Pb (II) adsorbée sur le kaolin modifié (20 mg/g) était de plus de 4,5 fois celle adsorbée sur le kaolin non modifié (4,2 mg/g) dans les conditions optimisées [141].

Les métaux lourds et les colorants ioniques coexistent généralement et constituent la source de pollution environnementale la plus importante et la plus dangereuse. L'oxyde de graphène a le potentiel dans l'application pour éliminer les ions des métaux lourds et les colorants ioniques dans

## Chapitre II : Recherches bibliographiques

---

les eaux usées, mais il souffre d'inconvénients de séparation. L'oxyde de graphène magnétique (MGO) a été synthétisé par (Jiu-Hua et al. 2013) et utilisé comme adsorbant pour l'élimination simultanée de Cd (II) et des colorants ioniques, y compris le bleu de méthylène (MB) et l'orange G (OG). L'adsorbant MGO a été caractérisé par une microscopie électronique à transmission (TEM), une SEM(SEM), une diffraction des rayons X (XRD) et XPS. Les données cinétiques ont suivi un modèle de pseudo-deuxième ordre [142].

Cette étude propose l'utilisation de bentonite modifiée avec de la L-histidine pour l'élimination de Cu, Co, Cr, Fe, Hg, Ni, U et Zn à partir de solutions aqueuses telles que celles affectées par un drainage acide. Les surfaces de la bentonite naturelle et de la bentonite-histidine étaient respectivement de 73,8 et 61,2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. L'analyse élémentaire a montré une augmentation de la quantité de carbone (0,258 %) et de l'azote (0,066 %) pour la bentonite-histidine. A un rapport fixe solides / solutions, les variables de fonctionnement affectant l'adsorption des ions métalliques à partir des solutions aqueuses telles que le pH, la concentration initiale, le temps de contact et la température ont été étudiées en mode discontinu par Bakatula et al. (2014) [143].

Yin-Xia et. Al., (2014) ont synthétisé CTMAB-CA-bentonite (bromure d'hexadécyltri-Me ammonium-acide citrique-bentonite) en mettant du cation alkylammonium et des agents chélatants organiques sur de la bentonite. Ils ont étudié l'adsorption simultanée des polluants organiques (phénol) et des métaux lourds voir (Cd<sup>2+</sup>) contaminés sur CTMAB-CA-bentonite. La CTMAB-CA-bentonite a montré une adsorption importante pour le contaminant mixte des solutions aqueuses. Les équations d'isotherme de Langmuir et Freundlich ont été appliquées aux données et les valeurs des paramètres de ces équations d'isotherme ont été évaluées [144].

# CHAPTRE 3

## Matériels et méthodes

## Chapitre III : Matériels et méthodes

### Matériels et méthodes

#### III.1. Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés dans ce travail sont regroupés dans le **Tableau III.1** ainsi que leur pureté et leur source. Tous sont utilisés sans aucune nouvelle purification.

**Tableau III.1.** :Produits chimiques, pureté et sources

Produits chimiques	Pureté	Source
Acide chlorhydrique	99.9%	Sigma-Aldrich
Hydroxyde de sodium	98.0%	Sigma-Aldrich
Azoture de sodium	99.5%	Sigma-Aldrich
Phénol	99.9%	Sigma-Aldrich
Bromure d'hexadecyltriméthylammonium	>95%	Sigma-Aldrich
Bromure de phényltriméthylammonium	>99%	Fluka
Hydrate de bleu de méthylène	>96%	Sigma-Aldrich
Diéthylamine	99%	Sigma-Aldrich
Chlorure cuivrique di hydraté	95%	Sigma-Aldrich
Nitrate du plomb	99.5%	BDH
Nitrate de zinc hexa hydraté	99.0%	Fluka
Nitrate de nickel hexa hydraté	99.0%	BDH
Nano hydrate de nitrate de chrome	99.0%	Sigma-Aldrich
Nitrate de mercure déshydraté	99.0%	Sigma-Aldrich

#### III.2. Instruments analytiques

##### III.2.1. Spectrophotomètre Ultra Violet et visible (UV-Vis)

L'analyse quantitative du phénol dans les solutions aqueuses a été effectuée en utilisant un Spectrophotomètre UV-Vis type Cary-100 de marque Varian dans la gamme 180-1100 nm, avec une cellule de quartz de largeur 1cm.

## Chapitre III : Matériels et méthodes

### III.2.2. Spectromètre d'absorption atomique de flamme

L'analyse quantitative, des cations des métaux lourds ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ ) dans les solutions aqueuses, est réalisée en utilisant un spectromètre d'absorption atomique de flamme (FAAS) (AA-250) de marque Varian) avec comme gaz de flamme l'air et l'acétylène. L'appareil est calibré en utilisant des solutions étalons des cations en métal approprié. Le **Tableau III.2** illustre les conditions d'utilisation du FAAS. Les courbes d'étalonnage sont obtenues pour le  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  en utilisant un échantillon étalon et des séries d'échantillons standards dans la gamme de 0,9 ppm jusqu'à 300 ppm pour chaque ion métallique. Les concentrations des échantillons standards sont tracées en fonction du signal analytique exprimé sous forme d'intensité d'émission (I).

L'ytterbium (Yb), qui absorbe à 371,03 nm, est ajouté aux échantillons en tant qu'étalon interne, parce qu'il est le plus utilisé et le plus conforme aux conditions standards, sachant qu'il ne constitue pas l'échantillon à analyser, ceci ne cause aucune interférence spectrale avec l'élément à analyser et à l'intensité d'émission suffisante en rapport avec la quantité ajoutée (Ivaldi et Tyson) [145]. Une quantité fixe de l'élément étalon interne (1 ppm) est ajoutée à tous les échantillons.

**Tableau III.2. :** Conditions expérimentales de l'analyse des cations métalliques par FAAS.

Elément	Longueur d'onde (nm)	Courant (mA)
$\text{Cr}^{3+}$	357.87	25
$\text{Cu}^{3+}$	324.75	15
$\text{Ni}^{2+}$	228.8	4
$\text{Pb}^{2+}$	283.31	10
$\text{Zn}^{2+}$	213.9	15

### III.2.3. spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

Des spectres de FT-IR sont enregistrés en utilisant un spectrophotomètre de type thermo Nicolet Nexus 670 FT-IR. Le KBr a été séché dans un dessiccateur à 120°C durant 24 h, ensuite il est homogénéisé avec de l'argile avec un rapport 1/100 dans un broyeur à boules. Les pastilles (diamètre 1 cm, épaisseur 0.1 cm) sont préparées en utilisant la presse hydraulique. Le spectre infrarouge est enregistré dans l'intervalle de fréquence 400-4000 $\text{cm}^{-1}$ .



## Chapitre III : Matériels et méthodes

---

### III.2.4. Diffraction des rayons X (XRD)

La diffraction des rayons X est réalisée en utilisant le diffractomètre (Shimadzu-XRD-6000) avec le rayonnement de cuivre de rayon X filtré par nickel ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), où le Cu est le matériel cible qui produit les rayons X primaires, de tension de 30 kilovolts et un courant de 30 mA. Le balayage est fait selon les étapes suivantes : la gamme du balayage 2-80  $2\theta$ , sans interruption avec des vitesses de  $2^\circ/\text{min.}$ , et une largeur fente de réception de 0,3 mm.

### III.2.5. Fluorescence des rayons X (XRF)

La composition chimique de la bentonite, de la kaolinite et de leurs échantillons modifiés est déterminée en utilisant le spectromètre de fluorescence de rayon X (Shimadzu-XRF-1800). Le microscope de type 3400T de Wraymer avec un rapport d'agrandissement optique de 40-200 est utilisé pour déterminer la forme de la bentonite. La forme et la morphologie de la surface de ces échantillons sont également effectuées avec Shimadzu–Sem Super Scan SSX Séries. Les concentrations des ions métalliques sont déterminées à l'aide de l'ICP (Shimadzu-ICPS-7510) dans les conditions : Puissance de radiofréquence = 1,2 kW, débit du gaz réfrigérant = 14,0 l/min, débit du gaz de plasma = 1,20 l/min et débit du gaz vecteur = 0,70 l/min.

### III.2.6. Analyse élémentaire (EA)

La microanalyse élémentaire des argiles minérales et de leurs formes modifiées est réalisée en utilisant un analyseur élémentaire type Euro Vector 3000.

## III.3. Les autres équipements utilisés dans ce travail :

### III.3.1. pH mètre

Le pH des solutions aqueuses est mesuré en utilisant un pH-mètre de type Metrohm 605. L'électrode en verre est plongée dans la solution aqueuse et couplée à une électrode de calomel. Le pH-mètre est calibré en utilisant les solutions tampon standard de pH : 4, 7 et 10.

### III.3.2. Balance analytique

Les pesées sont réalisées avec une précision de  $\pm 0.0001\text{mg}$  à l'aide d'une balance analytique de type Shimadzuaw 120.

## Chapitre III : Matériels et méthodes

---

### III.3.3. Broyeur

Les minerais bruts sont broyés au moyen d'un broyeur de type Retsch-Mühle.

### III.3.4. Tamiseur

Le tamisage des minerais en poudre est effectué en utilisant le tamiseur de modèle Pascall Eng. 1812 composé d'une série de tamis de type Retsch Astme-11.

### III.3.5. Agitateur

L'homogénéité du mélange adsorbant-adsorbat est obtenue en utilisant un agitateur à bainthermostaté de précision  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$  de type PS-11 LabCompanion.

### III.3.6. Centrifugeuse

La centrifugation du mélange adsorbant-adsorbat est effectuée en utilisant une centrifugeuse du type MSE-Mistral 2000.

### III.3.7. Agitateur à plaque magnétique chauffante

L'agitation est effectuée en utilisant un agitateur à plaque magnétique chauffante de type Barnsted / thermolyne.

### III.3.8. Étuve

Les matériaux sont séchés en utilisant une étuve de type Fisher Isotemp.

## III.4. Procédé standard pour l'extraction de l'adsorbat des solutions aqueuses par l'adsorbant

Des expériences en série sont effectuées en introduisant une quantité appropriée de l'argile minérale dans un tube à essai. Un volume présélectionné de la solution aqueuse de l'adsorbat de concentration initiale connue est ajouté. Le tube est fermé étroitement et scellé avec le para-film et couvert avec un sac de polyéthylène. Le tube est alors posé sur le support du dispositif d'agitation dans un bain d'eau thermostaté. Dans le cadre de l'extraction du phénol, le tube est agité pendant deux heures pour atteindre l'équilibre. Dans le cas d'adsorption des cations métalliques, le tube doit être placé verticalement sur un support et maintenu dans le bain thermostaté durant toute la nuit après les deux heures d'agitation. L'aphase aqueuse sumageant est retirée par une pipette et centrifugée à 3000 t/mn pendant quinze minutes. Une partie de la solution claire a été prélevée pour l'analyse quantitative appropriée.

## Chapitre III : Matériels et méthodes

### III.4.1. Calcul du pourcentage d'extraction de l'adsorbat

Le pourcentage d'extraction de l'adsorbat est calculé en utilisant l'équation (III.1) suivante [146] :

$$\% \text{ Removal} = \frac{(C_i - C_{eq})}{C_i} \times 100 \text{ (III.1)}$$

Où  $C_i$  est la concentration initiale (mg/L) et  $C_{eq}$  est la concentration d'équilibre (mg/L).

### III.5. Extractions successives du phénol

#### III.5.1. Préparation des solutions

Une solution standard mère du phénol est préparée en dissolvant 1g de phénol dans 1L d'eau de-ionisée, 0,05% d'azoture de sodium est ajouté à la solution mère en tant que retardateur de croissance bactérienne. Des solutions de 250 ml ayant des concentrations du phénol de 10 à 100 ppm, sont préparées à partir de la solution mère par dilution.

#### III.5.2. Analyse du phénol

L'absorbance de ces solutions est mesurée à  $\lambda_{\max} = 270 \text{ nm}$  [Phénol dans l'eau, 10 à 100 ppm] [147]. La courbe d'étalonnage pour les solutions de phénol (absorbance en fonction de la concentration) est illustrée dans la figure III.1 montrant la gamme de la concentration qui obéit à la loi de Beer-Lambert.

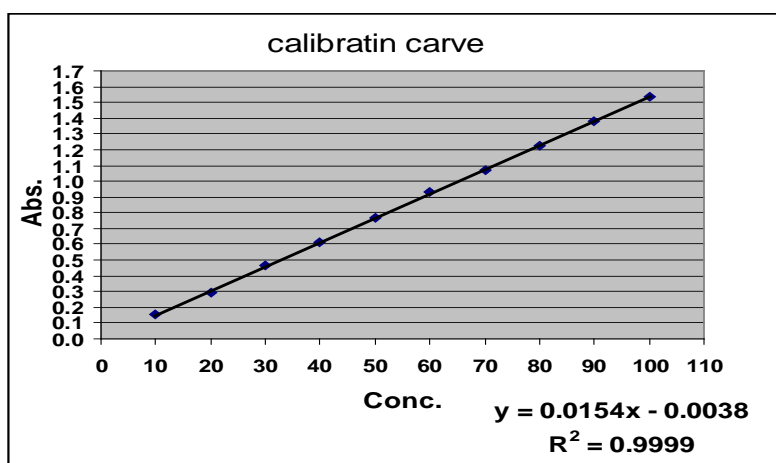


Figure.III.1. : Courbe d'étalonnage des solutions de phénol

## Chapitre III : Matériels et méthodes

### III.5.3. Temps d'équilibre

Le temps nécessaire pour une saturation complète de la surface de l'adsorbant à 25°C par le phénol est déterminé comme suit : 20 ml de volume d'une concentration initiale, 60 ppm de solution de phénol de pH 6,5 sont agités avec des quantités présélectionnées pour chaque adsorbant composé de particules de diamètre de 45 µm pendant un temps déterminé. La concentration du phénol restant dans la solution est déterminée en fonction du temps (5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 240 et 300 minutes). Le temps de saturation est déterminé à partir de la courbe pour chaque adsorbant.

### III.5.4. Effet du pH

L'adsorption du phénol sur chaque échantillon d'argile minérale est étudiée en fonction de pH (2, 6,5 et 10). Le pH de la solution est ajusté en utilisant l'acide chlorhydrique (HCl) ou l'hydroxyde de sodium (NaOH).

### III.5.5. Isothermes d'adsorption

Une procédure systématique est suivie pour déterminer l'isotherme d'adsorption pour chaque couple de système adsorbant-adsorbat (phénol). Une portion de 20 ml de chacune des solutions de phénol de concentrations initiales 10 à 100 ppm est agitée avec une quantité présélectionnée de chaque adsorbant composé de particules de diamètre de 45 µm, à une température pré-ajustée dans un dispositif d'agitateur thermostaté pendant deux heures. La vitesse de l'agitation est de 150 tr/min. Ensuite, chaque mélange est laissé au repos pendant deux minutes pour retirer la phase aqueuse claire puis la centrifuger à 3000 tr/mn pendant 15 minutes. L'absorbance est mesurée à la valeur de  $\lambda_{\max}$ . Des concentrations d'équilibre sont ainsi obtenues en utilisant la courbe d'étalonnage. La quantité de phénol adsorbée est calculée par l'équation (III.2).

$$q_e = \frac{X}{m} = \frac{(C_i - C_{eq}) \cdot V}{m} \quad \text{(III.2)}$$

Où  $q_e$  est la quantité de l'adsorbat en mg/g d'adsorbant, X est la quantité du phénol adsorbée (mg), m est la masse de l'adsorbant (g),  $C_i$  est la concentration initiale (mg/L),  $C_{eq}$  est la concentration d'équilibre (mg/L) et V le volume de la solution (L).

Des expériences d'adsorption sont effectuées à trois différentes températures (25, 35 et 45 °C)  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ .

## Chapitre III : Matériels et méthodes

### III.6. Extraction en série des métaux lourds

#### III.6.1. Préparation des solutions

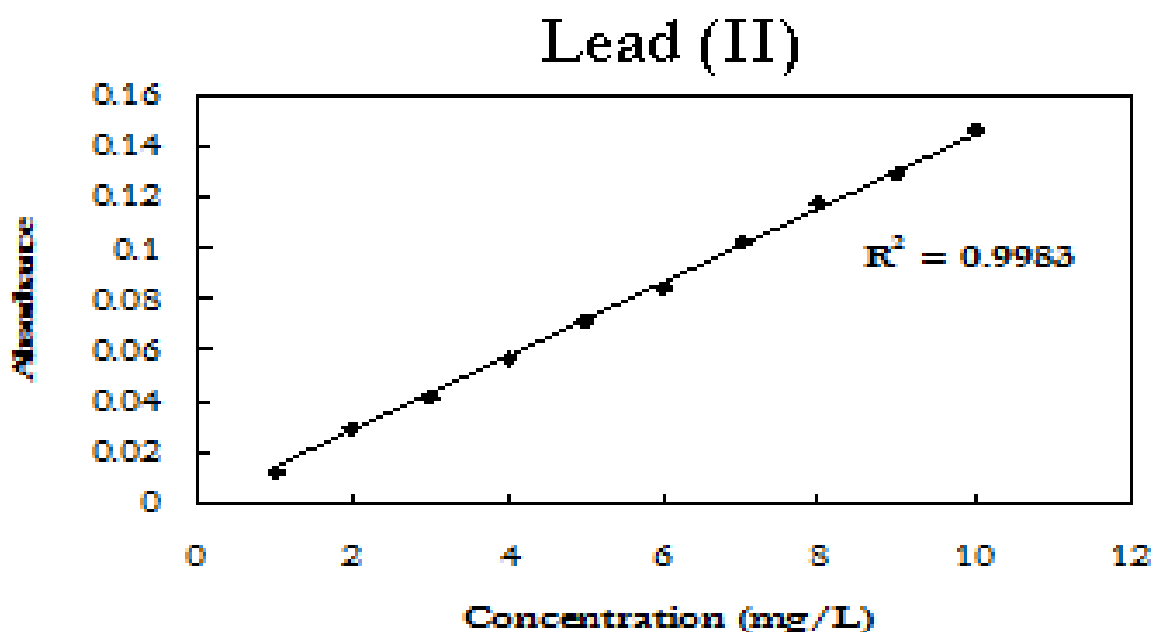
Des solutions des cations métalliques de 250 ml de volume sont préparées pour chaque expérience en dissolvant la masse calculée de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  dans l'eau de-ionisée.

#### III.6.2. Analyse des cations de métaux lourds

La spectrométrie par absorption atomique de flamme (FAAS) et la spectrométrie Plasma-Atomique d'émission couplée de façon inductive (ICP-AES) sont les techniques analytiques utilisées pour la détermination des cations métalliques. La solution aqueuse de chaque cation métallique est préparée par dilution de la solution mère. L'absorbance des solutions est mesurée dans les conditions citées dans le **Tableau III.2**. Les courbes d'étalonnage des trois cations métalliques sont illustrées par la **figure : III.2**.

#### III.6.3. Temps d'équilibre

Pour déterminer le temps nécessaire pour que les systèmes cation-argile atteignent l'équilibre, une série d'expériences successives sont effectuées à 25°C et à pH de 3,3 pour  $\text{Cr}^{3+}$  et 5,3 pour  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ . Un volume de 10 ml de solution de chacun des cations métalliques ayant des concentrations initiales de 100 ppm de  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ , sont mélangés à une masse présélectionnée de l'argile minérale et agités pendant 5 min à 6 heures. À la fin de chaque période, les deux phases sont séparées et la concentration du cation métallique dans la phase aqueuse est déterminée en utilisant la FAAS.



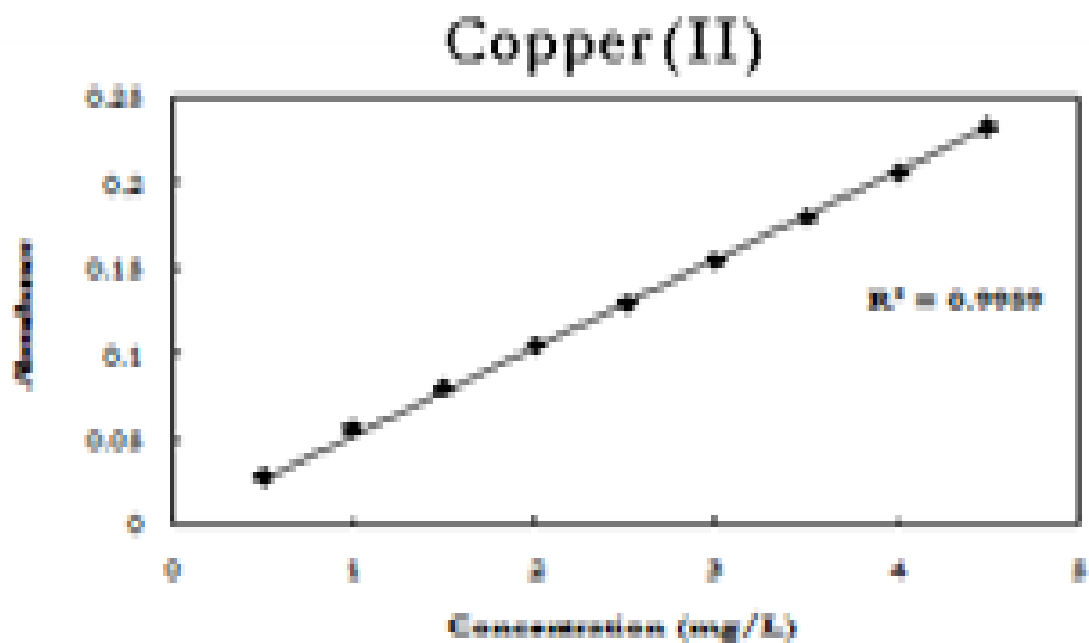
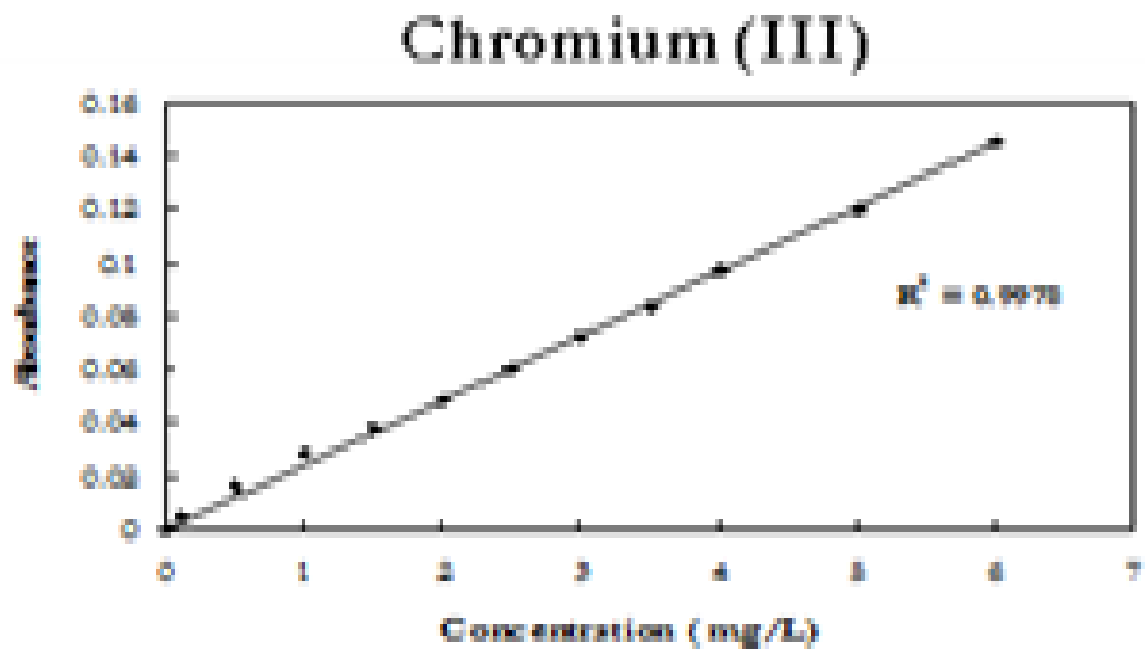


Figure.III.2. : Courbes d'étalonnage des solutions des cations métalliques

## Chapitre III : Matériels et méthodes

---

### III.6.4. Effet du rapport solide/liquide

Des expériences successives sont effectuées à 25°C en prenant des quantités différentes de l'argile minérale, allant de 0,01 à 0,35 g avec un volume de 10 ml de chacun des cations ayant des concentrations initiales de 100 ppm de  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ;  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ . Le tube est agité pendant deux heures dans un bain thermostaté, puis laissé se reposer durant toute la nuit. Les expériences sont réalisées à pH de la phase aqueuse sans ajustement.

### III.6.5. Effet du pH

L'effet du pH sur le processus d'extraction est étudié à 25°C en ajoutant 10 ml d'un volume de chaque solution contenant des cations métalliques ayant des concentrations initiales de 100 ppm de  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ;  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ , dans des tubes à essai contenant une quantité présélectionnée de l'argile minérale. Les solutions initiales des cations métalliques sont ajustées avec de l'acide chlorhydrique ou l'hydroxyde de sodium sur les valeurs du pH désirées allant de 1 à 9. Le pH de la phase aqueuse est mesuré et la concentration du cation métallique est déterminée.

### III.6.6. Isothermes d'adsorption

Les isothermes des systèmes adsorbant-adsorbat sont obtenues à 25 et 45 °C, en prenant une quantité présélectionnée de l'argile minérale avec 10 ml de la solution aqueuse contenant une concentration connue du cation métallique, ce mélange est agité pendant deux heures dans un bain thermostaté puis laissé se reposer durant toute une nuit.

### III.6.7. Cinétique d'équilibre d'adsorption

Les échantillons bruts et les argiles organiques modifiées de dimension particulière de 45  $\mu\text{m}$  sont agités à 150 tr/mn avec des concentrations fixes de solution de phénol à 25°C dans un bain thermostaté. La concentration initiale en phénol est de  $60 \text{ mg.l}^{-1}$ , le volume de la solution utilisé est de 100 ml et la quantité d'argile est 0,25 g. Les échantillons sont prélevés à des différents intervalles de temps. La solution est filtrée puis centrifugée ; le surnageant est analysé par spectrophotomètre UV-visible.

## Chapitre III : Matériels et méthodes

### III.7. Techniques de modification, de prélèvement, et de caractérisation des argiles minérales

#### III.7.1. Préparation des échantillons d'adsorbants de bentonite et de kaolinite

Les échantillons broyés de bentonite et de kaolinite sont lavés plusieurs fois avec de l'eau de-ionisée puis séchés à 110 °C en utilisant l'étuve jusqu'à l'obtention d'une masse constante. Chaque échantillon est tamisé et les fractions de 45 µm sont rassemblées pour leurs utilisations dans les expériences d'adsorption. Les échantillons purifiés et non modifiés seront identifiés par leurs noms.

#### III.7.2. Modification organique des adsorbants de bentonite et de kaolinite

Chacune des deux argiles minérales est organiquement modifiée avec du brome de l'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA-Br) et avec du brome de phényltriméthylammonium (PTMA-Br). Les argiles modifiées sont utilisées comme extracteurs du phénol dans le but de les comparer aux minéraux bruts. La modification est réalisée comme suit [148.149] :

Les solutions mères du HDTMA-Br et de PTMA-Br sont préparées à une concentration de 50 meq/l, en dissolvant 18,5 g et 10,8 g de HDTMA-Br et de PTMA-Br, respectivement dans 1 L d'eau de-ionisée. 50 ml de la solution sont ajoutés à 3,5 g de minerai sec de dimension particulière de 45 µm puis agités pendant une heure.

À la suspension, on ajoute 70 ml de la solution mère puis le mélange est agité pendant 24 h. La phase aqueuse est décantée et le résidu est mélangé à 120 ml d'eau dé-ionisée puis agité pendant une demi-heure. Ce lavage a été répété trois fois. Les minerais modifiés sont séchés à l'air jusqu'à l'obtention d'une masse constante. L'analyse de la forme modifiée est effectuée en utilisant la méthode d'analyse élémentaire (microanalyse CHN). Les échantillons modifiés de bentonite, et la kaolinite seront représentés par les symboles B-HDTMA, et B-PTMA ; K-HDTMA et K-PTMA respectivement.

Ainsi les composés ci-dessus obtenus par modification organique ont les formules brutes suivantes :

- Bentonite :  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$
- Kaolinite :  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
- HDTMA :  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$
- PTMA :  $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{Br})\text{C}_6\text{H}_5$

Ces composés (B-HDTMA, B-PTMA, K-HDTMA K-PTMA) ont été obtenus par l'échange d'ions, où les ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  sont remplacés dans l'argile par les cations quaternaires d'ammonium.



## Chapitre III : Matériels et méthodes

---

### III.7.3. Méthodes de caractérisation d'adsorbants de l'argile minérale

#### III.7.3.1. L'Analyse des constituants minéraux par diffraction X (XRD)

La diffraction des rayons X (XRD) est l'une des techniques les plus importantes et les plus utiles en chimie, elle concerne les constituants à l'état solide. Elle est employée pour différencier les formes amorphes des matériaux cristallins et pour les caractériser. Les échantillons à analyser sont broyés jusqu'à l'obtention de particules de moins de 1 mm de diamètre puis mis sur un support à échantillon. Ces expériences sont réalisées dans des conditions appropriées (durant la nuit), afin de réduire le rapport bruit/signal. Les conditions opératoires sont : source monochromatique de rayon X ;  $\text{CuK}\alpha$  avec  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  ; tension de 40 kV ; intensité 30 mA ; Détecteur de rayon X à 115 kV ; gamme de balayage de  $5\text{-}90^\circ 2\theta$  ; largeur primaire de fente 3,17 mm ; et temps de pause est de 1 à 5 s sous un angle de  $0,02^\circ 2\theta$  (intervalle d'étape).

#### III.7.3.2. Analyse de la composition chimique par fluorescence des rayons X (XRF)

La fluorescence de rayon X (XRF) est l'émission des rayons X des atomes excités, produits par l'impact des électrons de grande énergie ou d'autres particules. XRF est l'une des méthodes analytiques simples pour la détermination de la composition chimique de divers types de matériaux ; à l'état de trace ou en quantité. XRF a l'avantage comparativement aux méthodes de (AAS) et (ICP) d'être rapide, non destructive, multi-élémentaire et fiable.

#### III.7.3.3. Analyse des composés chimiques par la spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres infrarouges des argiles minérales et de leurs formes modifiées sont enregistrés en réalisant des pastilles de KBr.

#### III.7.3.4. Distribution des tailles des particules

Le modèle multi-canal type TAIII de mesure de tailles des particules est utilisé, pour distribuer les particules d'argiles minérales selon leurs dimensions, à travers les différents canaux.

#### III.7.3.5. Calcul de la surface Superficielle

La surface superficielle des argiles minérales en poudre est déterminée on utilisant la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) développée en 1938 [150].

La méthode implique la physisorption d'azote liquide sur la surface de l'échantillon à 77 K. La surface superficielle est également déterminée par l'évaluation de la capacité de la monocouche

## Chapitre III : Matériels et méthodes

( $q_{\max}$ ) [151-153] en utilisant l'adsorption du bleu de méthylène sur les adsorbants solides. Le bleu de méthylène est polaire, sans liaison d'hydrogène, le colorant cationique se dissout dans l'eau et l'éthanol.

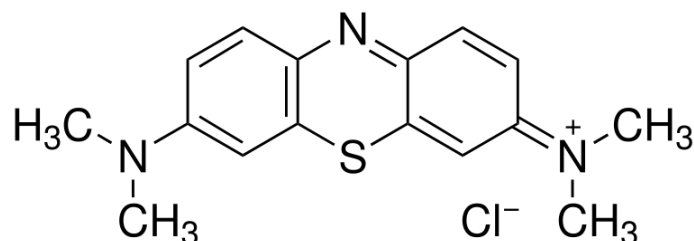


Figure.III.3. : Bleu de méthylène

Pour déterminer la surface superficielle par cette méthode, des masses de 30, 45, 60, 75, 90 et 105 mg d'adsorbant sont introduites dans des Erlenmeyers de 250 ml, auxquels 100 ml de soluté du bleu de méthylène de 50 ppm sont ajoutés. Le mélange est laissé se reposer à température ambiante pendant trois semaines pour atteindre l'équilibre. L'analyse de la solution d'adsorbat est effectuée en utilisant la courbe d'étalonnage à  $\lambda = 662.5$  nm [Bleu de méthylène dans l'eau, 50 ppm] [154-155].

### III.7.3.6. Calcul de la capacité d'échange cationique (CEC)

L'adsorption du complexe bis(éthylènediamine (EDA) de cuivre(III)),  $[\text{Cu}(\text{EDA})^{+2}]_2$  est une méthode réussie pour la détermination de la CCE sur les argiles minérales [156]. Cette méthode a été adoptée pour ce travail.

Une solution de  $[\text{Cu}(\text{EDA})^{+2}]_2$  0,05 M est préparée en mélangeant les volumes calculés de 1M de  $\text{CuCl}_2$  et 1M d'une solution d'éthylène diamine dans un rapport de volume de 1:2 respectivement avec un léger excès en éthylène diamine pour assurer la formation complète du complexe. Un volume connu (4 ml) de la solution de  $[\text{Cu}(\text{EDA})^{+2}]_2$  est dilué avec de l'eau jusqu'à 25 ml et ajouté à 0.5 g d'argile dans un tube à centrifuger. Le mélange est agité pendant 30 minutes puis centrifugé. La concentration de  $[\text{Cu}(\text{EDA})^{+2}]_2$  restants dans la phase aqueuse surnageant est déterminée par spectrométrie d'absorption atomique de flamme (FAAS).

# CHAPTRE 4

## Etude de l'adsorption du phénol

## Chapitre IV : Adsorption du phénol

---

### Etude de l'adsorption du phénol par la bentonite, la kaolinite et leurs formes organiquement modifiées

#### IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, les résultats de l'adsorption du phénol obtenus suite aux expériences réalisées en utilisant deux argiles Algériennes à savoir : la Bentonite (B) de Maghnia, la Kaolinite (K) d'Annaba et leurs formes organiquement modifiées sont discutés. L'effet des paramètres tels que le temps de contact, le dosage d'adsorbant, le pH et la température sur l'adsorption du phénol ont été étudiés. En outre nous avons incluse dans ce travail les modèles théoriques qui décrivent les isothermes d'adsorption ainsi la thermodynamique du processus d'adsorption.

#### IV.2. Modification organique de la bentonite et de la kaolinite

Deux types de modificateurs organiques ont été employés, à savoir : bromure d'hexa-decyl-tri-méthyle-ammonium (HDTMA) et bromure de phényle-tri-méthyle-ammonium (PTMA). Les deux matériaux argileux ont été organiquement modifiés par l'adsorption de (HDTMA) et (PTMA) qui donnent quatre argiles organiquement modifiées disponibles pour les différentes expériences postérieures. Ce processus de modification organique échange certains des cations naturels de l'argile mère par des cations organiques, qui créent une surface d'argile moins hydrophile. Dans le cas des argiles modifiés par (HDTMA), une surface hydrophile est créée. (HDTMA) a été choisi comme modificateur à longue chaîne représentative et (PTMA) était choisi comme modificateur à chaîne courte représentative. La modification a été décrite dans le chapitre (III.7.3.). Les échantillons modifiés de la bentonite (B) et de la kaolinite (K) seraient désormais abrégés respectivement comme suit :

#### **B-HDTMA et B-PTMA ; K-HDTM et K-PTMA**

La différence de teneur en carbone entre l'échantillon modifié  $C_M$ , et l'échantillon non modifié  $C_C$ , est due aux modificateurs échangés. Le modificateur de charge de l'argile minérale peut être calculé en utilisant la formule suivante, S. Richard and A. Bouazza[76] :

$$L_M = \left[ \frac{V(C_M - C_C) \cdot 1000}{100M_m - [(C_M - C_C)M_c]} \right] \cdot 100 \text{ (IV.1)}$$

## Chapitre IV : Adsorption du phénol

Où

$L_M$  : Le modificateur de chargement en milli équivalents par 100 g d'argile non modifiée.

$V$  : Valence du cation modificateur, (1 pour les deux : HDTMA et PTMA).

$C_M$  : Taux (%) de carbone dans l'argile modifiée.

$C_C$  : Taux (%) de carbone dans l'argile non modifiée.

$M_m$  : Masse des atomes de carbone dans le modificateur.

$M_C$  : Masse du modificateur.

Les valeurs analytiques de C, H et N des deux argiles et de leurs formes modifiées sont indiquées dans le Tableau IV.1, et les modificateurs de charges calculés sont donnés dans le Tableau IV.2.

A partir des données du Tableau IV.2, on peut déduire que pour les modifications de HDTMA et de PTMA, le taux de modificateur de charge,  $L_M$ , suit l'ordre :

**Bentonite > Kaolinite**

D'ailleurs, cet ordre est également suivi pour %  $L_M / L_{av}$  dans les conditions expérimentales de la modification dans la présente étude. Pour chaque argile minérale, la valeur du  $L_M$  suit l'ordre :

**HDTMA > PTMA**

**Tableau IV.1.** : Résultats analytiques du C, H et N de la Bentonite et de la Kaolinite et leurs formes modifiées [157].

Argiles Minérales	%C	%H	%N
Bentonite	0.075	1.012	4.678
B-HDTMA	10.842	2.731	2.264
B-PTMA	8.310	3.731	3.116
Kaolinite	0.130	3.126	5.834
K-HDTMA	7.110	4.955	7.114
K-PTMA	6.849	4.955	6.839

## Chapitre IV : Adsorption du phénol

**Tableau VI.2. :** Pourcentage de modificateur de charge (%  $L_M / L_{av}$ ) de la Bentonite et de la Kaolinite et leurs formes modifiées [157].

Argiles minérales	HDTMA		PTMA	
	$L_M$ (meq/100g)	% $L_M / L_{av}$	$L_M$ (meq/100g)	% $L_M / L_{av}$
Bentonite	76.30	44.51	52.35	30.54
Kaolinite	34.39	20.06	39.91	23.28

$L_{av}$  : Le modificateur de charge disponible pour l'argile = 171.43 meq/100g

Les taux (%) de  $L_M / L_{av}$  pour B-HDTMA, B-PTMA, K-HDTMA et K-PTMA sont dans l'ordre suivant :

$$\mathbf{B-HDTMA > B-PTMA > K-PTMA > K-HDTMA}$$

### IV.3. Analyse minérale des constituants par XRD

Les constituants minéraux de B, de K, de B-HDTMA, de B-PTMA, de K-HDTM et de K-PTMA comme déterminés par la méthode de XRD, voir chapitre (III.7.4.1.) sont donnés dans le Tableau IV.3.

**Tableau IV.3. :** Les constituants minéraux de la Bentonite et de la Kaolinite[157].

Argiles minérales	Constituants minéraux		
	Majeur	Mineur	Traces
Bentonite	Montmorillonite*, Quartz	Calcite, Magnétite, Rinneite	Gypsum, Muscovite
Kaolinite	Kaolinite, Quartz	Witherite	Chaoite

Les constituants de la bentonite sont presque totalement différents de ceux de la kaolinite

## Chapitre IV : Adsorption du phénol

### IV.4. Analyse de la composition chimique par XRF

La composition chimique élémentaire de la bentonite et de la kaolinite et de leurs formes modifiées comme déterminé par la méthode de XRF, voir chapitre (III.7.4.2.) est donnée dans le Tableau IV.4. La composition chimique de ces argiles confirme leurs constituants minéraux comme c'est indiqué dans le Tableau précédent IV.3.

**Tableau IV.4. :** La composition chimique de la Bentonite (B), de la Kaolinite (K), de la B-HDTMA, de la B-PTMA, de la K-HDTMA et de la K-PTMA [157].

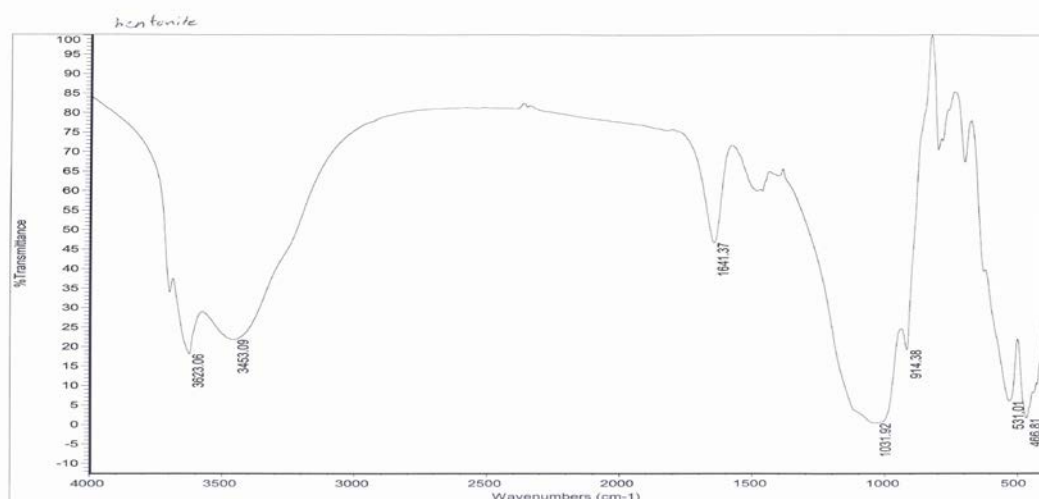
Argiles	Composition chimique									
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	LoI <sup>1</sup>
Bentonite (B)	57,94	19,83	1,89	0,17	0,04	0,60	2,18	2,91	1,84	12,60
B-HDTMA	57,47	19,01	1,08	0,15	0,05	0,25	1,88	2,68	0,83	16,60
B-PTMA	57,63	18,91	1,33	0,16	0,05	0,55	1,78	2,71	1,13	15,75
Kaolinite (K)	46,09	37,76	0,96	0,16	0,12	0,12	0,29	0,18	1,11	13,21
K-HDTMA	46,11	37,71	0,98	0,14	0,11	0,11	0,27	0,16	1,09	13,32
K-PTMA	46,13	37,72	0,98	0,15	0,10	0,07	0,24	0,10	1,06	13,45

<sup>1</sup> : LoI = Lost of Ignition = Perte sur allumage

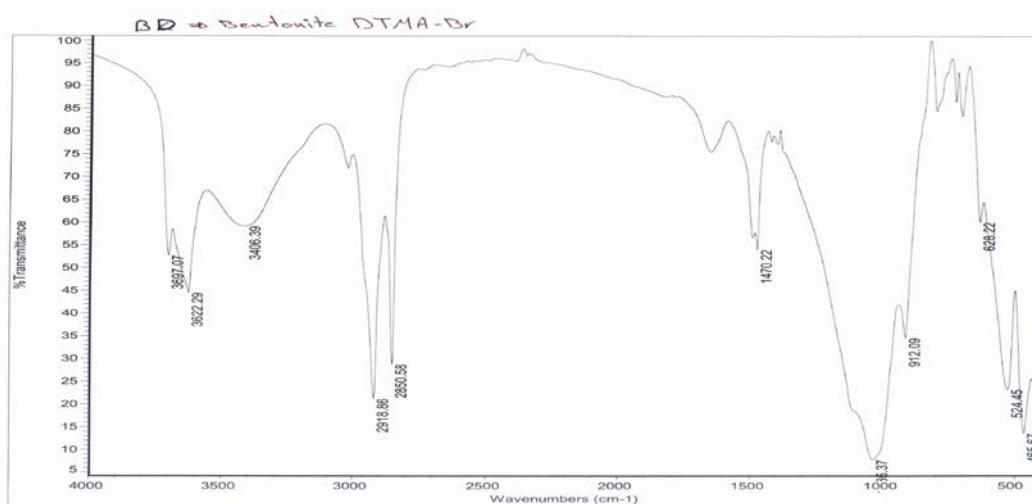
### IV.5. Analyse des composés par FTIR

- Les spectres infrarouges de la bentonite et de la kaolinite et leurs formes modifiées voir chapitre (III.7.4.3.) sont représentés dans les Figures IV.1 et IV.2.
- Les bandes à 3621-3698 cm<sup>-1</sup> peuvent être attribuées aux vibrations d'élongation de OH du silanol-OH et aux liaisons SI-OH-SI (Al) ou à l'hydrogène lié à SI(Al) OH.
- Les bandes larges à 3432-3470 cm<sup>-1</sup> peuvent être affectées à des vibrations d'élongation du OH ( $\nu_{OH}$ ), qui pourraient résulter de la substitution isomorphe dans les couches tétraédriques et octaédriques des argiles [158].
- De plus, ces bandes semblent avoir évolué à des longueurs d'ondes plus élevées dans les argiles modifiées en comparaison avec les argiles non modifiées.
- Les bandes à 2919-3018 cm<sup>-1</sup> figurant dans les espèces modifiées, ne pouvaient être attribuées aux vibrations d'élongation symétriques et asymétriques dues à l'étirement du méthylène ( $\nu_{CH_2}$ ), appartenant aux cations organiques du modificateur HDTMA.
- Les bandes à 1629-1642 cm<sup>-1</sup> pourraient être attribuées à la vibration de valence de la double liaison C = C (produit organique) [159-160].
- Les bandes à 912-1385 cm<sup>-1</sup> qui apparaissent comme les bandes fortes ou comme épaule importante pouvant être affectés à des vibrations symétriques ( $\nu_{sym}$  SI-O-SI) ou asymétriques ( $\nu_{asym}$  SI-O-SI (Al)).
- Les bandes à 702-839 cm<sup>-1</sup> caractérisent le quartz
- Les bandes à 423-523 cm<sup>-1</sup> peuvent être attribuées à des vibrations de flexion  $\beta$  (SI-O-SI (Al)) ou  $\beta$  (SI-O-SI) [161].

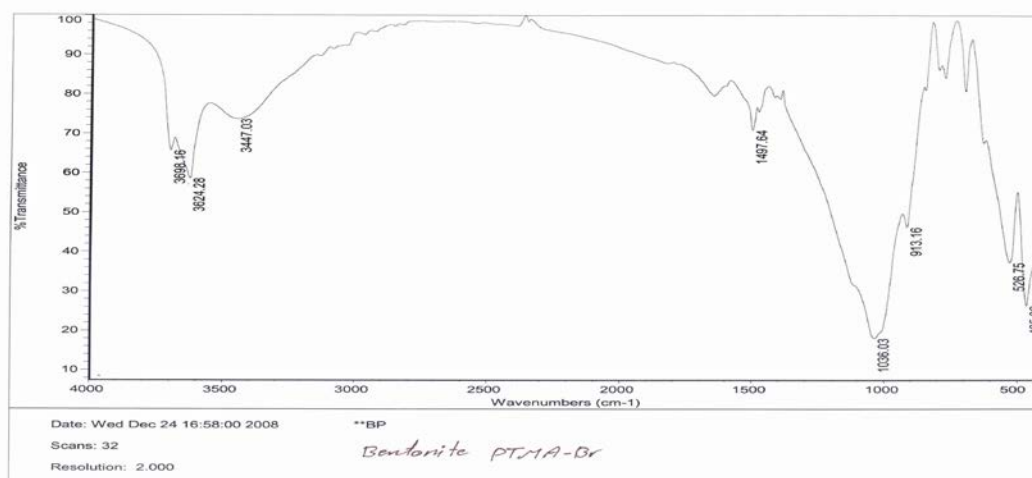
# Chapitre IV : Adsorption du phénol



a). Bentonite



b). B-HDTMA

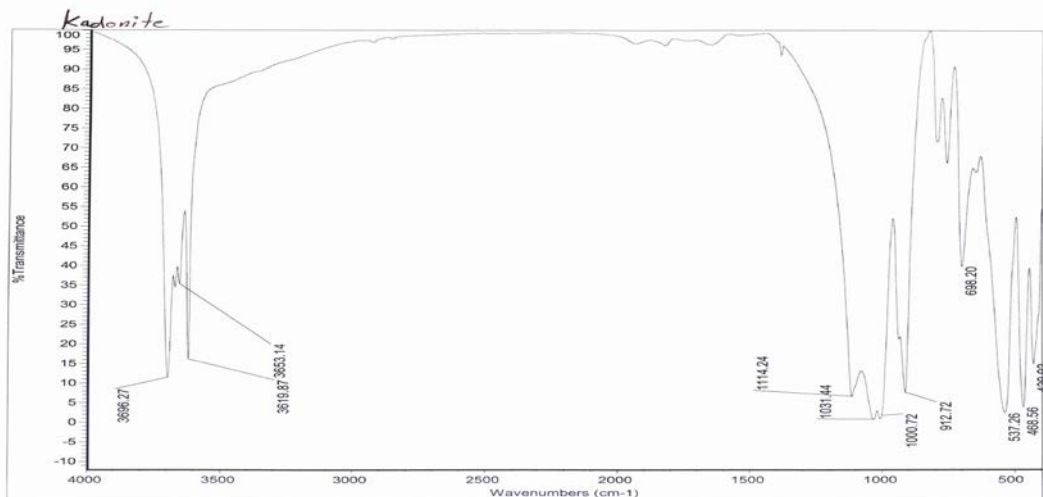


c). B-PTMA

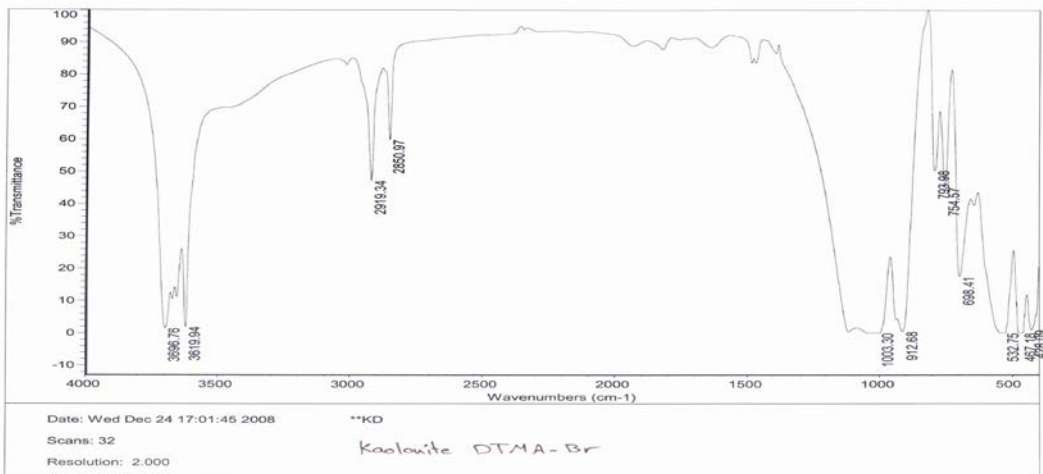
Figure IV.1. : Spectre infrarouge de a) Bentonite, b) B-HDTMA and c) B-PTMA



# Chapitre IV : Adsorption du phénol



a). Kaolinite



b). K-HDTMA

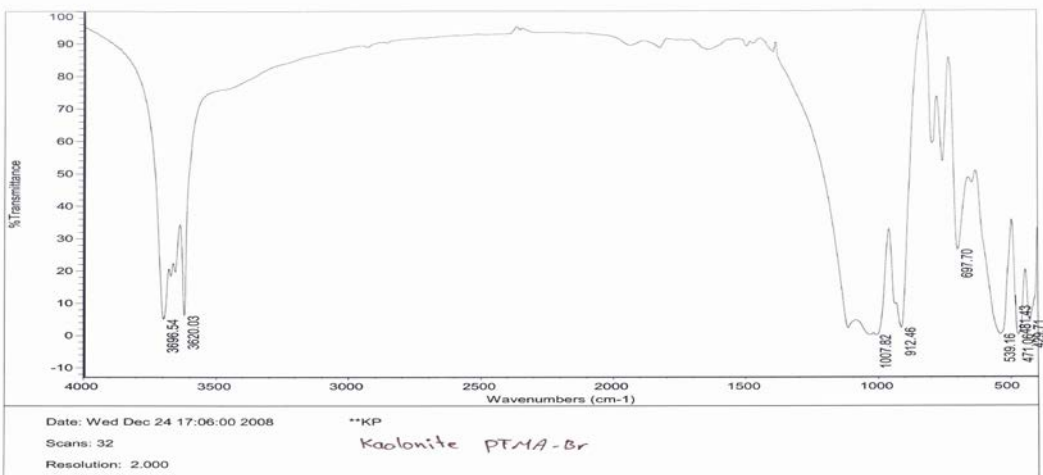


Figure IV.2. : Spectre infrarouge de a) Kaolinite, b) K-HDTMA and c) K-PTMA

## Chapitre IV : Adsorption du phénol

### IV.6. Distribution des dimensions des particules

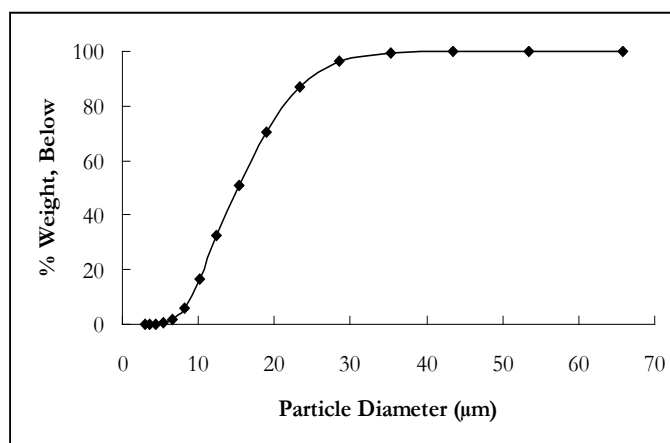
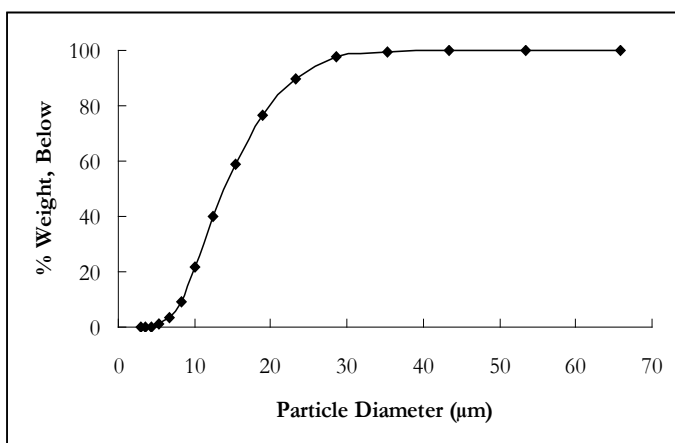
Le Tableau IV.5 ci-dessous donne la distribution de la taille des particules en pourcentage en poids pour les échantillons tamisés de la bentonite et de la kaolinite Le diamètre retenu pour la suite des travaux étant 45  $\mu\text{m}$ . La Figure IV.3, donne les courbes de distribution de la taille des particules des deux argiles, qui montre une distribution uniforme sur toute la gamme du diamètre [157].

**Tableau IV.5. :** La distribution des dimensions particulières de la Bentonite et de la Kaolinite

Diamètre des particules ( $\mu\text{m}$ )	Bentonite	Kaolinite
	% en poids	% en poids
2.9	0	0
3.58	0	0
4.4	0.2	0
5.4	1.1	0.5
6.68	3.5	1.8
8.22	9.2	6
10.12	21.8	16.4
12.46	39.8	32.3
15.3	58.6	50.8
18.9	76.7	70.5
23.26	90	87
28.6	97.7	96.6
35.26	99.7	99.4
43.42	100	99.8
53.45	100	100
65.81	100	100

**a. Bentonite**

**b. Kaolinite**



**Figure IV.3. :** Courbes de distribution de la taille des particules de la Bentonite et de la Kaolinite

## Chapitre IV : Adsorption du phénol

---

### IV.7. Surface spécifique

Les données expérimentales obtenues, comme décrit dans le chapitre (III.7.4.5.) en utilisant la méthode du Bleu de méthylène pour la détermination de la surface spécifique, sont données dans le Tableau IV.6.

La plupart des matériaux organiques d'adsorbant, obéissent à l'isotherme d'adsorption d'équilibre de Langmuir :

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{1}{q_{max}} C_{eq} \quad (\text{IV.2})$$

Où

$q_{max}$  : Est la capacité de saturation de la monocouche de l'adsorbant en (mg/g).

Le Tableau IV.6, donne les variables déterminées expérimentalement à l'aide de l'équation ci-dessus. Les courbes de  $(C_{eq}/q_e)$  en fonction de  $(C_{eq})$  montrant l'isotherme d'adsorption du Bleu de méthylène sur la bentonite et la kaolinite et leurs formes organiquement modifiées sont données dans la Figure IV.4, la valeur du  $(q_{max})$  pour chaque système est déterminée en calculant l'inverse de la pente de la droite d'ajustement (1/la pente). La surface spécifique de chaque argile et leurs formes modifiées peut être déterminée à partir de l'équation suivante [162-163].

$$S = q_{max} \cdot N_A \cdot A_m \quad (\text{IV.3})$$

Où :

S : Surface spécifique ( $m^2/g$ )

$N_A$  : Le nombre d'Avogadro (molécule/mole)

$A_m$  : Surface moléculaire ( $m^2/molécule$ )

La surface moléculaire  $A_M$ , du Bleu de méthylène est de  $1.2 \text{ nm}^2$  [162].

La Figure IV.4 représente la courbe de l'équation de Langmuir pour les six adsorbants. Les formes linéaires confirment une adsorption monocouche du bleu de méthylène sur la surface de ces adsorbants. Les surfaces spécifiques de ces adsorbants déterminées avec la méthode du Bleu de méthylène ainsi que les valeurs déterminées par la méthode de BET sont données dans le Tableau IV.7.

## Chapitre IV : Adsorption du phénol

**Tableau IV.6. :** Les données de la surface spécifique de la Bentonite et la Kaolinite et de leurs espèces modifiées [157].

Adsorbants	$C_o$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	$q_e * 10^{+5}$ (mmol/g)	$C_e/q_e$ (mg.g/l.mmol)
<b>Bentonite</b>	5	0,413	0,0359	11,5062
	10	0,833	0,0717	11,6199
	15	1,356	0,1066	12,7131
	20	2,096	0,1399	14,9756
	25	2,767	0,1738	15,9220
	30	4,381	0,2002	21,8801
	50	11,259	0,3028	37,1817
<b>B-HDTMA</b>	5	0,812	0,0327	24,7943
	10	2,028	0,0623	32,5558
	15	3,897	0,0868	44,9044
	20	5,278	0,1151	45,8697
	25	8,900	0,1258	70,7250
	30	11,686	0,1431	81,6411
	50	26,640	0,1826	145,9059
<b>B-PTMA</b>	5	0,176	0,0377	4,6785
	10	0,481	0,0744	6,4695
	15	1,182	0,1080	10,9480
	20	1,904	0,1414	13,4645
	25	4,389	0,1611	27,2423
	30	6,296	0,1853	33,9829
	50	16,836	0,2592	64,9494
<b>Kaolinite</b>	5	0,471	0,0354	13,3011
	10	1,094	0,0696	15,7192
	15	1,979	0,1018	19,4464
	20	2,907	0,1336	21,7622
	25	3,531	0,1678	21,0404
	30	6,997	0,1798	38,9178
	50	16,797	0,2595	64,7237
<b>K-HDTMA</b>	5	0,381	0,0361	10,5585
	10	0,744	0,0723	10,2901
	15	1,441	0,1060	13,5970
	20	2,088	0,1400	14,9159
	25	4,685	0,1588	29,5031
	30	8,034	0,1717	46,7982
	50	21,701	0,2212	98,1138
<b>K-PTMA</b>	5	0,230	0,0373	6,1747
	10	0,812	0,0718	11,3020
	15	1,622	0,1046	15,5105
	20	2,683	0,1353	19,8239
	25	5,367	0,1534	34,9778
	30	7,993	0,1720	46,4658
	50	18,378	0,2472	74,3593

## Chapitre IV : Adsorption du phénol

---

**Tableau IV.7.** : Les résultats de la surface spécifique de la Bentonite et de la Kaolinite et de leurs formes modifiées [157].

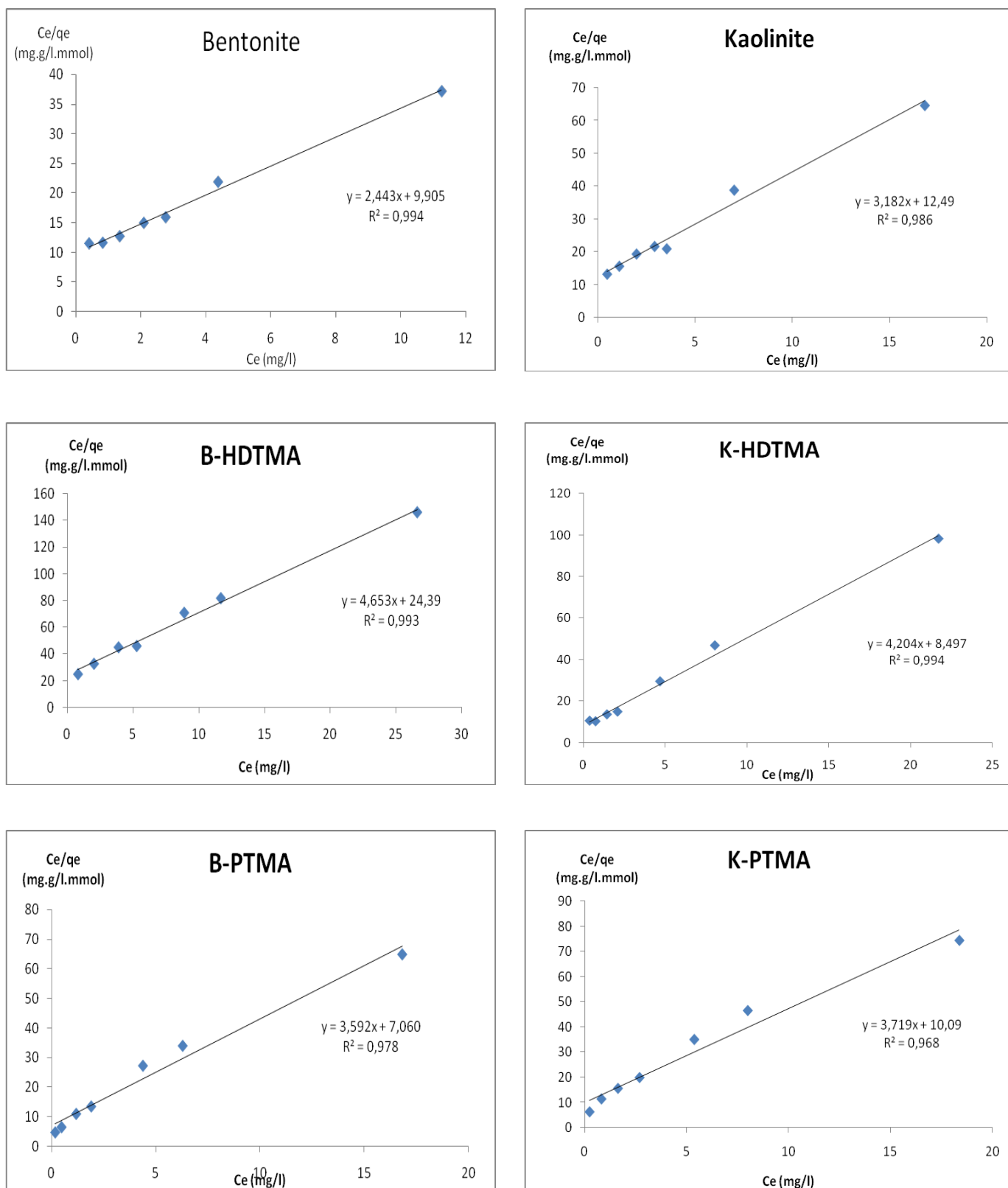
Adsorbants	Bleu de méthylène (m <sup>2</sup> /g)	BET
Bentonite	296	97
B-HDTMA	155	30
B-PTMA	201	91
Kaolinite	227	22
K-HDTMA	172	14
K-PTMA	194	21

La méthode du Bleu de méthylène est très adaptée pour des études comparatives et non pas pour la détermination des valeurs absolues. Les valeurs absolues sont mieux obtenues par la méthode de BET [162]. Ceci explique pourquoi les valeurs de la surface spécifique obtenues par la méthode de BET ne se concordent pas avec celles obtenues par la méthode du Bleu de méthylène. Cependant, les deux méthodes donnent le même ordre pour ces adsorbants à savoir :

**Kaolinite > K-PTMA > K-HDTMA**

**Bentonite > B-PTMA > B-HDTMA**

## Chapitre IV : Adsorption du phénol



**Figure IV.4 :** Courbes de la surface spécifique de la Bentonite et de la Kaolinite et de leurs formes modifiées

## Chapitre IV : Adsorption du phénol

### IV.8. Capacité d'échange cationique (CEC)

La Capacité d'Echange Cationique a été déterminée comme décrit dans le chapitre (III.7.4.6.). Elle a été calculée à partir de la différence entre la concentration initiale de  $[\text{Cu}(\text{EDA})^{+2}]_2$  et celle restante en solution après équilibre. Les résultats de la Capacité d'Echange Cationique sont donnés dans le Tableau IV.8, qui montre l'ordre de la CEC de ces adsorbants ainsi que le taux (%) de CEC échangée

C'est le même ordre que celui de la surface spécifique. Les deux propriétés pourraient être directement rapportées entre elles, c'est-à-dire : elles sont interdépendantes.

**Tableau IV.8. :** La capacité de l'échange cationique de la Bentonite et de la Kaolinite et de leurs formes modifiées [157].

Adsorbants	CEC (meq/100g)	% CEC échangée (meq/100g)
Bentonite	77	
B-HDTMA	30	61
B-PTMA	51	34
Kaolinite	60	
K-HDTMA	24	60
K-PTMA	33	45

**Bentonite > B-PTMA > B-HDTMA**

**Kaolinite > K-PTMA > K-HDTMA**

### IV.9. Adsorption du phénol dans le milieu aqueux

#### IV.9.1. Temps d'équilibre

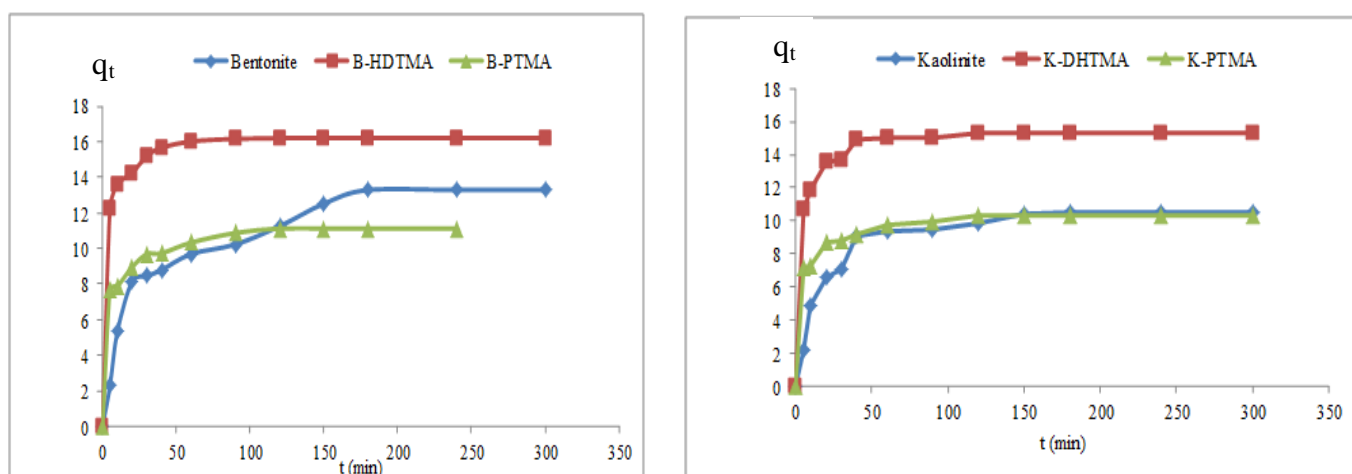
Pour déterminer le temps nécessaire pour que la bentonite et la kaolinite et leurs espèces modifiées puissent parvenir à la saturation par l'élimination du phénol de la solution aqueuse, une concentration initiale de (60 ppm) du phénol dans l'eau a été choisie comme valeur moyenne entre les limites de (10-100 ppm) représentant le niveau de pollution du phénol dans les eaux naturelles de surface.

L'expérience a été effectuée comme décrit dans le chapitre (III.5.3.). Les données expérimentales sont données dans le Tableau IV.9, pour la bentonite et la kaolinite et leurs espèces modifiées. La Figure IV.5, montre la quantité adsorbée en fonction du temps de contact pour les

## Chapitre IV : Adsorption du phénol

différents types d'adsorbants : bentonite, B-HDTMA et B-PTMA. Le temps le plus court pour atteindre la saturation pour tous les systèmes se déduit de ces courbes et les résultats sont donnés dans le Tableau IV.9, qui montre que le temps d'équilibre se situe dans l'intervalle de 120-180 minutes.

Une durée d'agitation de 120 minutes a été commodément adoptée dans toutes les expériences ultérieures et pour tous les systèmes.



**Figure IV.5 :** Le temps d'équilibration de la bentonite et de la kaolinite et de leurs formes modifiées

**Tableau IV.9 :** Le temps de l'équilibre de l'extraction du phénol par la bentonite et la kaolinite et leurs formes modifiées

Adsorbants	Temps (mn)
Bentonite	180
B-HDTMA	120
B-PTMA	120
Kaolinite	180
K-HDTMA	120
K-PTMA	120



## Chapitre IV : Adsorption du phénol

---

### IV.9.2. Effet du pH

Pour déterminer le pH optimal de la solution aqueuse à retenir, l'expérience a été effectuée comme décrit dans le chapitre (III.5.4.). Une quantité présélectionnée de 10 g d'adsorbant pour une solution aqueuse d'un litre a été choisie pour la bentonite et la kaolinite et une quantité de 5 g d'adsorbant pour une solution aqueuse d'un litre a été choisie pour les formes modifiées.

Pour la bentonite et la kaolinite, le rendement (% R) à 25°C est déterminé en fonction de la concentration initiale du phénol dans la solution de (10 à 100 ppm) pour les trois valeurs du pH utilisées à savoir : (2, 6.5 et 10). Ce choix du pH a été fait en raison de la surface chargée négativement des minerais purs d'argiles et du cation organique chargé positivement qui est adsorbé sur la surface dans le cas des minerais d'argiles modifiées. La valeur du pH a été mesurée avant et après l'atteinte d'équilibre.

Les Figures IV.6 et IV.7, montrent les courbes du rendement (% R) en fonction de la concentration initiale du phénol ( $C_i$ ), aux valeurs du pH expérimentalement adoptées pour les deux types de systèmes, à savoir :

**1- Bentonite, B-HDTMA et B-PTMA**

**2- Kaolinite, K-HDTMA et K-PTMA**

Pour la kaolinite, la valeur du rendement (% R) à pH=6.5 est supérieure à celle correspondant à pH=2 pour toute valeur de ( $C_i$ ). Ceci peut être dû à la compétition du cation d'hydrogène avec le phénol protoné à pH= 2 pour l'adsorption sur la surface chargée négativement de l'adsorbant. D'où la valeur inférieure du rendement (% R) à pH=2 par rapport à sa valeur à pH=6.5 qui pourrait être attribuée à cette compétition.

À pH=10, il est intéressant d'observer la plus grande capacité d'adsorption en raison de la plus grande attraction du phénoxyde ( $C_6H_5O$ ) avec son très grand moment dipolaire de la surface absorbante.

Dans les deux cas de la kaolinite modifiée, la variation du pH avec le rendement (% R) est dans l'ordre suivant : pH=2 < à pH=6.5 < à pH=10 pour n'importe quelle valeur de ( $C_i$ ).

Le rendement (% R) à pH=10 est le plus grand par rapport à sa valeur à pH=6.5, elle pourrait probablement être justifiée par la plus grande attraction électrostatique entre le modificateur organique chargé positivement et le phénoxyde ( $C_6H_5O$ ) chargé négativement. La concentration des espèces du phénoxyde à pH=10 est plus grande qu'à pH=6.5, étant donné que le

## Chapitre IV : Adsorption du phénol

phénol est faiblement acide ( $pK_a=9.92$ ) et il est sensiblement ionisé à pH inférieur à 8,5. Un comportement similaire a été rapporté par Karadag et autres [164] et Denizli et autres [165].

Il a été décidé d'effectuer des expériences d'isotherme d'adsorption à pH= 6.5 afin d'éviter à la fois la protonation du phénol à pH= 2 et sa dissociation à pH= 10. En outre, ce pH est compris dans la plage des valeurs de l'eau naturelle algérienne couramment rencontrée dans les applications environnementales.

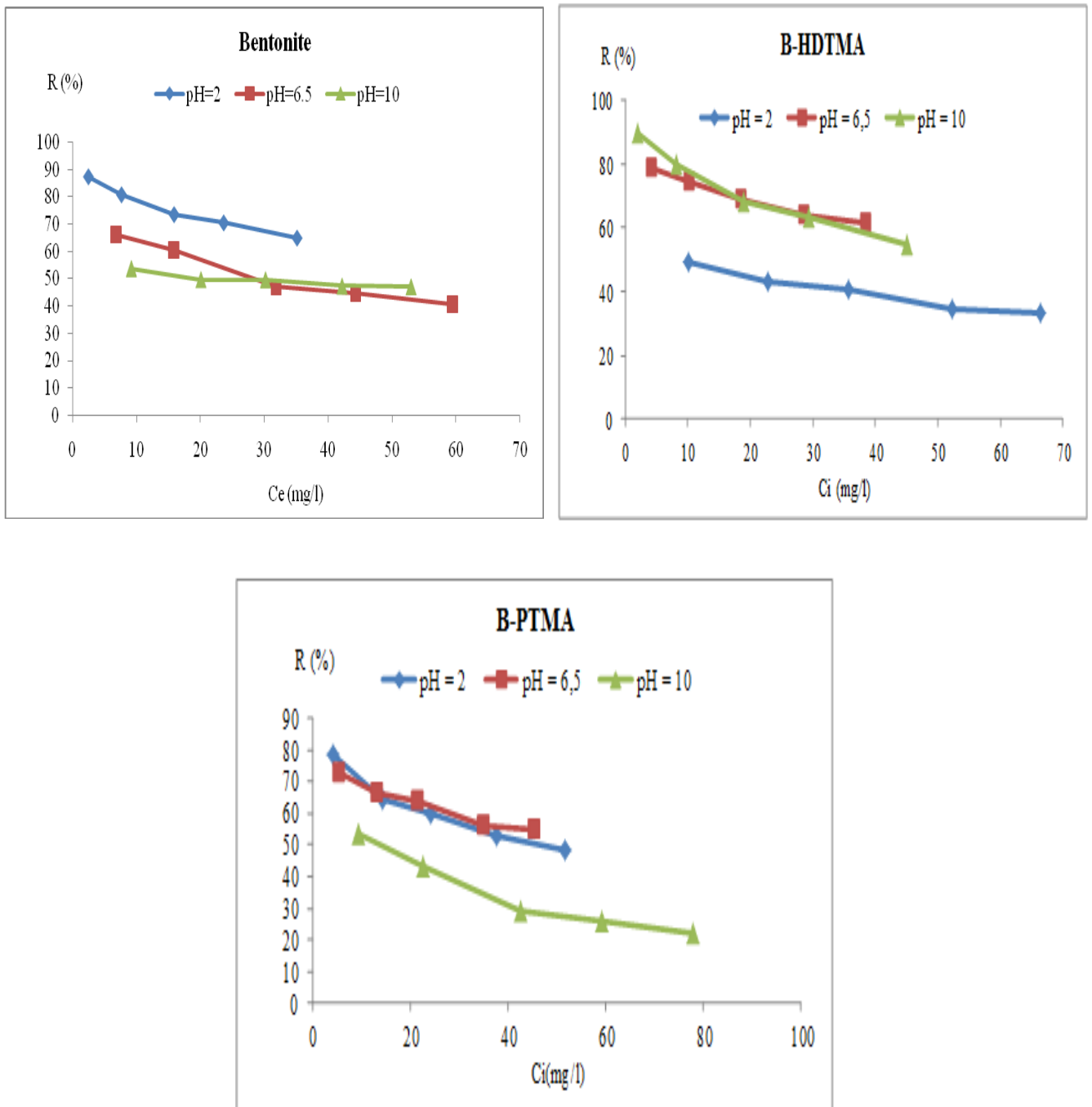


Figure IV.6. : Effet du pH pour l'extraction du phénol par la Bentonite et ses formes modifiées

## Chapitre IV : Adsorption du phénol

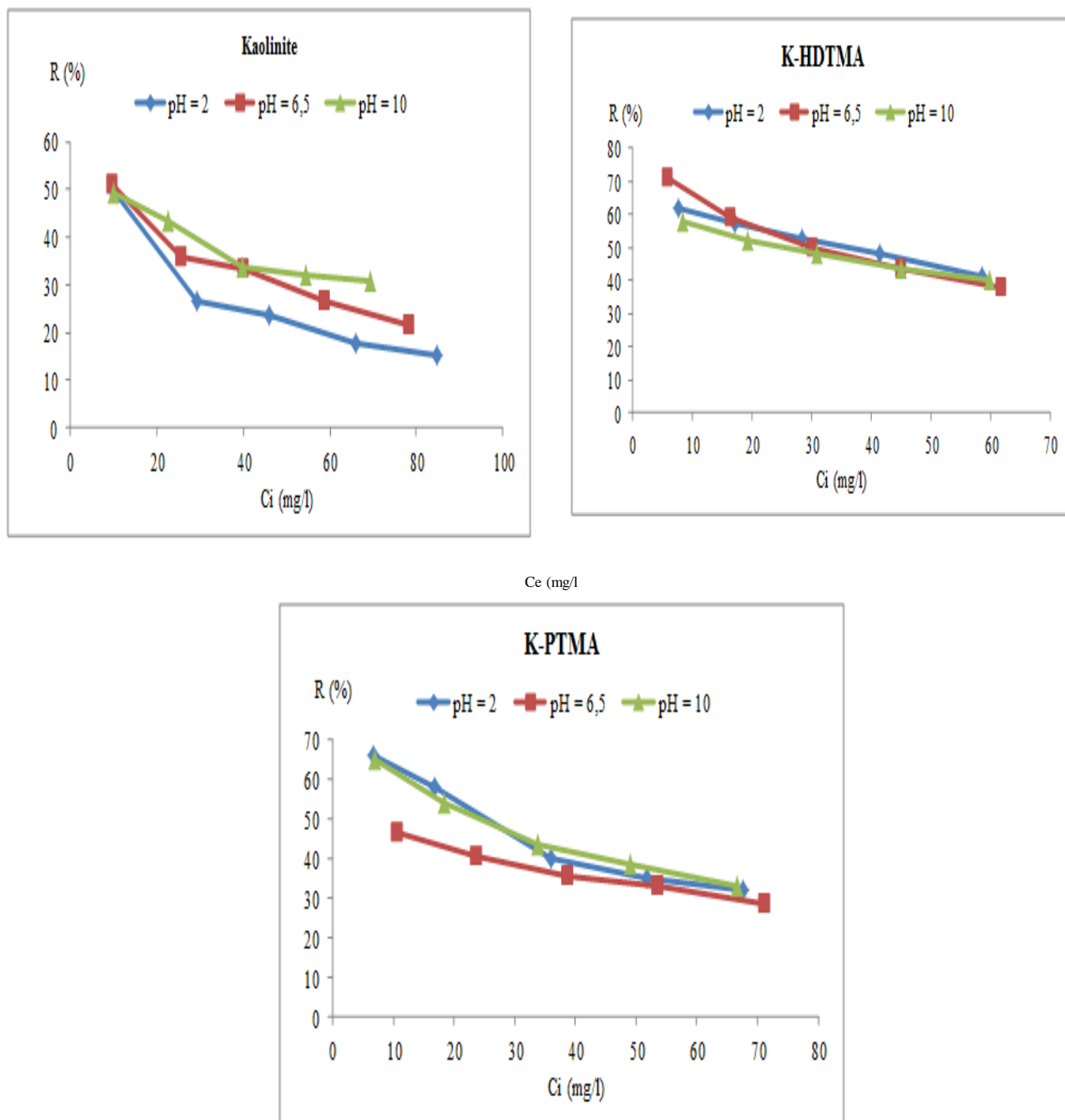


Figure IV.7. : Effet du pH pour l'extraction du phénol par la Kaolinite et ses formes modifiées

## Chapitre IV : Adsorption du phénol

### IV.9.3. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du phénol sur chacun des six adsorbants ont été étudiées comme décrit dans le chapitre (III.5.5.). Les données expérimentales à deux températures (25°C et 45°C) pour la bentonite et la kaolinite et leurs espèces modifiées sont données dans les Tableaux IV.10 à IV.12.

Plusieurs modèles ont été publiés pour décrire les données expérimentales des isothermes d'adsorption comme décrit dans le chapitre (I.4.4.), pour Langmuir dans le chapitre (I.4.4.2.), pour Freundlich dans le chapitre (I.4.4.3) pour Dubinin-Radushkivich dans le chapitre (I.4.4.4.), sont les plus souvent utilisés.

#### IV.9.3.1. Isothermes de Langmuir

Dans le modèle de Langmuir, l'équation générale (IV.4) utilisée est :

$$q_e = \frac{X}{m} = \frac{q_{\max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (\text{IV.4})$$

La forme linéaire de l'équation (IV.4) devient :

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{1}{q_{\max}} C_{eq} \quad (\text{IV.5})$$

Selon Vasanth et Kumara[166] l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par le facteur de séparation qui est calculé à partir du rapport suivant :

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (\text{IV.6})$$

Où :

$C_0$  : Est la concentration initiale la plus élevée ( $\text{g/ml}^{-1}$ ).

La valeur du ( $R_L$ ) est un témoin qui nous renseigne sur le type d'isotherme d'adsorption :

- 1. Pour avoir une adsorption irréversible ( $R_L = 0$ ),**
- 2. Pour avoir une adsorption favorable ( $0 < R_L < 1$ ),**
- 3. Pour avoir une adsorption défavorable ( $R_L > 1$ )**
- 4. Pour avoir une adsorption linéaire ( $R_L = 1$ ).**

## Chapitre IV : Adsorption du phénol

**Tableau IV.10.** : Les paramètres d'isothermes de Langmuir pour l'extraction du phénol par les argiles minérales à différentes températures

Adsorbants	Température °C	Paramètres d'isothermes de Langmuir			
		Q <sub>max</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub>	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>
Bentonite	25	27,027	0,045	0,181	0,966
	45	41,667	0,082	0,108	0,981
B-HDTMA	25	47,619	0,044	0,184	0,986
	45	28,571	0,201	0,047	0,986
B-PTMA	25	43,478	0,035	0,221	0,978
	45	31,250	0,054	0,157	0,984
Kaolinite	25	13,514	0,056	0,151	0,984
	45	45,455	0,032	0,238	0,980
K-HDTMA	25	23,810	0,064	0,135	0,995
	45	25,641	0,152	0,062	0,986
K-PTMA	25	23,256	0,023	0,301	0,993
	45	52,632	0,030	0,252	0,977

A la lecture de ces résultats on constate que les adsorbants utilisés pour l'étude du phénol à savoir : (Bentonite, Kaolinite, B-HDTMA, B-PTMA, K-HDTMA et K-PTMA), présentent les constantes de Langmuir (R<sub>L</sub>) ayant des valeurs inférieures à un, donc comprises entre (0 < R < 1), ce qui confirme l'existence d'une adsorption favorable. Ainsi cette étude obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

### IV.9.3.2. Isothermes de Freundlich

Dans le modèle de Freundlich les deux équations (IV.7) et (IV.8) utilisées sont :

$$q_e = K_F C_{eq}^{1/n} \text{ (IV.7)}$$

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_{eq} \text{ (IV.8)}$$

Où :

q<sub>e</sub> : Est la masse du soluté adsorbée, par la masse de l'adsorbant solide (mg/g). Elle est liée à la fraction de la surface solide couverte par les molécules adsorbées,

X : Est la quantité du soluté adsorbée (mg),

m : Est la masse de l'adsorbant (g),

C<sub>eq</sub> : Est la concentration à équilibre de l'adsorbant restant dans la solution (mg/l),

q<sub>max</sub> : Est la capacité de saturation (mg/g),

K<sub>F</sub> : Est la constante de Freundlich,

n : Est une constante,

## Chapitre IV : Adsorption du phénol

La valeur de ( $q_e$ ) par contre, peut être calculée à partir des données expérimentales en utilisant l'équation (IV.9) suivante :

$$q_e = \frac{X}{m} = \frac{(C_i - C_{eq}) \cdot V}{m} \quad \text{(IV.9)}$$

Où

$q_e$  : Est la quantité de l'adsorbat en mg/g d'adsorbant,

$X$  : Est la quantité du phénol adsorbée (mg),

$m$  : Est la masse de l'adsorbant (g),

$C_i$  : Est la concentration initiale de la solution aqueuse du phénol (mg/l) ;

$C_{eq}$  : Est la concentration à l'équilibre (mg/l) du phénol dans la phase aqueuse

$V$  : Est le volume de la solution (l).

La valeur du ( $n$ ) est un témoin qui nous renseigne sur le type d'isotherme d'adsorption :

- Si  $n = 0$  Le processus est réversible
- Si  $n < 1$  Indiquent que l'adsorption est défavorable
- Si  $n > 1$  Indiquer que l'adsorption est favorable

**Tableau IV.11. :** Les paramètres d'isothermes de Freundlich pour l'extraction du phénol par les argiles minérales à différentes températures

Adsorbants	Température °C	Paramètres d'isothermes de Freundlich		
		$K_F$	$N$	$R^2$
<b>Bentonite</b>	25	2,742	2,037	0,969
	45	5,458	2,016	0,996
<b>B-HDTMA</b>	25	3,412	1,647	0,995
	45	8,954	3,584	0,994
<b>B-PTMA</b>	25	2,636	1,621	0,989
	45	3,304	1,984	0,987
<b>Kaolinite</b>	25	2,099	2,558	0,953
	45	2,438	1,570	0,975
<b>K-HDTMA</b>	25	3,459	2,364	0,992
	45	6,855	3,175	0,974
<b>K-PTMA</b>	25	1,167	1,664	0,991
	45	2,443	1,490	0,987

A la lecture de ces résultats on constate que les adsorbants utilisés pour l'étude du phénol à savoir : (Bentonite, Kaolinite, B-HDTMA, B-PTMA, K-HDTMA et K-PTMA), présentent les constantes de Freundlich ( $n$ ) ayant des valeurs supérieures à un ( $n > 1$ ) donc positives, ceci confirme l'existence d'une adsorption favorable. Ainsi cette étude obéit à l'isotherme d'adsorption de Freundlich.

## Chapitre IV : Adsorption du phénol

### IV.9.3.3. Isothermes de Dubinin-Radushkevich (DR)

Le modèle d'isotherme de Dubinin-Radushkevich (DR) est utilisé à de basses gammes de concentration et peut être employé pour décrire l'adsorption sur les surfaces homogènes et hétérogènes.

L'équation de DR a l'expression générale (IV.10) suivante :

$$q = q_{\max} \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (\text{IV.10})$$

Où la forme linéaire (IV.11) est :

$$\ln q = \ln q_{\max} - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{IV.11})$$

Où

$\beta$  : Est le coefficient d'activité lié à l'énergie moyenne d'adsorption ( $\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$ ), et  $\varepsilon$  : est le potentiel de Polanyi, qui est égal à :

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (\text{IV.12})$$

Où

R : Est la constante des gaz parfaits ( $8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),

T : Est la température absolue en Kelvin ( $\text{K}^\circ$ ).

$q_{\max}$  : Quantité d'adsorption de saturation qui représente le volume micro spécifique total des pores de l'adsorbant.

$\beta$  : La valeur liée à l'énergie libre d'adsorption,

E ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) : Est défini comme la variation d'énergie libre nécessaire pour transférer 1 mole d'ions de la solution sur la surface solide. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$E = 1/\sqrt{2\beta} \quad (\text{IV.13})$$

Où

E : C'est l'énergie utile pour estimer le mécanisme de la réaction d'adsorption.

La valeur du (E) est un témoin qui nous renseigne sur le type d'isotherme d'adsorption :

- Si E : est dans l'intervalle de 8 à 16 kJ/mol, l'adsorption est régie par un échange ionique chimique (sorption chimique).
- Si E < 8 kJ/mol, les forces physiques sont susceptibles d'affecter l'adsorption (physisorption).
- Si E > 16 kJ/mol, dans ce cas, l'adsorption peut être dominée par diffusion de particules [56].

## Chapitre IV : Adsorption du phénol

**Tableau IV.12.** : Les paramètres d'isothermes de Dubinin-Radushkevich pour l'extraction du phénol par les argiles minérales à différentes températures

Adsorbants	Température °C	Paramètres d'isothermes de Dubinin-Radushkevich		
		$Q_{\max}$ (mg/g)	E (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$R^2$
Bentonite	25	17,030	0,245	0,889
	45	24,978	0,571	0,834
B-HDTMA	25	24,484	0,343	0,864
	45	21,585	1,229	0,820
B-PTMA	25	21,999	0,274	0,865
	45	19,453	0,330	0,844
Kaolinite	25	10,014	0,202	0,836
	45	22,646	0,260	0,920
K-HDTMA	25	16,395	0,298	0,872
	45	19,925	0,650	0,881
K-PTMA	25	12,466	0,155	0,890
	45	23,359	0,291	0,857

A la lecture de ces résultats on constate que les adsorbants utilisés pour l'étude du phénol à savoir : (Bentonite, Kaolinite, B-HDTMA, B-PTMA, K-HDTMA et K-PTMA), présentent des énergies libres (E) ayant des valeurs inférieures à 8 kJ/mol ( $E < 8$  kJ/mol) donc négatives, ceci confirme que les forces physiques sont susceptibles d'affecter l'adsorption, on est donc dans le cas de la physisorption. Ainsi cette étude n'obéit pas à l'isotherme d'adsorption de Dubinin-Radushkevich.

Les Figures IV.8 à IV.13 montrent les courbes représentatives d'isothermes de la Bentonite-phénol et de la Kaolinite-phénol ainsi que leurs formes modifiées à deux températures 25°C et 45°C. Elles visualisent les nuages des points expérimentaux conjointement à leurs ajustements par des droites linéaires correspondant aux équations linéaires de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich pour la Bentonite et la Kaolinite et leurs formes modifiées.

Des courbes similaires ont été faites pour chacun des six systèmes et dans chaque cas un meilleur ajustement des courbes linéaires a été obtenu où des nuages des points expérimentaux de l'adsorption du phénol ont donné des droites linéaires avec un coefficient de corrélation  $R^2$  qui justifie leurs adéquations avec le modèle de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich. A partir des pentes et des ordonnées à l'origine de chaque courbe linéaire, on obtient les valeurs de ( $K_L$ ), ( $q_{\max}$ ) et ( $R_L$ ) pour le modèle de Langmuir, ( $K_F$ ) et ( $n$ ) pour le modèle de Freundlich et ( $Q_{\max}$ ) et (E) pour le modèle de Dubinin-Radushkevich.

Les valeurs obtenues pour tous les systèmes sont données dans le Tableau IV.13. Les valeurs du coefficient de corrélation, ( $R^2$ ), données dans ce Tableau, montrent que le modèle



## Chapitre IV : Adsorption du phénol

---

d'isotherme de Langmuir représente le meilleur ajustement pour les trois des six systèmes ; la Kaolinite, K-HDTMA et K-PTMA ; tandis que le modèle d'isotherme de Freundlich est le meilleur ajustement pour : la Bentonite, B-HDTMA et B-PTMA.

Les valeurs de la capacité de saturation,  $q_{\max}$ , calculé en utilisant le mode de Langmuir pour les six systèmes sont comme suit :

- Pour les adsorbants : Bentonite et Kaolinite ; l'ordre du  $q_{\max}$  est :

**Kaolinite > Bentonite**

- Sous leurs formes modifiées avec HDTMA l'ordre est :

**B-HDTMA > K-HDTMA**

- Et sous leurs formes modifiées avec PTMA, l'ordre est :

**B-PTMA > K-PTMA**

En outre, en comparant les valeurs du  $q_{\max}$  des six adsorbants (Bentonite, B-HDTMA et B-PTMA et Kaolinite, K-HDTMA et K-PTMA), l'ordre est comme suit :

**Argile-HDTMA > Argile-PTMA > argile**

Ainsi, on peut conclure que B-HDTMA est le meilleur adsorbant pour l'extraction du phénol de l'eau.

Les argiles qui sont organiquement modifiées avec des chaînes courtes des cations organiques à ( $C < 10$ ) sont souvent désignés sous le nom de « complexes d'adsorbants » ; tandis que les argiles modifiées avec des modificateurs à longue chaîne s'appellent « complexes de séparation ». Le mécanisme dans les deux argiles non modifiées et de leurs complexes adsorbant est considéré comme étant du type à adsorption de surface ; par conséquent, la capacité d'adsorption est limitée en raison de la surface finie disponible.

D'autre part, le mécanisme pour les « complexes de séparation » est considéré comme une séparation organique ; où il n'y a aucune limitation. Ceci explique les valeurs plus élevées du  $q_{\max}$ , à  $T = 25^{\circ}\text{C}$  des argiles modifiées HDTMA par rapport, à la fois des argiles modifiées PTMA et des argiles non modifiées [76].

## Chapitre IV : Adsorption du phénol

Ainsi dans le cas de B-HDTMA, la quantité totale d'adsorption ( $Q_T$ ) peut être exprimée comme suit :

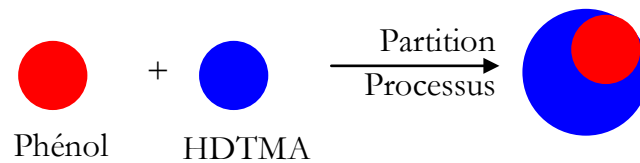
$$Q_T = Q_A + Q_P \quad (\text{IV.14})$$

Où :

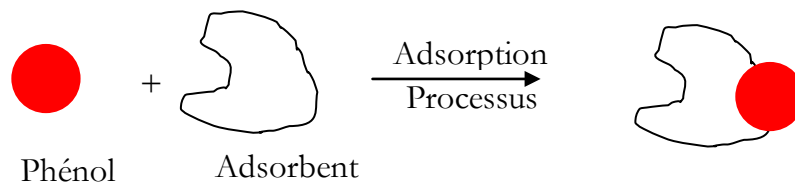
$Q_A$  : est la quantité d'adsorption apportée par l'adsorption de surface

$Q_P$  : est la quantité d'adsorption apportée par la séparation.

Le  $Q_P$  est donc la quantité d'adsorption apportée par le procédé de séparation, avec la matière organique de la B-HDTMA. Ainsi ( $Q_P$ ) peut être représentée comme suit :



Contrairement à la séparation, le processus de  $Q_A$ , est un phénomène de surface qui se produit à l'interface du solide-liquide. Les molécules du soluté ou de l'adsorbat migrent du liquide à l'interface (la monocouche d'adsorption) et déplacent les molécules adsorbées physiquement du dissolvant. La quantité de sorption apportée par le procédé d'adsorption à la surface minérale ( $Q_A$ ) peut être représentée comme suit :



La sorption du phénol sur B-HDTMA est due principalement à l'adsorption des faibles concentrations du phénol tandis que la séparation commence à dominer à des concentrations supérieures [167].

## Chapitre VI : Adsorption du phénol

**Tableau IV.13. :** Les paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption du phénol par les minerais d'argiles à des différentes températures

Adsorbants	Température °C	Paramètres d'isothermes de Langmuir				Paramètres d'isothermes de Freundlich			Paramètres d'isothermes de Dubinin-Radushkevich		
		Q <sub>max</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub>	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	N	R <sup>2</sup>	Q <sub>max</sub> (mg/g)	E (KJ.mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
<b>Bentonite</b>	25	23,256	0,085	0,105	0,998	4,140	2,551	0,980	1,537	0,806	0,834
	45	27,778	0,336	0,029	0,984	8,974	3,289	0,916	1,912	1,514	0,622
<b>B-HDTMA</b>	25	47,619	0,044	0,184	0,986	3,412	1,647	0,995	24,484	0,343	0,864
	45	34,483	0,071	0,124	0,997	4,150	1,996	0,976	22,354	0,391	0,883
<b>B-PTMA</b>	25	43,478	0,035	0,221	0,978	2,636	1,621	0,989	21,999	0,274	0,865
	45	31,250	0,054	0,157	0,984	3,304	1,984	0,987	19,453	0,330	0,844
<b>Kaolinite</b>	25	25,641	0,018	0,358	0,988	0,757	1,456	0,982	12,013	0,129	0,929
	45	28,571	0,085	0,105	0,992	4,305	2,237	0,965	20,227	0,392	0,879
<b>K-HDTMA</b>	25	35,714	0,026	0,279	0,992	1,706	1,577	0,987	18,029	0,195	0,897
	45	31,250	0,056	0,151	0,988	3,412	2,004	0,968	20,186	0,297	0,916
<b>K-PTMA</b>	25	33,333	0,011	0,484	0,997	1,633	1,340	0,996	12,134	0,126	0,887
	45	30,303	0,089	0,101	0,977	4,305	2,132	0,935	21,264	0,393	0,867

# Chapitre VI : Adsorption du phénol

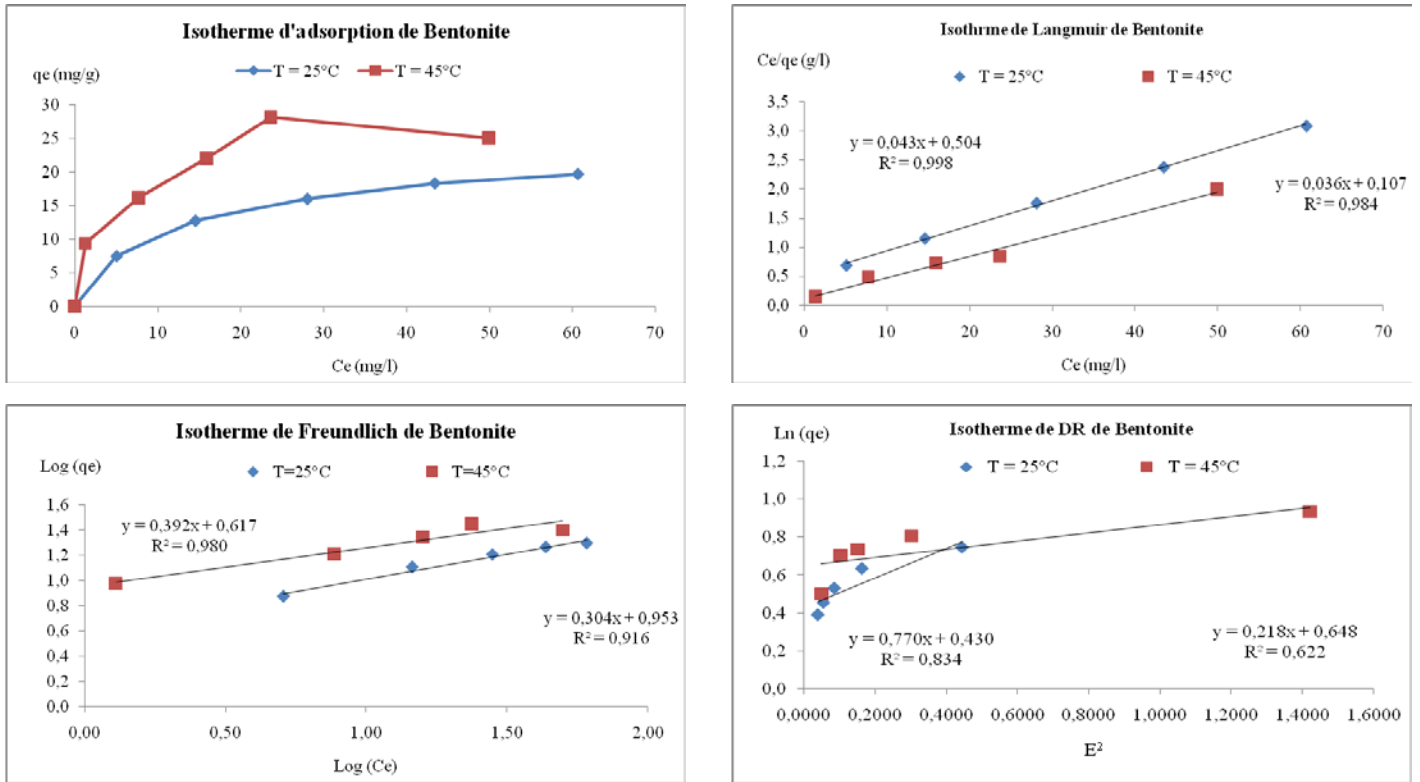


Figure IV.8. : Courbes isothermes linéarisées pour d'adsorption du phénol par la Bentonite

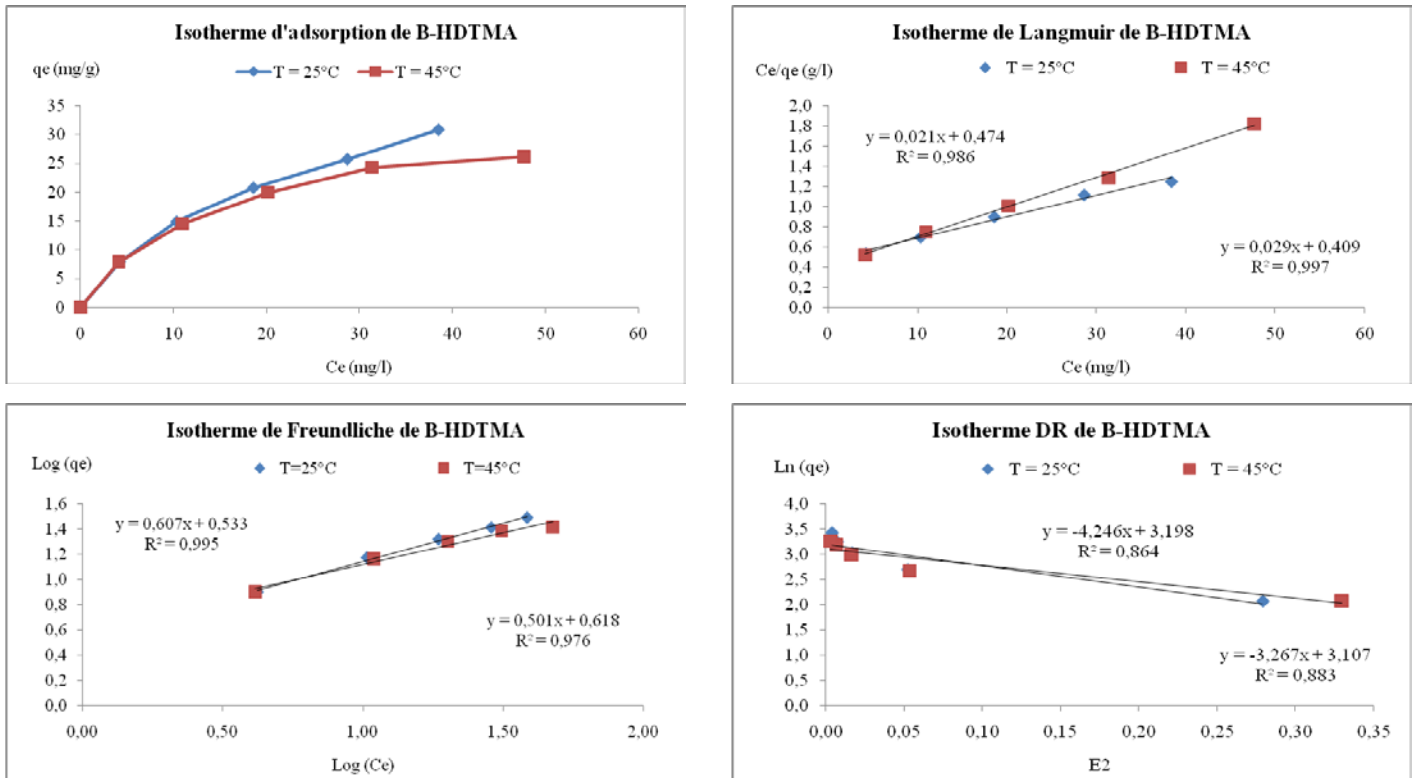


Figure IV.9. : Courbes isothermes linéarisées pour d'adsorption du phénol par la B-HDTMA

# Chapitre VI : Adsorption du phénol

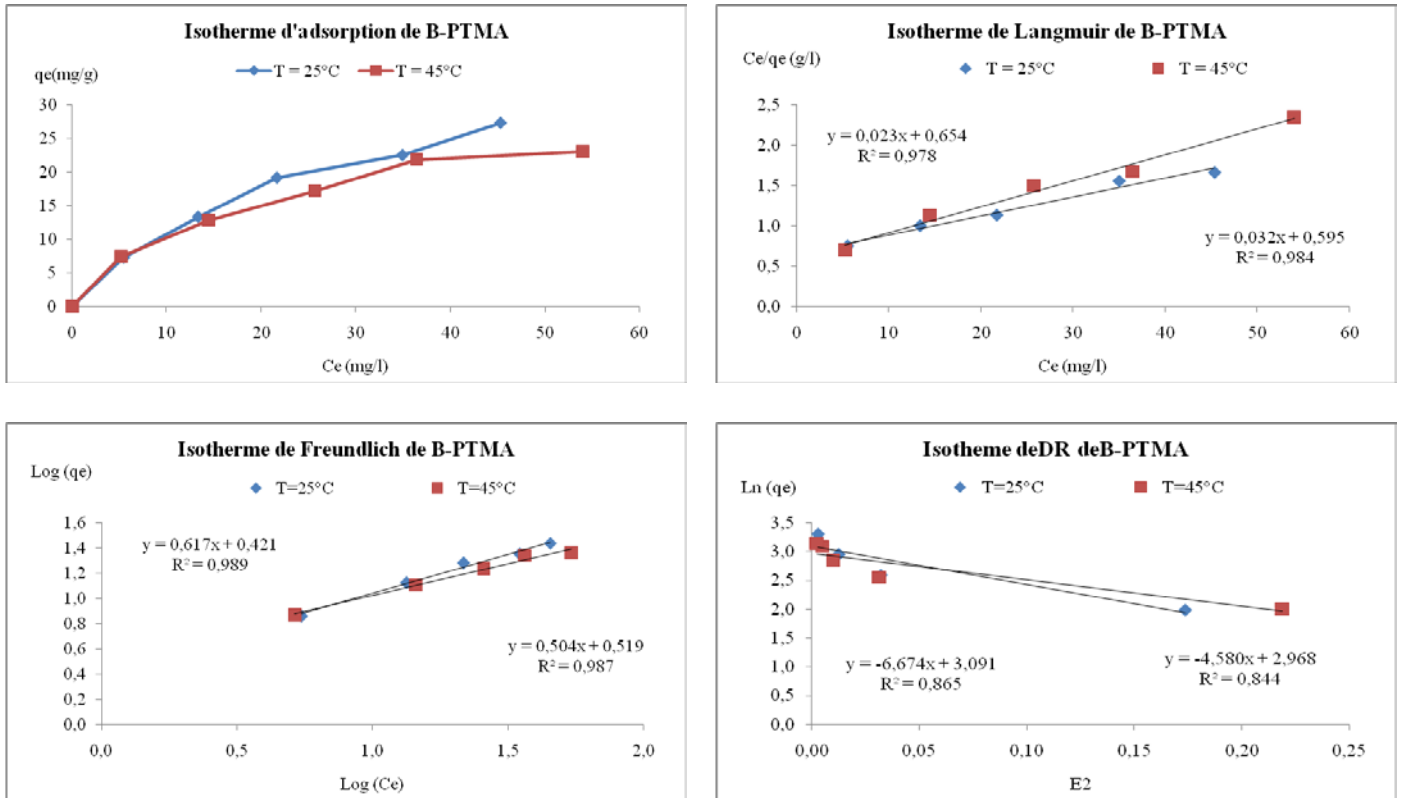


Figure IV.10. : Courbes isothermes linéarisées pour d'adsorption du phénol par la B-PTMA

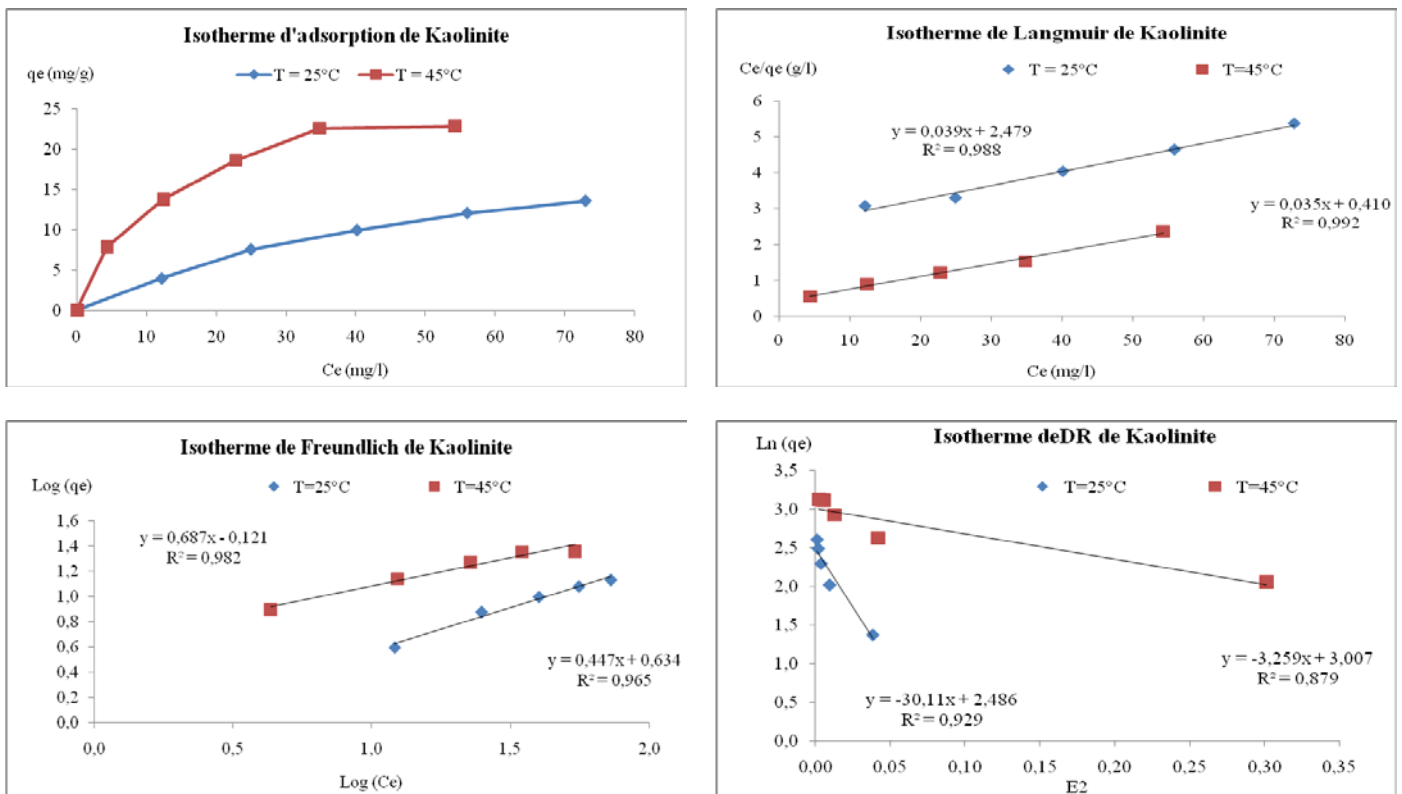


Figure IV.11. : Courbes isothermes linéarisées pour d'adsorption du phénol par la Kaolinite

# Chapitre VI : Adsorption du phénol

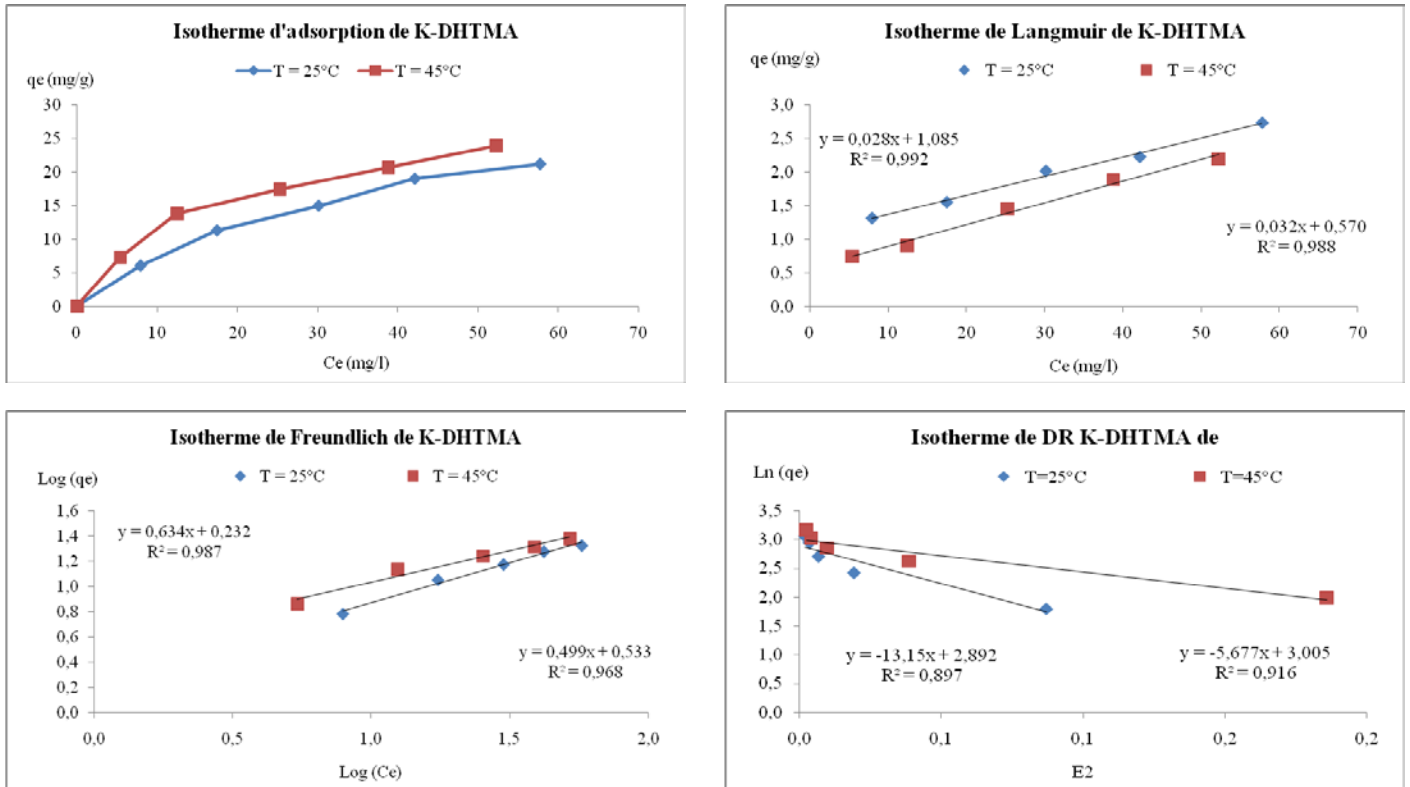


Figure IV.12. : Courbes isothermes linéarisées pour d'adsorption du phénol par la K-HDTMA

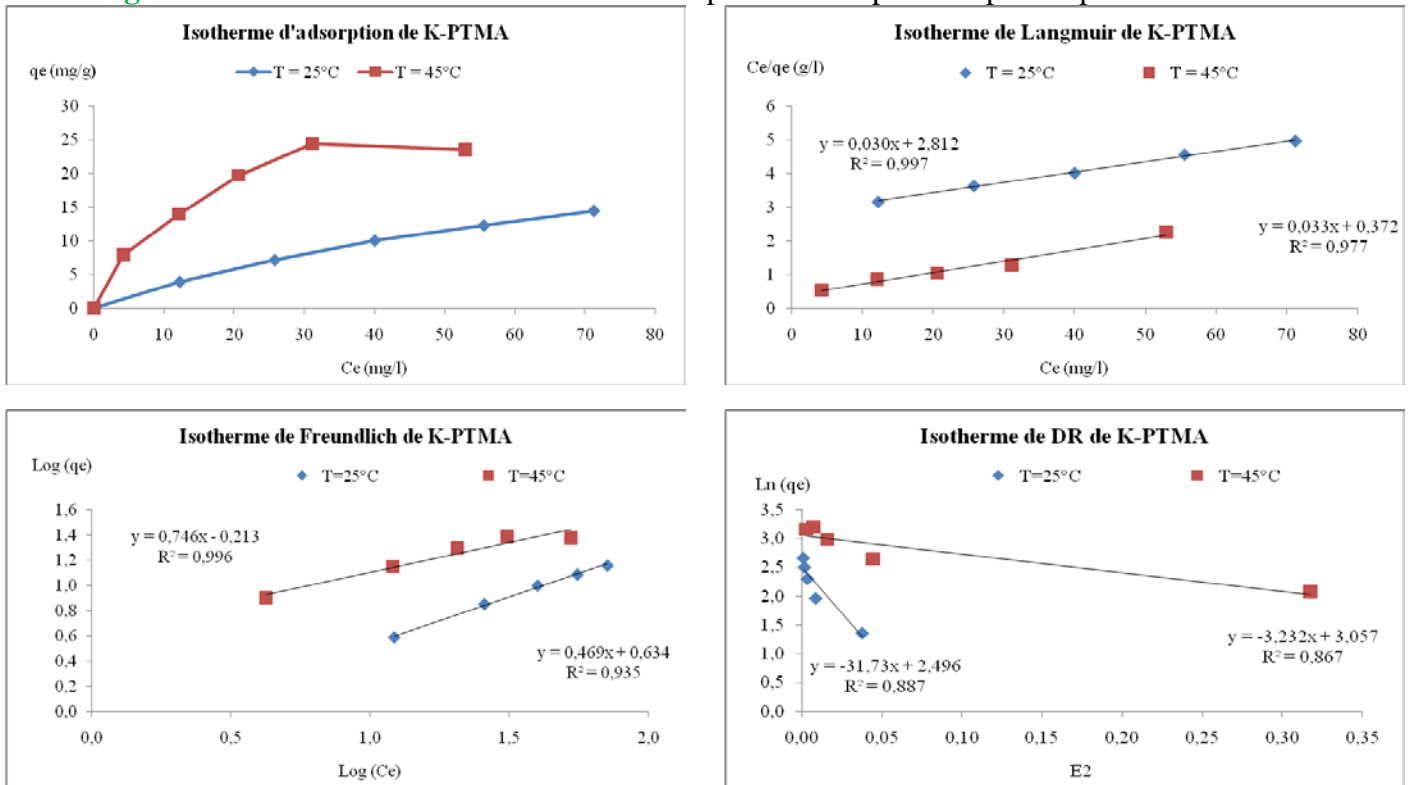


Figure IV.13. : Courbes isothermes linéarisées pour d'adsorption du phénol par la K-PTMA

## Chapitre VI : Adsorption du phénol

---

### IV.9.4. Cinétique de l'adsorption

Deux modèles cinétiques à savoir les réactions du premier ordre et les réactions du pseudo second ordre ont été utilisés pour tester les données expérimentales pour étudier la cinétique d'adsorption comme il a été décrit dans le chapitre (III.6.7.)

#### IV.9.4.1. Cinétique de réaction du premier ordre

La constante de vitesse d'adsorption proposée par Lagergreen (modèle cinétique du pseudo-premier ordre) [168] en utilisant la cinétique de réaction du premier ordre est déterminée par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \text{ (IV.15)}$$

Où :

$k_1$  : Constante de vitesse d'adsorption ( $\text{mn}^{-1}$ ) pour la cinétique d'adsorption du premier ordre,

$q_1$  : Quantité du phénol adsorbée en fonction du temps ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_e$  : Quantité du phénol adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

Si l'on suppose que ( $q = 0$  à  $t = 0$ ), on aura :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \text{ (IV.16)}$$

#### IV.9.4.2. Cinétique de réaction du pseudo second ordre

Les données d'adsorption ont été également évaluées en utilisant la cinétique de réaction du pseudo second ordre proposées par Ho et McKay [169] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \text{ (IV.17)}$$

Où :

$K_2$  : est la constante de réaction du pseudo second ordre ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ). Si l'équation différentielle (IV.17) est intégrée, avec les conditions aux limites suivantes :

( $t = 0 \rightarrow t$  et  $q_t = 0 \rightarrow q_e$ ), on obtient cette équation :

## Chapitre VI : Adsorption du phénol

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{IV.18})$$

Les constantes de vitesse ( $k_1$ ) et ( $k_2$ ) ainsi que ( $q_e$ ), ont été calculées à partir des pentes et de l'ordonnée à l'origine des courbes linéaires  $\ln (q_e - q_t)$  en fonction de ( $t$ ) pour la cinétique d'adsorption du premier ordre et ( $t/q_t$ ) en fonction de ( $t$ ) pour la cinétique d'adsorption du pseudo second ordre, représentées respectivement par les Figures IV.14 à IV.19. Les valeurs de ( $q_e$ . Calculer), ( $k_1$ ) et ( $k_2$ ) obtenues sont portées dans le Tableau IV.14.

**Tableau IV.14. :** Regroupe les constantes de vitesses et le  $q_e$  calculé pour l'adsorption du premier ordre et du pseudo second ordre du phénol par la Bentonite et la Kaolinite et leurs formes modifiées à 25 °C et pH=4.5.

Adsorbants	$q_e$ . expérimentale (mg/g)	Cinétique du premier ordre			Cinétique du pseudo second ordre		
		$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$q_e$ .calculer (mg/g)	$R^2$	$q_e$ .calculer (mg/g)	$K_2$ (g/mg.min)	$R^2$
<b>Bentonite</b>	13,292	0,012	8,240	0,874	14,286	0,003	0,991
<b>B-HDTMA</b>	16,208	0,060	5,191	0,883	16,393	0,034	0,999
<b>B-PTMA</b>	11,125	0,034	4,133	0,883	11,364	0,027	0,999
<b>Kaolinite</b>	10,521	0,013	6,606	0,938	11,111	0,005	0,991
<b>K-HDTMA</b>	15,292	0,036	3,908	0,829	15,625	0,030	0,999
<b>K-PTMA</b>	10,313	0,041	4,831	0,875	10,638	0,024	0,999

Etant donné que les coefficients de corrélation ( $R^2$ ), présentent des valeurs élevées auxquelles s'ajoute les valeurs de ( $q_e$ . calculée) qui sont très proches des valeurs de ( $q_e$ . expérimentale), On conclue que la cinétique d'adsorption du phénol par la : Bentonite, Kaolinite, B-HDTMA, B-PTMA, K-HDTMA et K-PTMA, obéit au modèle de la cinétique d'adsorption du pseudo second ordre.



## Chapitre VI : Adsorption du phénol

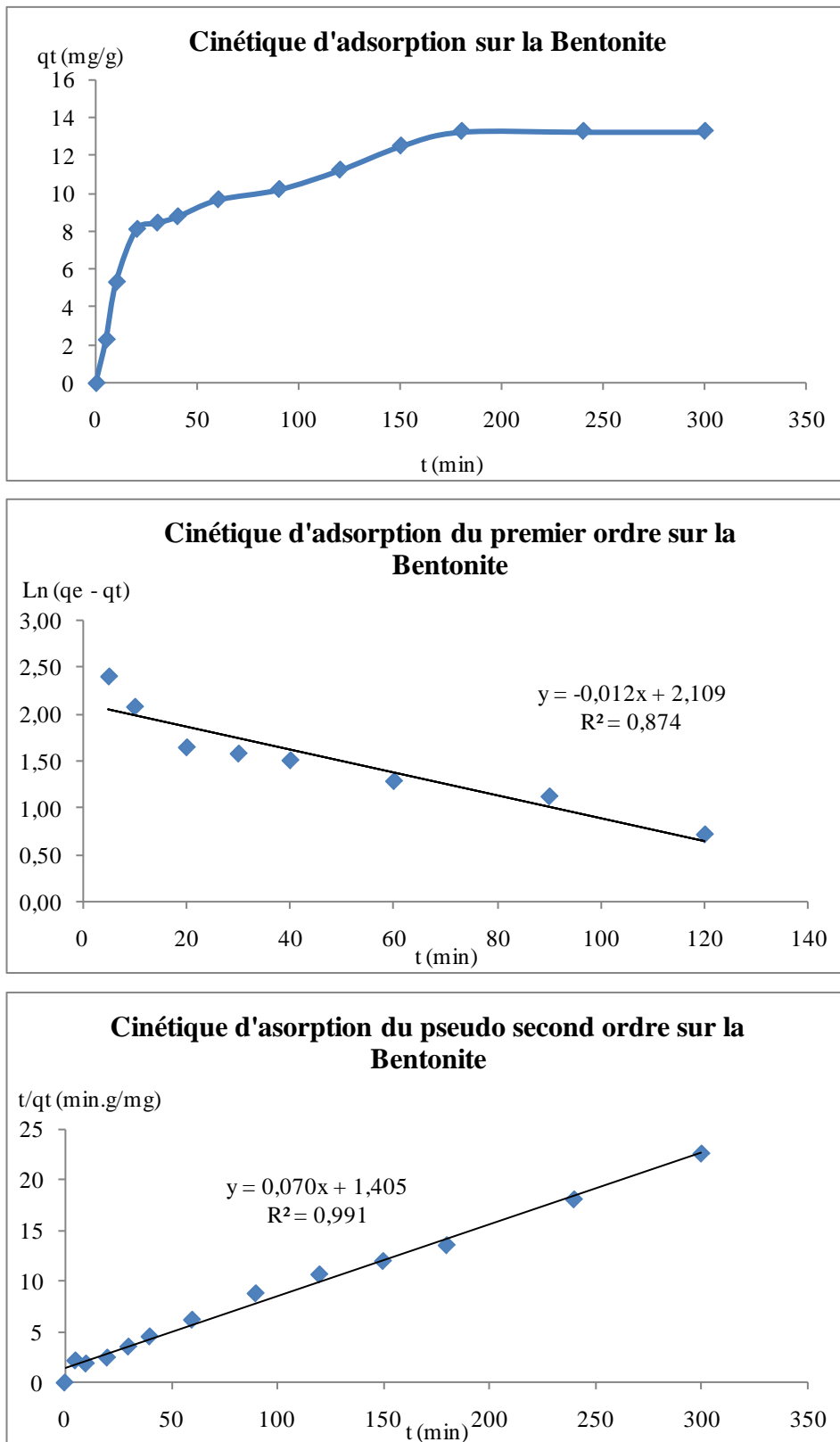


Figure IV.14 : Cinétique d'adsorption du phénol sur la Bentonite

## Chapitre VI : Adsorption du phénol

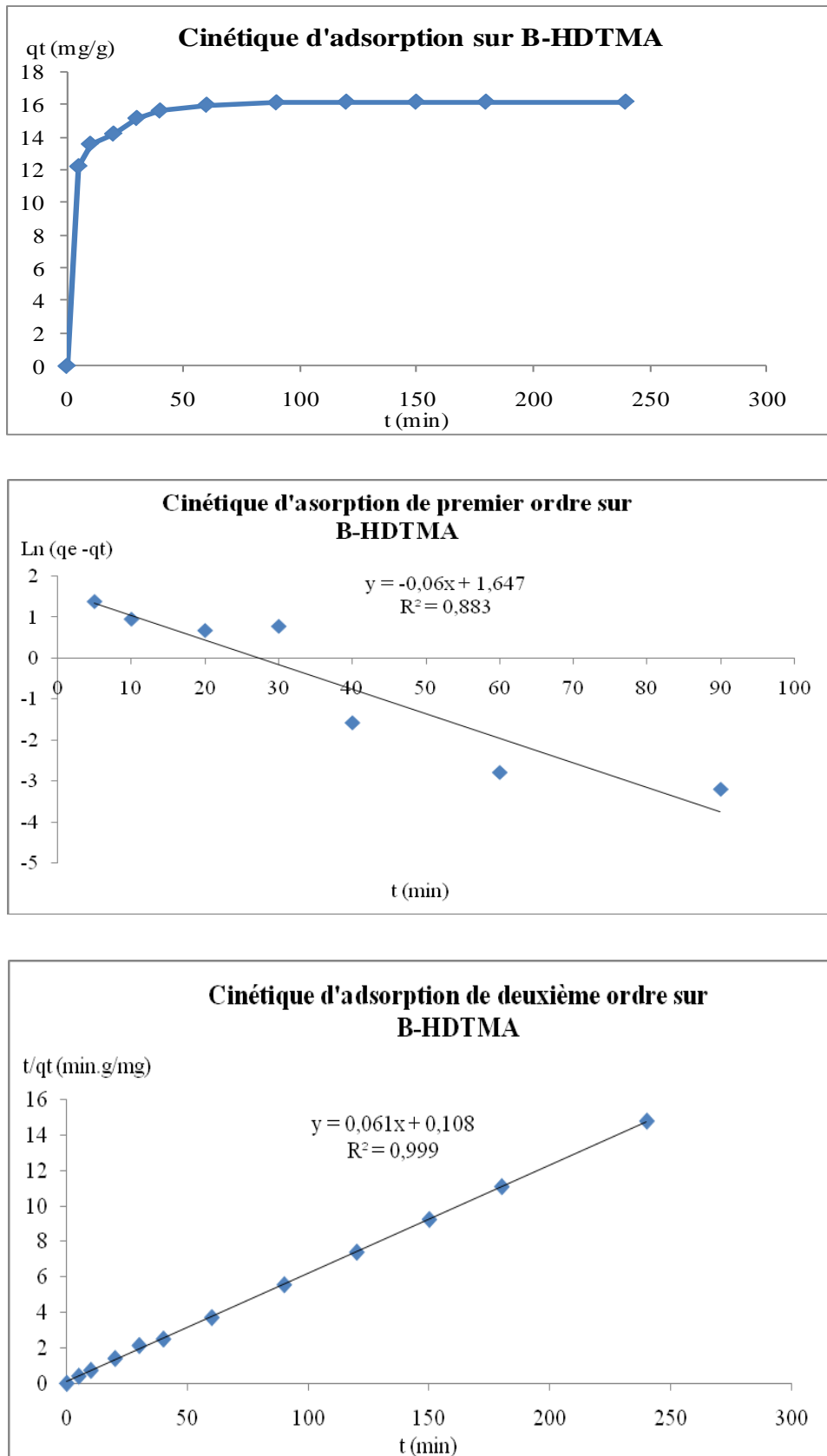


Figure IV.15 : Cinétique d'adsorption du phénol sur la B-HDTMA

## Chapitre VI : Adsorption du phénol

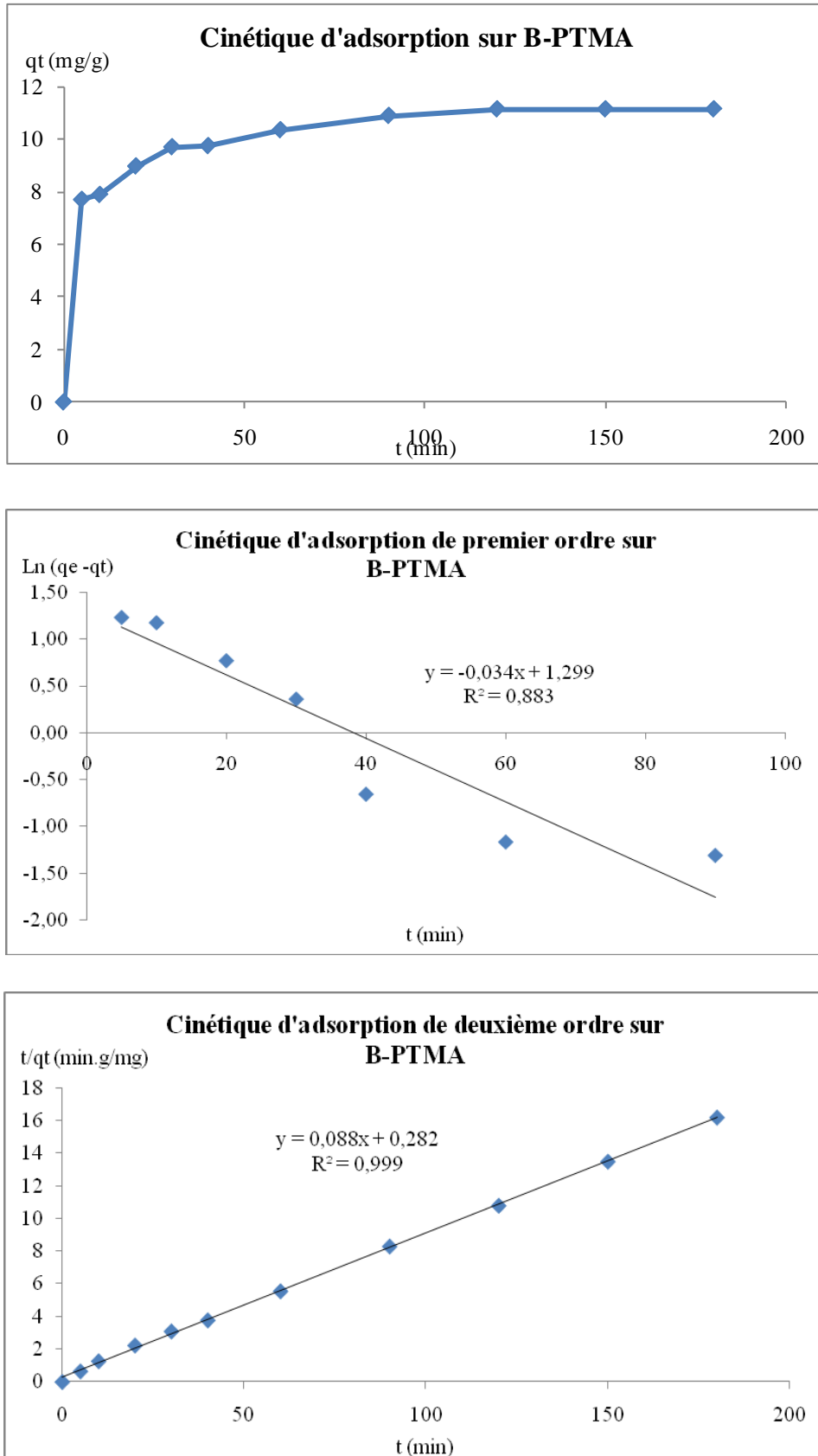


Figure IV.16 : Cinétique d'adsorption du phénol sur la B-PTMA

# Chapitre VI : Adsorption du phénol

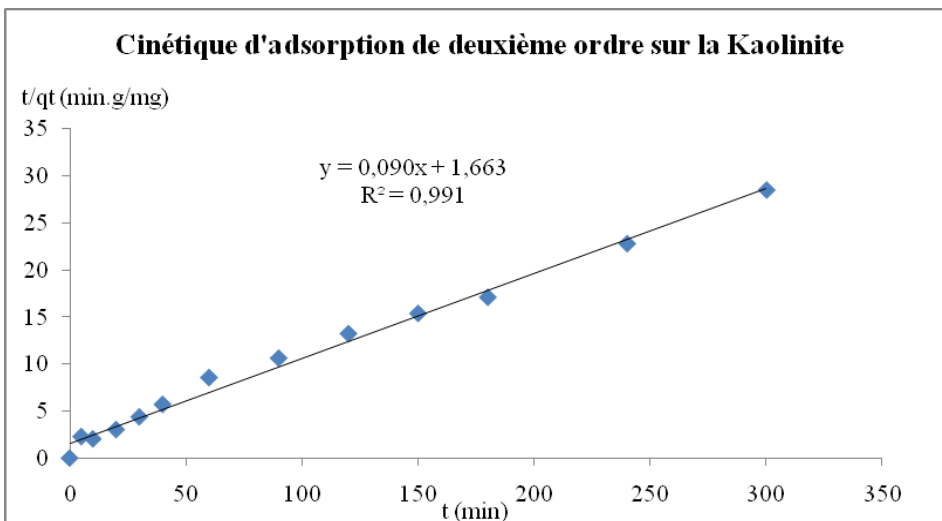
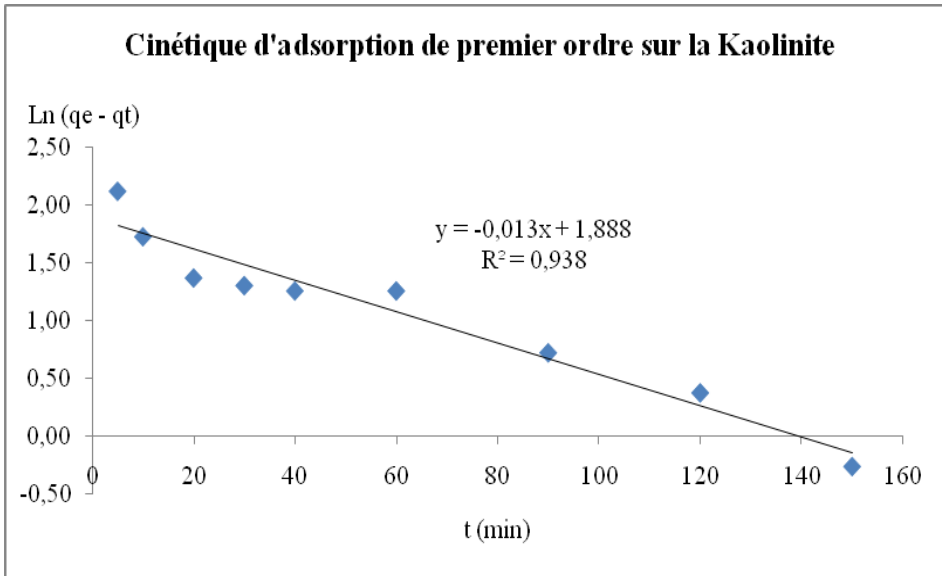
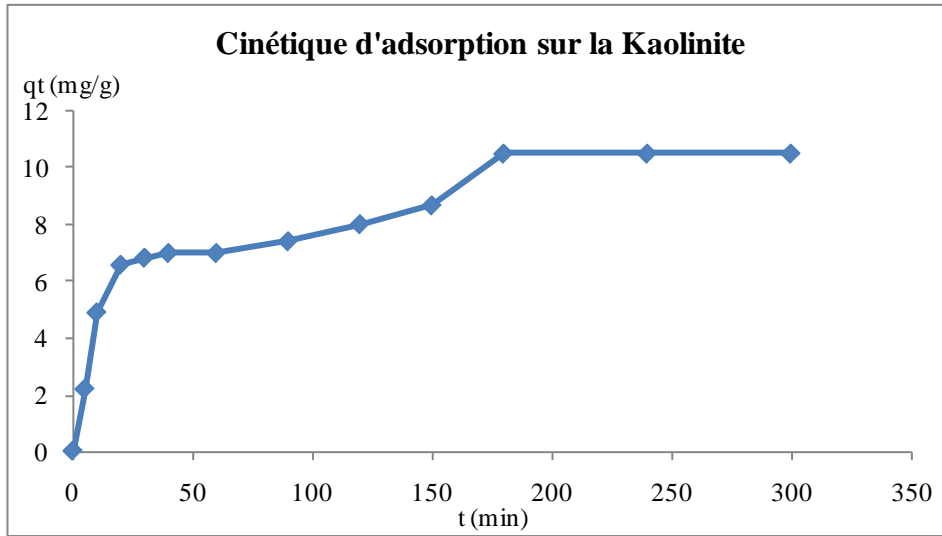


Figure IV.17 : Cinétique d'adsorption du phénol sur la Kaolinite

# Chapitre VI : Adsorption du phénol

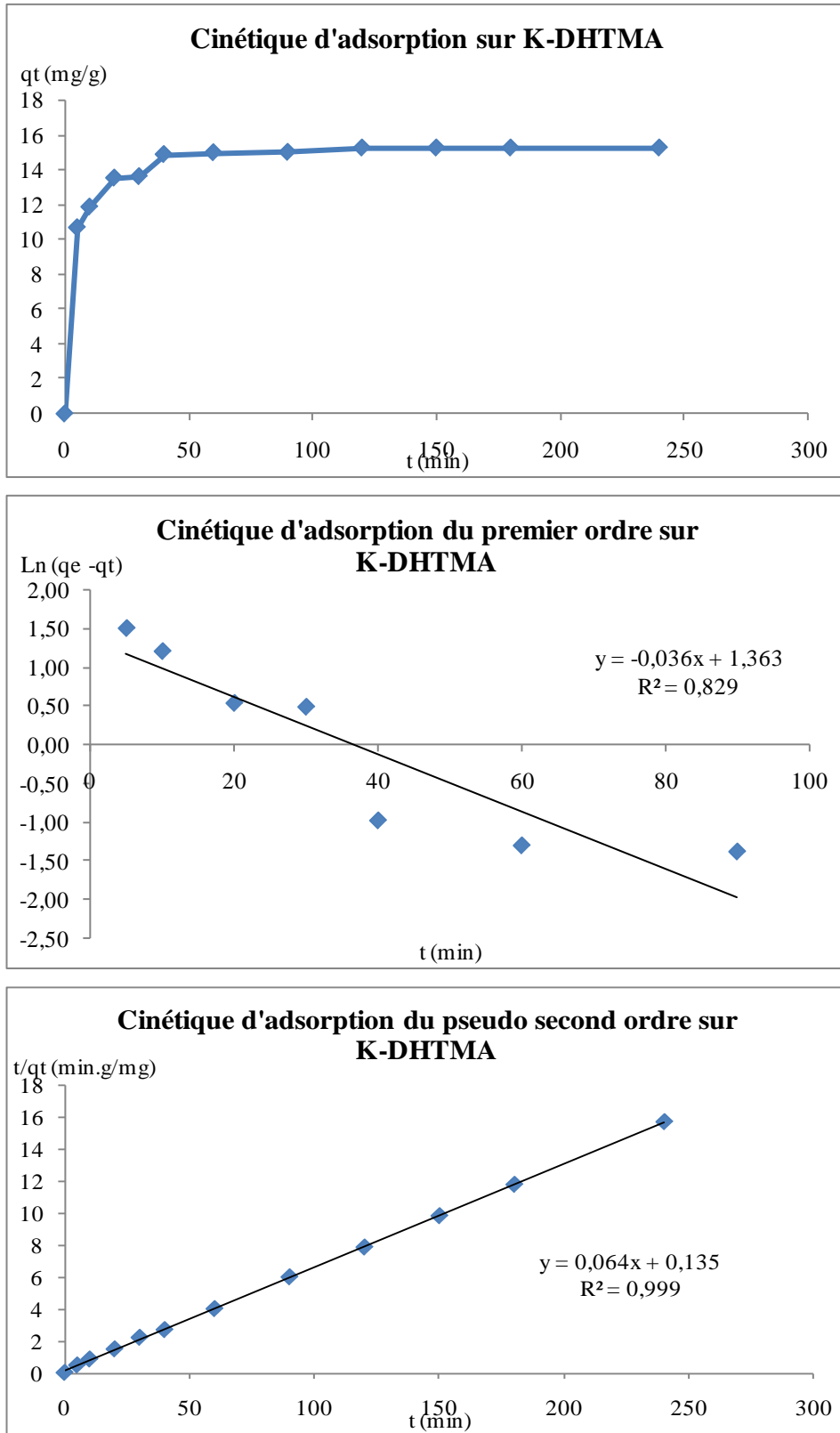


Figure IV.18 : Cinétique d'adsorption du phénol sur la K-HDTMA

## Chapitre VI : Adsorption du phénol

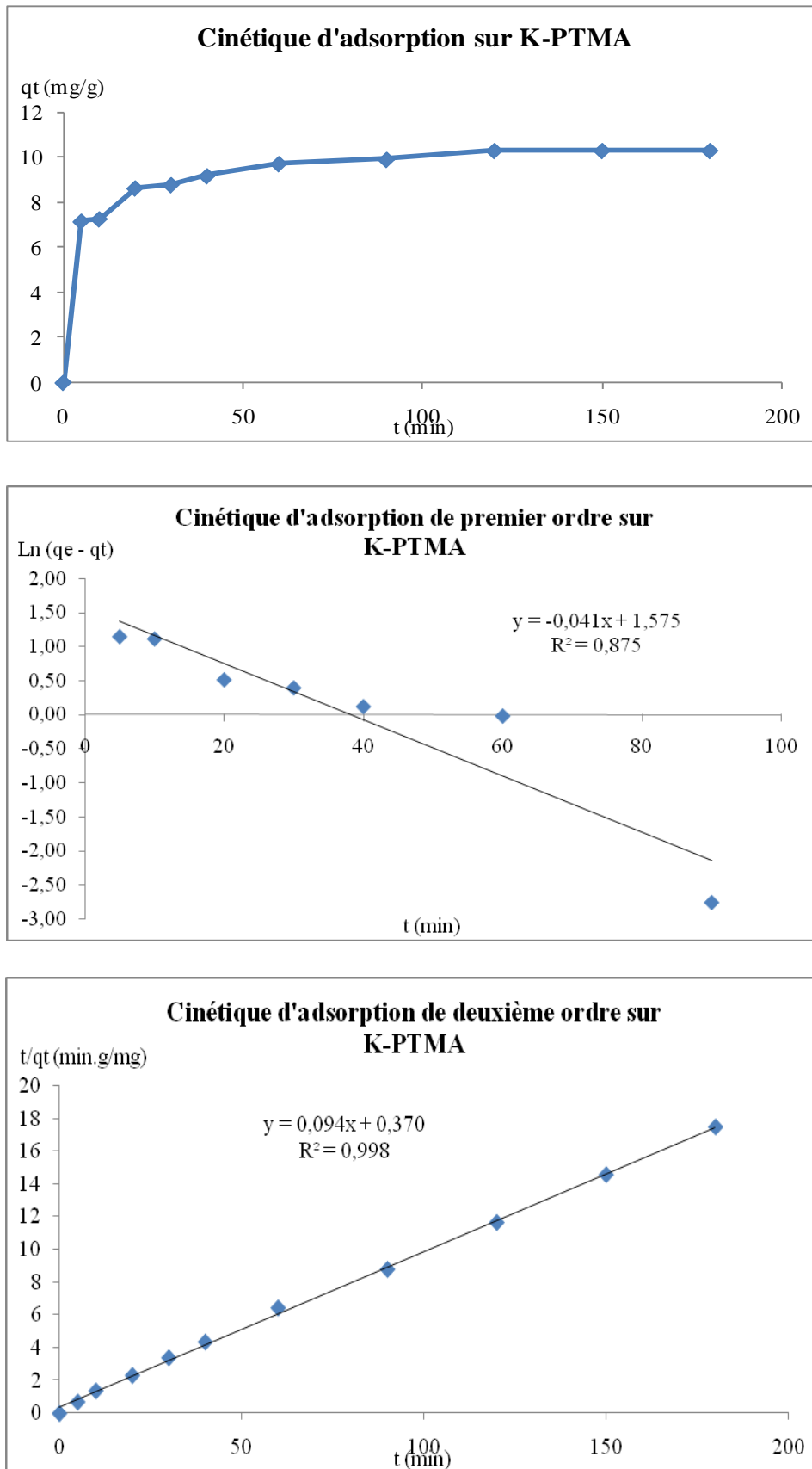


Figure IV.19 : Cinétique d'adsorption du phénol sur la K-PTMA

## Chapitre VI : Adsorption du phénol

### IV.9.5. Paramètres thermodynamiques

Comme mentionné dans le chapitre (I.4.4.2), la constante de Langmuir ( $K_L$ ) est liée à l'énergie du processus d'adsorption. Le modèle de Langmuir est fondé sur l'hypothèse que l'adsorption est limitée à la monocouche. L'adsorption du solide dans la solution peut être considérée comme une solution idéale à deux dimensions, déterminées par les molécules du soluté et du solvant [168]. L'adsorption peut donc être considérée comme une compétition entre le soluté et le solvant vers les sites actifs de la surface de l'adsorbant. La constante d'équilibre ( $K$ ), du présent processus d'adsorption est liée à ( $K_L$ ) et à la concentration de l'eau dans le soluté, ( $C$ ) (55,56 mole/L), qui présente clairement une valeur constante dans les solutions diluées. Ainsi, ( $K$ ) peut être calculé en utilisant la formule ci-après [170] :

$$K = CK_L \text{ (IV.19)}$$

En utilisant les valeurs de ( $K_L$ ) en L/mg données dans le Tableau IV.13 on peut calculer les valeurs de ( $K$ ) en appliquant l'équation suivante :

$$K = 1000 \times K_L \times \text{Masse de l'adsorbant} \times 55,56 \text{ mole/L} \quad \text{(IV.20)}$$

En utilisant les équations thermodynamiques suivantes :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \text{ (IV.21)}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \text{ (IV.22)}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S^\circ}{R} \text{ (IV.23)}$$

Les paramètres thermodynamiques ;  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  peuvent être ainsi calculés en utilisant les équations ci dessus. Cependant, il est intéressant de noter que dans le cadre de cette étude les paramètres  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  sont calculés à partir des données d'équilibre obtenues expérimentalement, ainsi des éventuelles erreurs liées aux conditions expérimentales peuvent apparaître. Toutefois il y a lieu de signaler que la calorimétrie est la meilleure méthode pour la détermination de  $\Delta H^\circ$ .

Les courbes de  $\ln(K)$  en fonction de  $(1/T)$  ont été tracées pour représenter tous les systèmes étudiés, pour lesquels l'ajustement linéaire obtenu est acceptable. Ces courbes sont représentées par les Figures IV.20 à IV.21. Les valeurs de  $\Delta H^\circ$ , de  $\Delta S^\circ$  sont obtenues à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des courbes linéaires. Ces valeurs, ainsi que celles de  $\Delta G^\circ$  calculées sont regroupées dans le Tableau IV.15.

## Chapitre VI : Adsorption du phénol

**Tableau IV.15.** : Les fonctions thermodynamiques de l'extraction du phénol par la Bentonite et la Kaolinite et leurs formes modifiées

Adsorbants	$\Delta G^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )			$\Delta H^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
	298.15 K	308.15 K	318.15 K		
Bentonite	-7,670	-7,005	-6,191	23,487	52,985
B-HDTMA	-7,722	-6,474	-3,973	59,362	172,516
B-PTMA	-8,294	-7,685	-7,242	16,753	28,467
Kaolinite	-8,522	-7,908	-7,137	21,991	45,103
K-HDTMA	-6,798	-6,163	-4,985	33,722	90,041
K-PTMA	-9,327	-9,286	-9,303	9,694	1,264

De ces résultats Il est évident de constater que :  $\Delta G^\circ$  présente des valeurs négatives dans chaque système ; ce qui indique que le processus d'adsorption du phénol par la : Bentonite, Kaolinite, B-HDTMA, B-PTMA, K-HDTMA et K-PTMA est spontané. Par ailleurs les valeurs positives de  $\Delta H^\circ$ , confirment que le processus est endothermique, par contre les valeurs positives de  $\Delta S^\circ$ , montrent l'augmentation du désordre du processus (c'est-à-dire diminution d'ordre).



## Chapitre VI : Adsorption du phénol

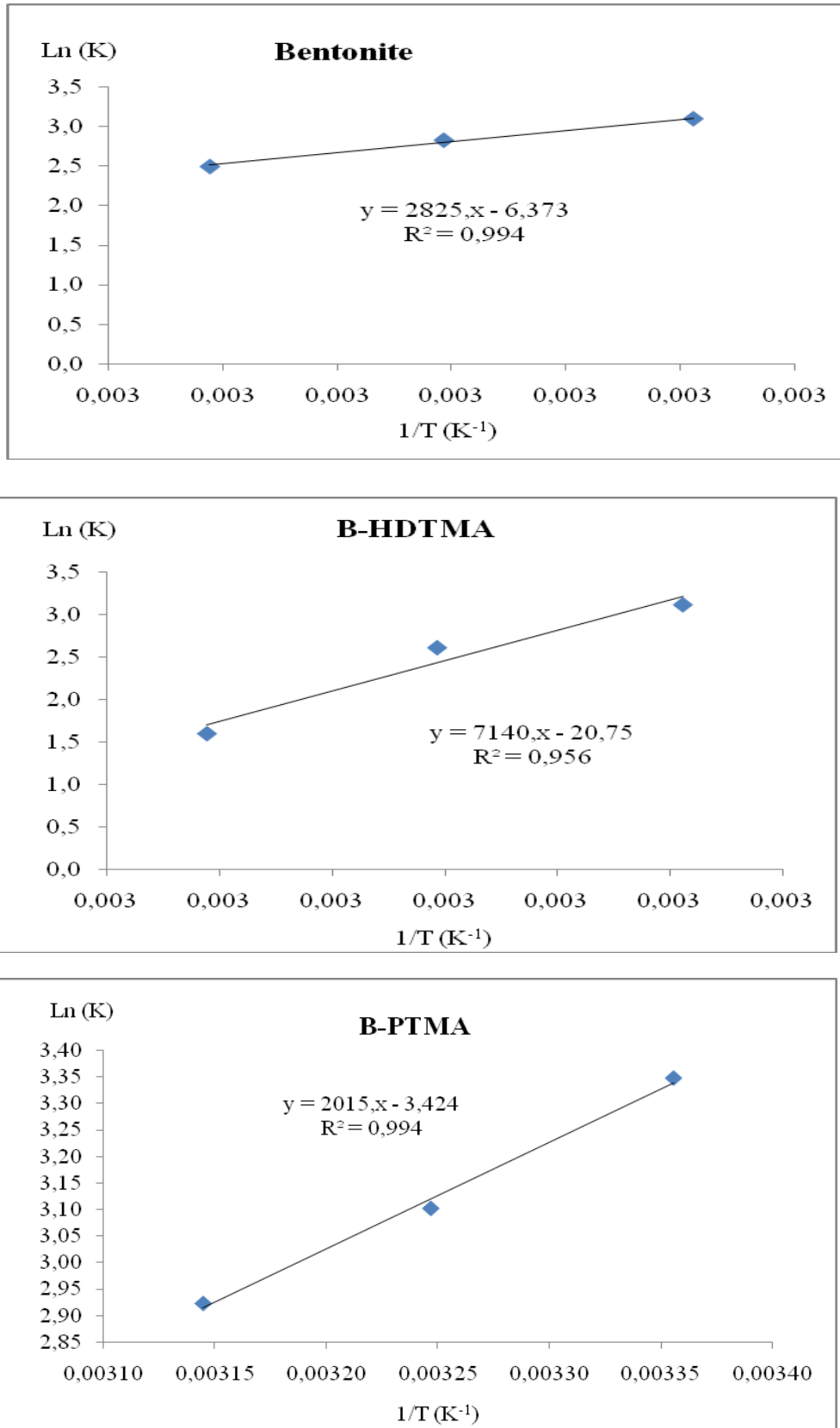


Figure IV.20. : Courbes de  $\ln(K)$  en fonction de  $(1/T)$  pour l'extraction du phénol par la Bentonite et ses formes modifiées

## Chapitre VI : Adsorption du phénol

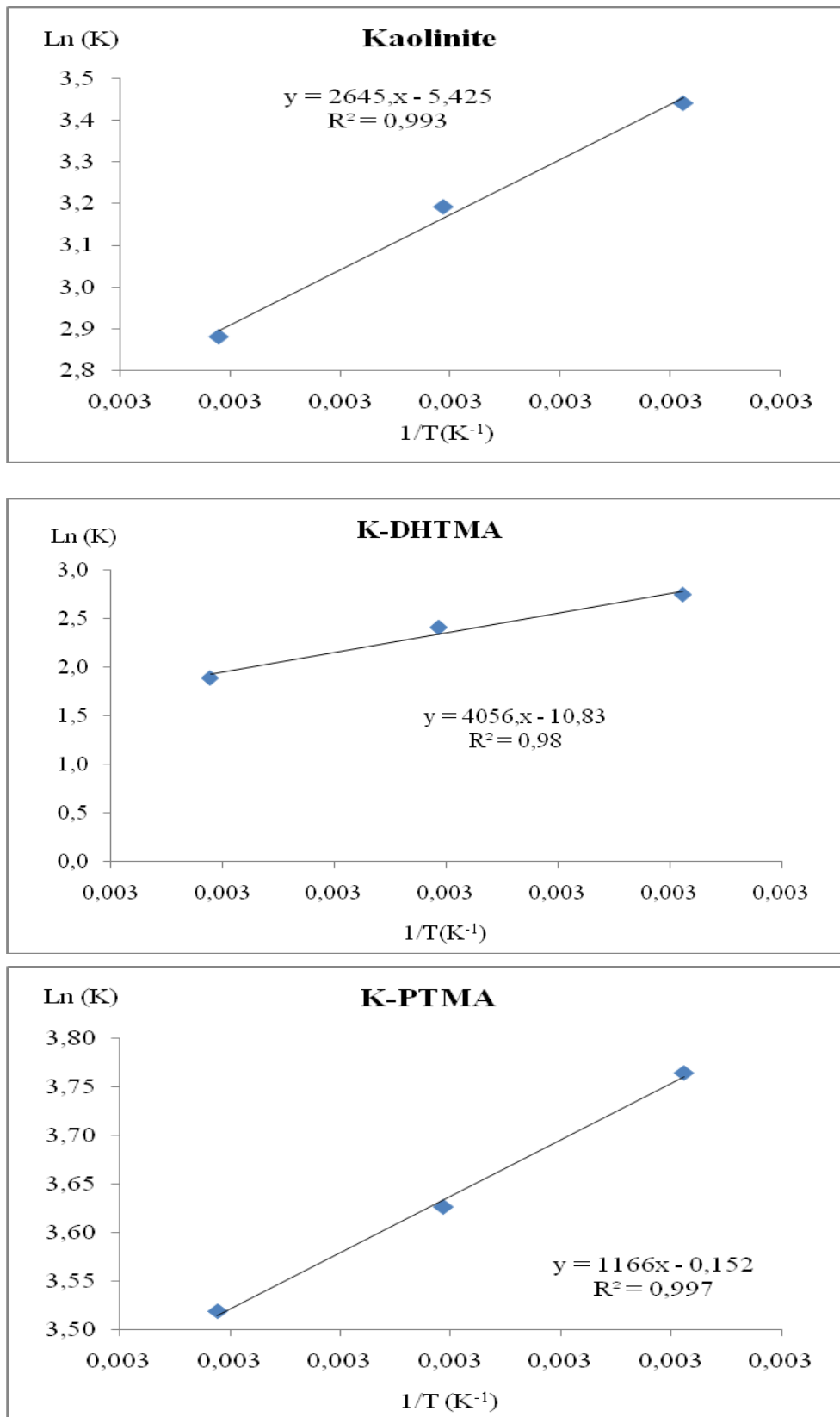


Figure IV.21. : Courbes de  $\ln(K)$  en fonction de  $(1/T)$  pour l'extraction du phénol par la Kaolinite et ses formes modifiées

# CHAPTRE 5

## Etude de l'adsorption des métaux lourds

# Chapitre V : Adsorption des métaux lourds

## Etude de l'adsorption des métaux lourds par la bentonite et la kaolinite

### V.1. Introduction

Cette partie comprend les diverses expériences qui pourraient élucider tous les facteurs qui influent sur l'utilisation de la bentonite et de la kaolinite dans l'adsorption des cations des métaux lourds ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ ) de l'eau. En outre, le travail comprend les isothermes d'adsorption, les modèles théoriques qui décrivent les isothermes, l'étude cinétique et la thermodynamique des processus d'adsorption.

### V.2. Adsorption des métaux lourds dans le milieu aqueux

#### V.2.1. Temps d'équilibre

Pour déterminer le temps nécessaire pour que la bentonite et la kaolinite arrivent à la saturation lors de l'adsorption des cations métalliques à partir d'une solution aqueuse ; la concentration initiale des cations métalliques a été choisie pour 100 ppm de : ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ ).

L'étude a été menée comme décrit dans le chapitre III.6. Les données expérimentales sont indiquées dans le Tableau V.1 pour la bentonite et la kaolinite. Les Figures V.1 et V.2, montrent les courbes de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact pour tous les métaux.

**Tableau V.1 :** Conditions expérimentales de l'analyse des cations métalliques par FAAS.

Eléments	Longueur d'onde (nm)	Intensité du courant (mA)
$\text{Cr}^{3+}$	357.87	25
$\text{Cu}^{2+}$	324.75	15
$\text{Ni}^{2+}$	228.8	4
$\text{Pb}^{2+}$	283.31	10
$\text{Zn}^{2+}$	213.9	15

Le Tableau V.2 donne le temps le plus court pour atteindre la saturation pour les dix systèmes. Ces périodes sont de l'ordre de 105-260 minutes.

Pour tous les systèmes et dans toutes les études ultérieures, une durée d'agitation de 240 minutes a été commodément adoptée suivie par un repos durant la nuit dans un bain thermo-staté.

## Chapitre V : Adsorption des métaux lourds

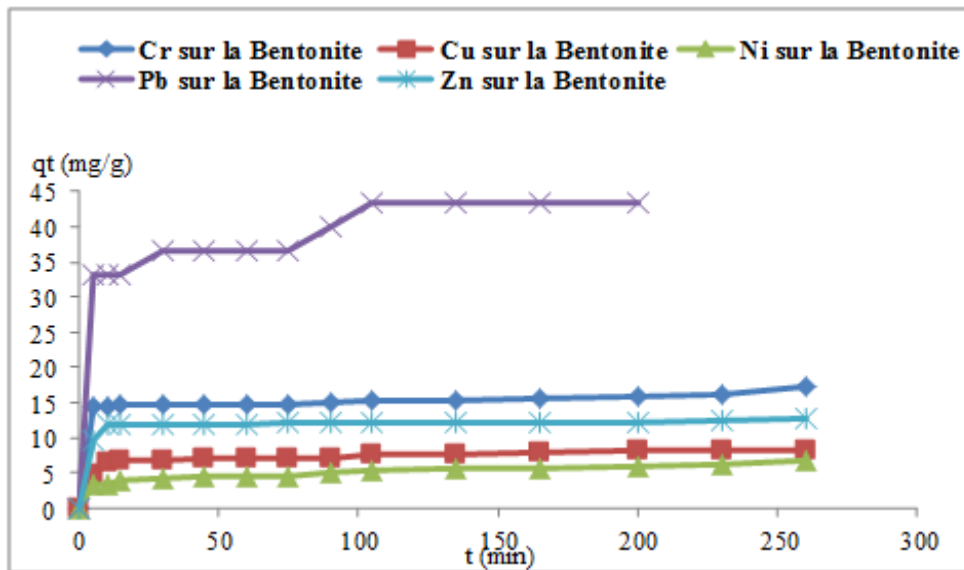


Figure V.1 : Temps d'équilibre de B-Cr, B-Cu, B-Ni, B-Pb et B-Zn

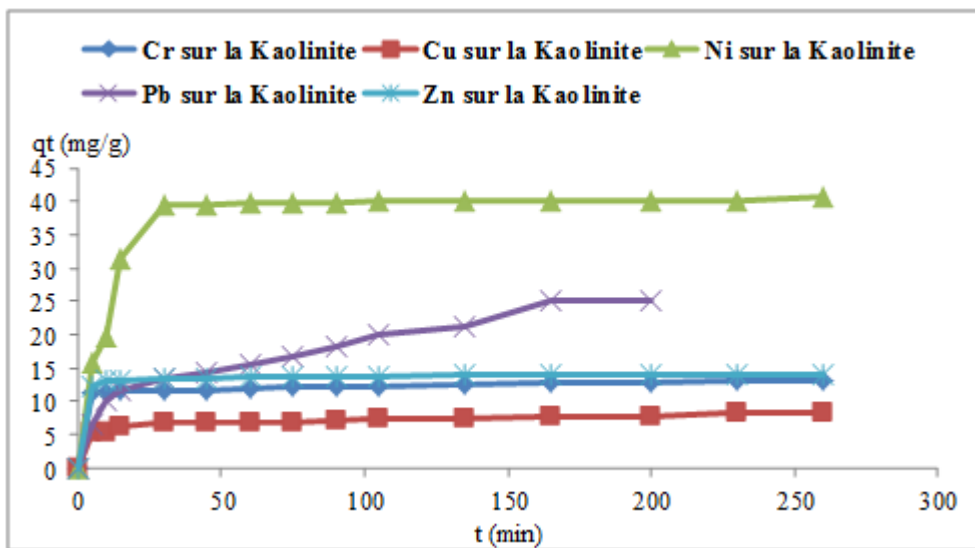


Figure V.2 : Temps d'équilibre de K-Cr, K-Cu, K-Ni, K-Pb et K-Zn

## Chapitre V : Adsorption des métaux lourds

**Tableau V.2 :** Temps d'équilibre des cations métalliques par la Bentonite et la Kaolinite[171].

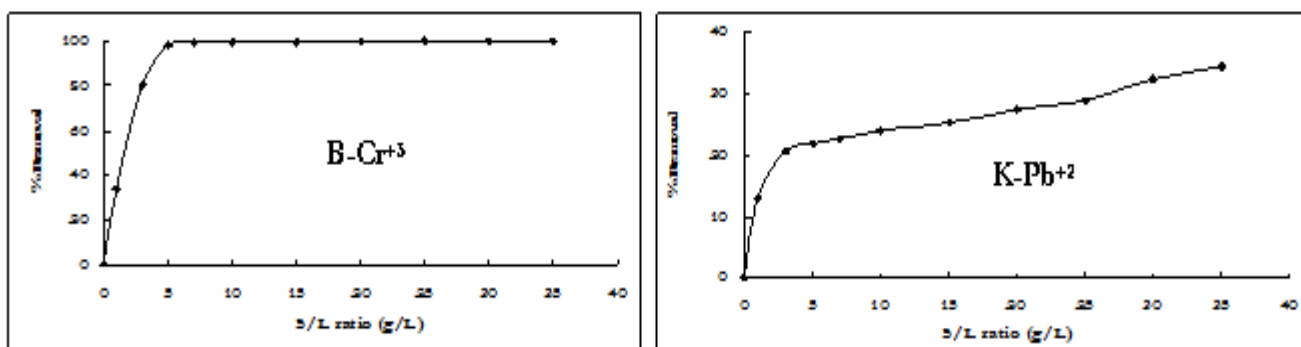
Adsorbants	Adsorbats	Temps (mn)
<b>Bentonite</b>	<b>Cr<sup>3+</sup></b>	260
	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	200
	<b>Ni<sup>2+</sup></b>	260
	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	135
	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	260
<b>Kaolinite</b>	<b>Cr<sup>3+</sup></b>	230
	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	260
	<b>Ni<sup>2+</sup></b>	260
	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	165
	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	230

### V.2.2. Effet du rapport solide / liquide

L'effet du rapport solide/liquide pour déterminer dans chaque système, le rapport optimal suivant : (poids de l'adsorbant/volume de la solution adsorbé (S(g)/ L (l)), les expériences ont été réalisées comme décrit dans le chapitre III.6.4.

L'augmentation du rendement (R %) avec l'augmentation du rapport (S /L) des deux systèmes peut être expliquée sur la base d'une augmentation du nombre de sites actifs de l'adsorbant solide à une concentration initiale fixe du soluté.

Les résultats reportés en rendement (R %) en fonction du rapport (S/L) pour les deux systèmes et les courbes typiques sont représentés dans la Figure V.3. A partir de ces résultats, les rapports ont été choisis pour tous les systèmes et ils sont représentés dans le Tableau V.3. Ces rapports sont utilisés dans toutes les études ultérieures concernant l'adsorption des cations métalliques.



**Figure V.3 :** Effet du rapport solide/liquide de l'adsorption des cations métalliques par la Bentonite et la Kaolinite

## Chapitre V : Adsorption des métaux lourds

**Tableau V.3 :** Rapport adopté de l'adsorbant (poids /volume) de solution aqueuse pour l'adsorption des cations métalliques par la Bentonite et la Kaolinite [171].

Adsorbants	Adsorbats	Rapport Adopté (S/L) en (g/L)
<b>Bentonite</b>	<b>Cr<sup>3+</sup></b>	3
	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	5
	<b>Ni<sup>2+</sup></b>	5
	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	10
	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	5
<b>Kaolinite</b>	<b>Cr<sup>3+</sup></b>	10
	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	10
	<b>Ni<sup>2+</sup></b>	10
	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	10
	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	10

### V.2.3. Effet du pH

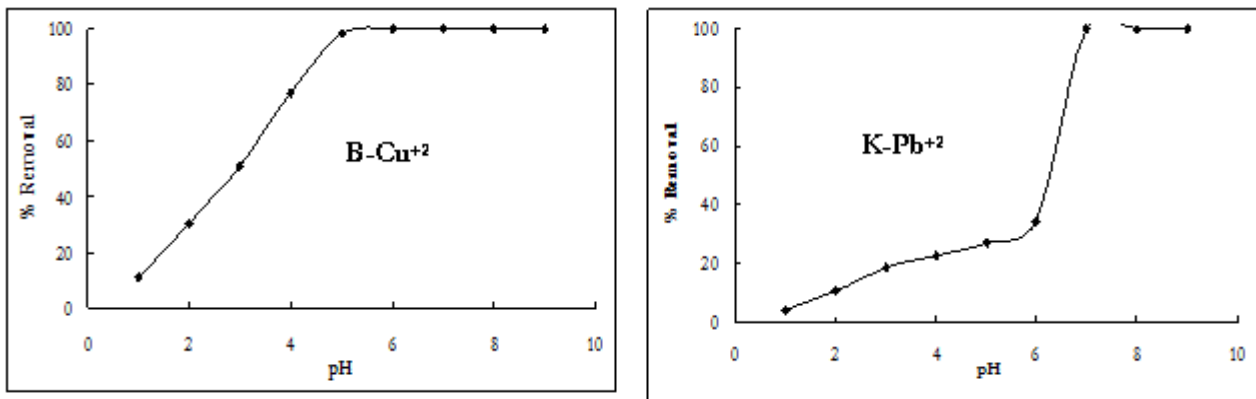
Pour déterminer le pH optimal de la solution aqueuse à adopter pour chaque système, une étude a été menée comme décrit dans le chapitre III.6.5.

Le rapport du rendement (R %) à 25 °C a été déterminé dans les conditions préalablement choisies en fonction du pH (2 à 10) allant de l'acide fort jusqu'au milieu neutre et alcalin. La valeur du pH a été mesurée avant et après équilibre. Les deux mesures dans chaque système s'accordent à  $\pm 0,1$ . La Figure V.4 montre les courbes du rendement (R %) en fonction du pH pour les systèmes typiques (B-Cu<sup>2+</sup> et K-Pb<sup>2+</sup>).

A titre indicatif, dans les deux systèmes (B-Cu<sup>2+</sup> et K-Pb<sup>2+</sup>) ; le rendement (R %) augmente avec le pH. Pour le B-Cu<sup>2+</sup> on constate à pH environ 5, une stabilité de rendement ; de même pour le K-Pb<sup>2+</sup> pour lequel le rendement se stabilise à pH environ 7.

Il a été donc décidé de procéder à l'étude détaillée concernant la valeur réelle du pH de la solution aqueuse du cation métallique et de sa concentration initiale choisie. Ces valeurs de pH choisies pour tous les systèmes, sont données dans le Tableau V.4 et elles sont utilisées dans toutes les études détaillées d'adsorption.

## Chapitre V : Adsorption des métaux lourds



**Figure V.4 :** Effet du pH pour l'adsorption des cations métalliques par la Bentonite et la Kaolinite

**Tableau V.4 :** Valeurs du pH adoptées dans l'adsorption des cations métalliques par la Bentonite et la Kaolinite [171].

Adsorbats	$C_i$ (mg/L)	pH
$Cr^{3+}$	100	5.3
$Cu^{2+}$	100	6.2
$Ni^{2+}$	100	5.8
$Pb^{2+}$	100	5.7
$Zn^{2+}$	100	6.3

### V.2.4. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption des cations métalliques sur chacune des deux argiles ont été étudiées comme décrit dans le chapitre III.6.6.

Les données ont été analysées selon l'adsorption du phénol (voir chapitre VI.9.3). En utilisant les modèles isothermes de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich. Les Tableaux V.5 et V.6, donnent les valeurs des isothermes calculées pour la Bentonite et la kaolinite.

Les courbes de  $(C_{eq}/q_e)$  en fonction  $(C_{eq})$  pour le modèle de Langmuir, et  $\log(q_e)$  en fonction  $\log(C_{eq})$  pour le modèle de Freundlich et  $\ln(q_e)$  en fonction  $(E^2)$  pour le modèle de Dubinin-Radushkevich ont été tracées pour l'ensemble des systèmes.

Les isothermes des points expérimentaux ont été établies pour l'ensemble des dix systèmes en déterminant les valeurs des constantes des modèles de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich. Ainsi les courbes de tous ces systèmes sont représentées dans les Figures V.5 à V.11. Dans chaque système les courbes linéaires sont obtenues ayant un certain degré de compatibilité entre les valeurs expérimentales et le meilleur ajustement linéaire. Un tel degré est déterminé en calculant le coefficient de corrélation,  $R^2$ , pour tous les ajustements. À partir des pentes



## Chapitre V : Adsorption des métaux lourds

et des interceptions de ces courbes linéaires on a calculés les valeurs de  $K_L$  et  $q_{max}$  (pour le modèle de Langmuir), ceux de  $K_F$  et  $n$  (pour le modèle de Freundlich) et aussi ceux de  $q_{max}$  et  $E^2$  (pour le modèle Dubinin-Radushkevich). De telles valeurs pour tous les systèmes, ainsi les valeurs de  $q_{calculées}$  sont regroupés dans les Tableaux V.5 et V.6.

Selon les valeurs de  $R^2$ , pour les différents systèmes, on peut en déduire que le modèle de Langmuir est mieux adapté pour le premier système : B-Cr<sup>3+</sup>, B-Cu<sup>2+</sup>, B-Ni<sup>2+</sup>, B-Pb<sup>2+</sup> et B-Zn<sup>2+</sup> tandis que le modèle de Freundlich est intéressant pour le deuxième système : K-Cr<sup>3+</sup>, K-Cu<sup>2+</sup>, K-Ni<sup>2+</sup>, K-Pb<sup>2+</sup> et K-Zn<sup>2+</sup>;

A partir des valeurs de la capacité de saturation, ( $q_{max}$ ) on peut conclure que l'ordre de la capacité d'adsorption des cations métalliques étudiés pour les deux argiles (Bentonite et Kaolinite) est comme suit :

**Bentonite : Pb<sup>2+</sup> > Cr<sup>3+</sup> > Cu<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> > Ni<sup>2+</sup>**

**Kaolinite : Cu<sup>2+</sup> > Pb<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> > Ni<sup>2+</sup> > Cr<sup>3+</sup>**

Pour chaque adsorption d'ions métalliques sur les deux argiles, l'ordre est de :

**Cr<sup>3+</sup>                      Bentonite > Kaolinite ;**

**Cu<sup>2+</sup>                      Kaolinite > Bentonite ;**

**Ni<sup>2+</sup>                      Kaolinite > Bentonite ;**

**Pb<sup>2+</sup>                      Kaolinite > Bentonite ;**

**Zn<sup>2+</sup>                      Kaolinite > Bentonite ;**

Par conséquent, la bentonite est le meilleur adsorbant pour l'adsorption du Cr<sup>3+</sup> à partir de l'eau, tandis que la kaolinite est le meilleur adsorbant pour l'élimination du Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> et le Ni<sup>2+</sup>

## Chapitre V : Adsorption des métaux lourds

**Tableau V.5 :** Les paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption des métaux lourds par la Bentonite à différentes températures

Adsorbants	Températures °C	Paramètres d'isothermes de Langmuir				Paramètres d'isothermes de Freundlich			Paramètres d'isothermes de Dubinin-Radushkevich		
		$Q_{\max}$ (mg/g)	$K_L$	$R_L$	$R^2$	$K_F$	N	$R^2$	$Q_{\max}$ (mg/g)	E (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$R^2$
$Cr^{3+}$	25	37,037	0,035	0,221	0,934	1,683	1,406	0,973	15,410	0,448	0,788
	45	26,316	0,039	0,205	0,993	1,932	1,748	0,979	14,835	0,259	0,911
$Cu^{2+}$	25	34,483	0,036	0,219	0,976	2,270	1,736	0,971	8,281	0,421	0,588
	45	18,182	0,032	0,238	0,990	1,312	1,869	0,903	19,087	0,230	0,833
$Ni^{2+}$	25	9,901	0,072	0,122	0,970	1,130	1,961	0,850	7,114	0,383	0,943
	45	7,692	0,033	0,231	0,968	0,505	1,751	0,981	3,995	0,352	0,706
$Pb^{2+}$	25	41,667	0,158	0,060	0,996	8,472	2,551	0,909	41,637	0,600	0,716
	45	32,258	0,155	0,061	0,989	13,152	5,208	0,990	64,072	0,360	0,768
$Zn^{2+}$	25	18,182	0,149	0,063	0,994	3,319	2,326	0,919	12,949	0,792	0,772
	45	16,129	0,046	0,179	0,922	1,282	1,783	0,898	9,291	0,396	0,684

## Chapitre V : Adsorption des métaux lourds

**Tableau V.6 :** Les paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption des métaux lourds par la Kaolinite à différentes températures

Adsorbants	Températures °C	Paramètres d'isothermes de Langmuir				Paramètres d'isothermes de Freundlich			Paramètres d'isothermes de Dubinin-Radushkevich		
		$Q_{max}$ (mg/g)	$K_L$	$R_L$	$R^2$	$K_F$	$n$	$R^2$	$Q_{max}$ (mg/g)	$E$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>Cr<sup>3+</sup></b>	<b>25</b>	22,222	0,056	0,151	0,965	2,477	2,096	0,910	14,910	0,312	0,847
	<b>45</b>	25,000	0,240	0,040	0,992	10,000	4,630	0,788	22,897	0,468	0,975
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>25</b>	55,556	0,075	0,117	0,962	29,648	1,645	0,947	8,004	0,559	0,713
	<b>45</b>	76,923	0,106	0,086	0,993	13,478	2,488	0,975	53,732	1,003	0,749
<b>Ni<sup>2+</sup></b>	<b>25</b>	27,778	0,027	0,268	0,994	1,023	1,304	0,997	2,250	0,535	0,803
	<b>45</b>	32,258	0,132	0,070	0,909	4,130	1,497	0,996	74,069	1,225	0,836
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>25</b>	50,000	0,035	0,222	0,920	3,228	1,718	0,994	21,955	0,485	0,624
	<b>45</b>	66,667	0,098	0,093	0,993	8,810	1,916	0,984	43,077	0,513	0,897
<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>25</b>	28,571	0,043	0,187	0,990	2,382	1,828	0,996	16,346	0,272	0,895
	<b>45</b>	33,333	0,040	0,200	0,979	2,399	1,721	0,996	17,637	0,318	0,849

# Chapitre V : Adsorption des métaux lourds

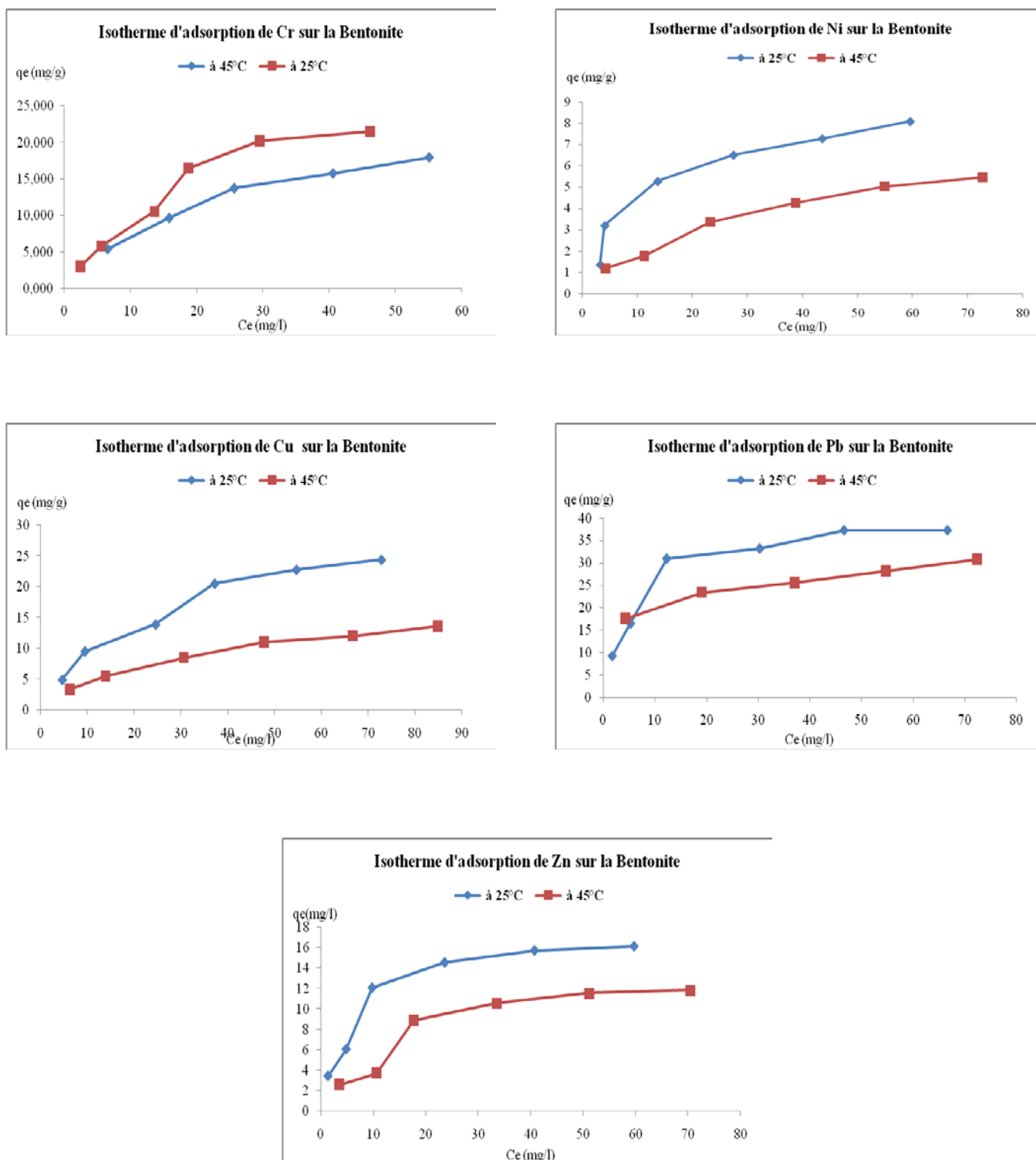
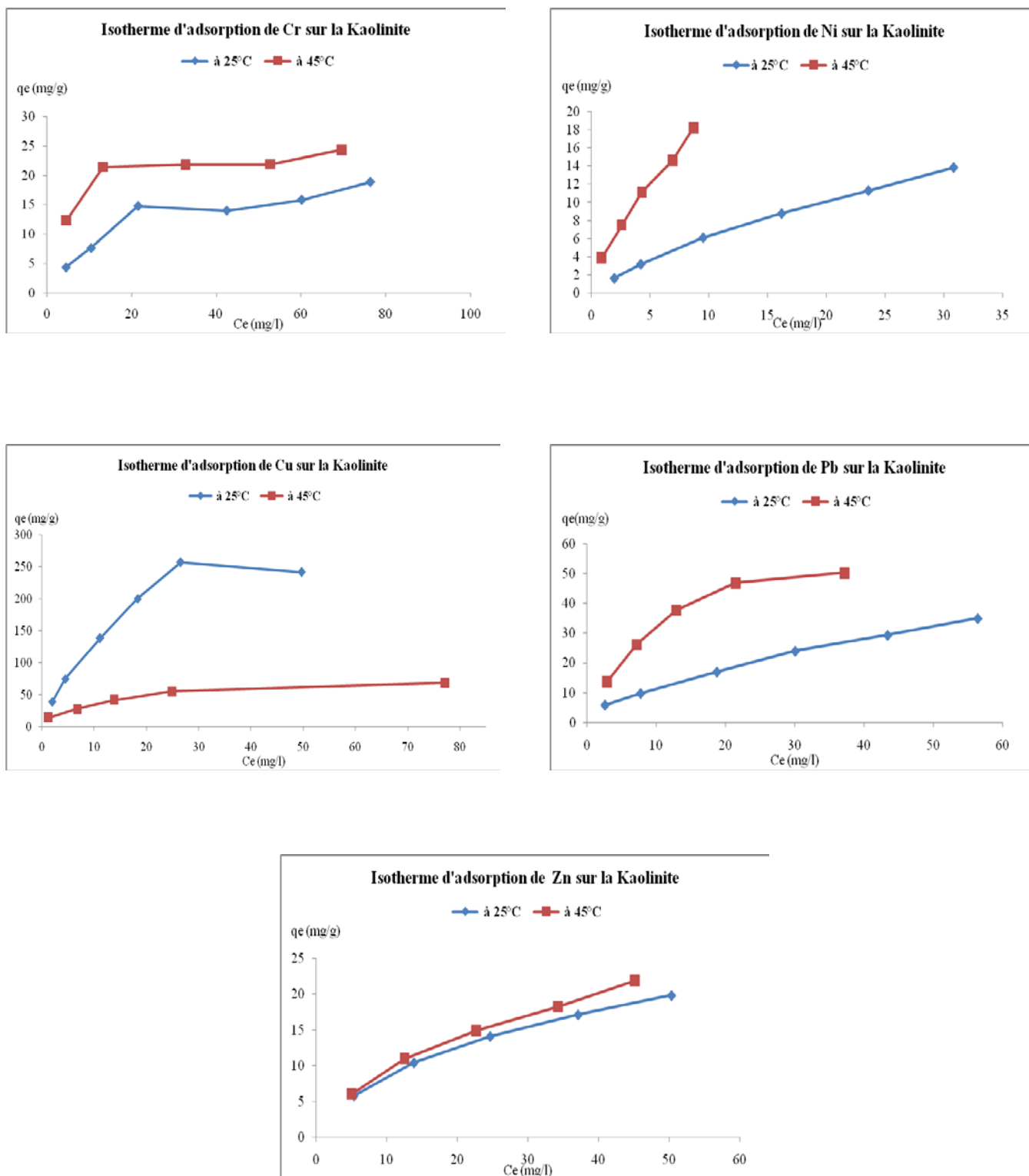


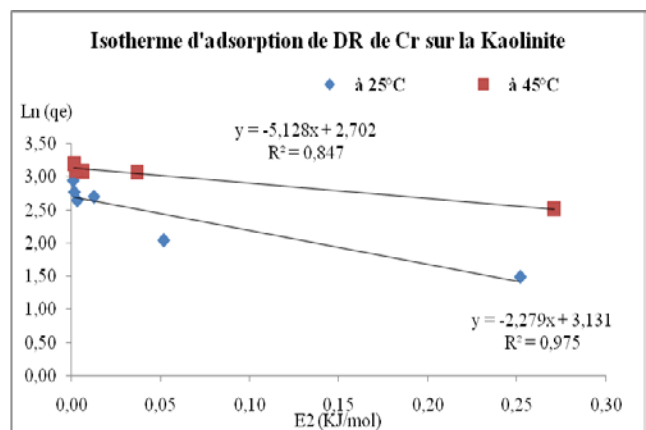
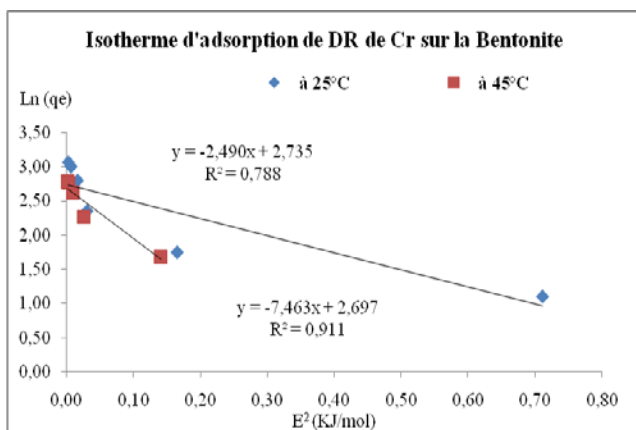
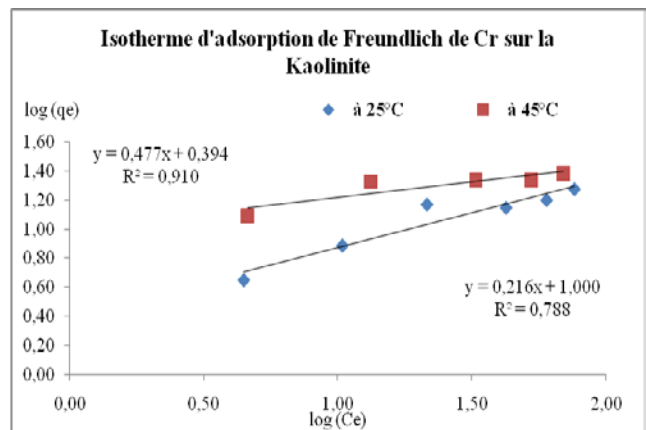
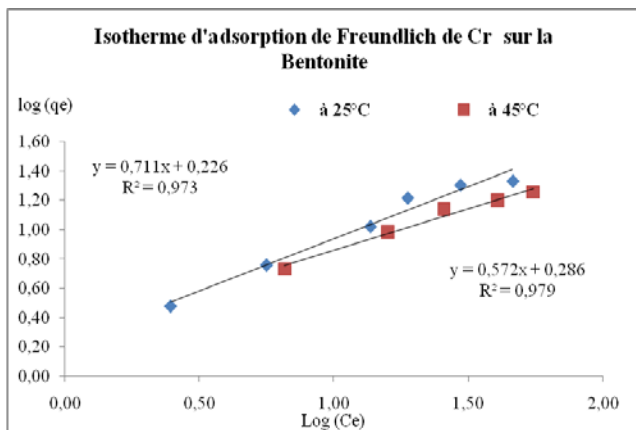
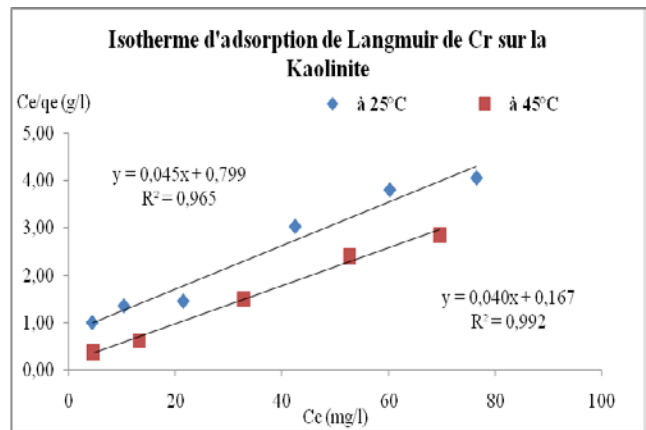
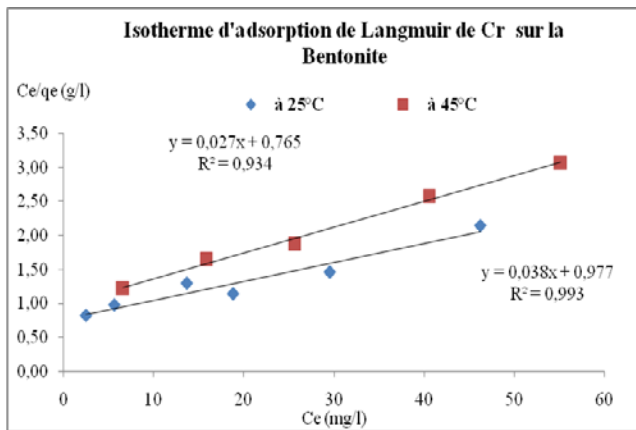
Figure V.5 : Courbes isothermes d'adsorption des métaux lourds par la Bentonite à différentes températures,

# Chapitre V : Adsorption des métaux lourds



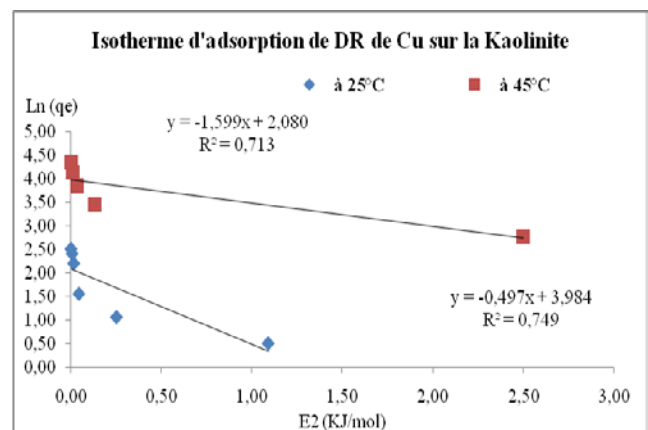
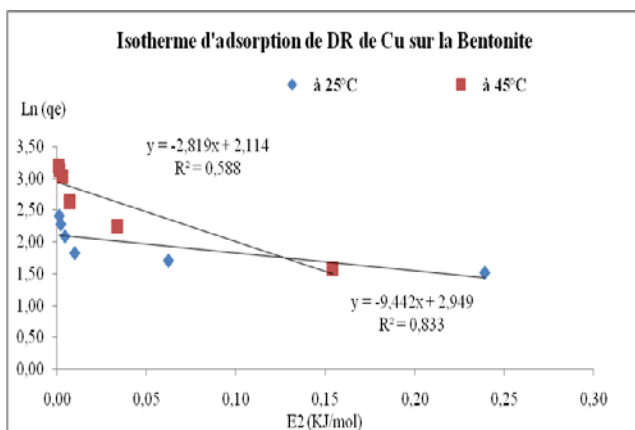
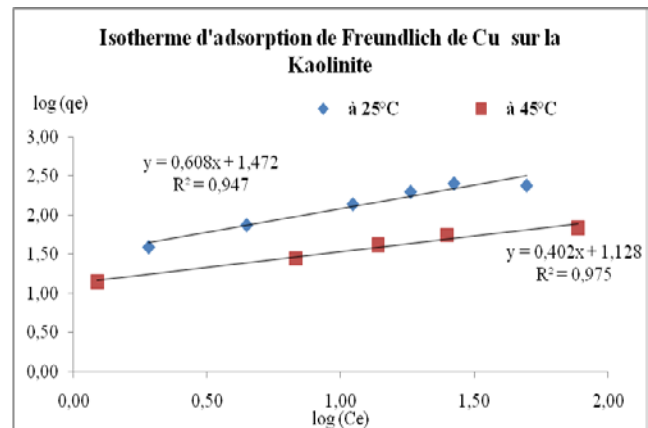
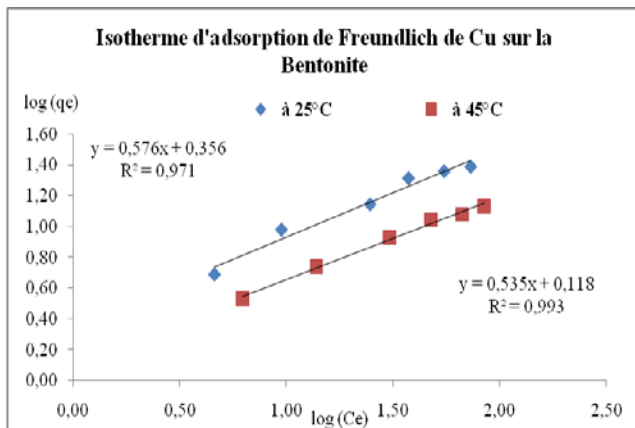
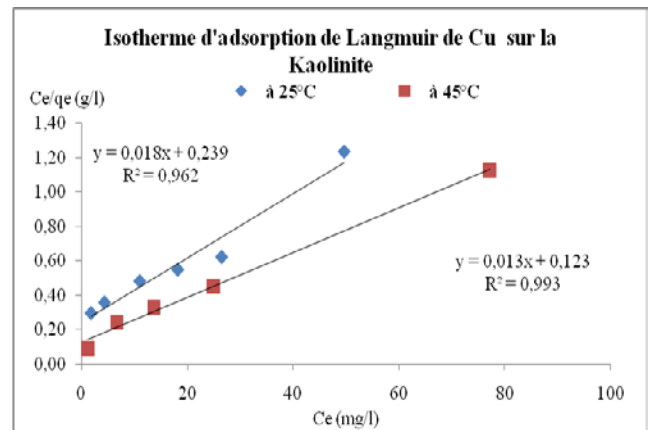
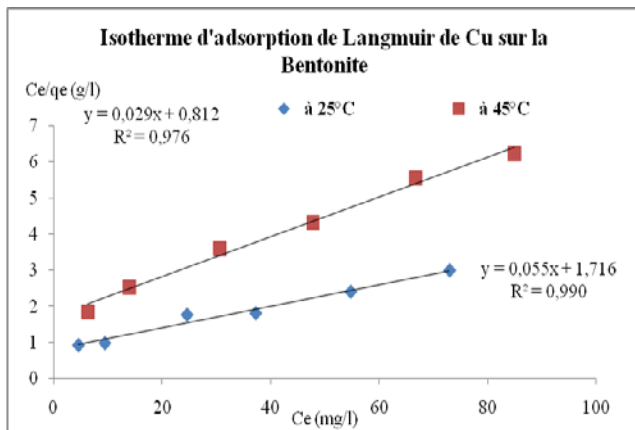
**Figure V.6 :** Courbes isothermes d'adsorption des métaux lourds par la Kaolinite à différentes températures,

# Chapitre V : Adsorption des métaux lourds



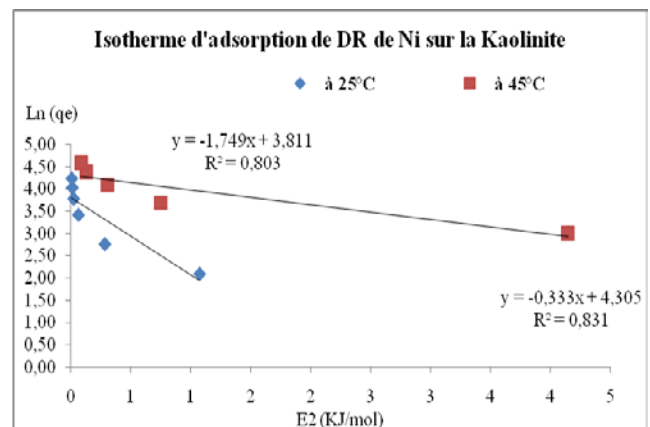
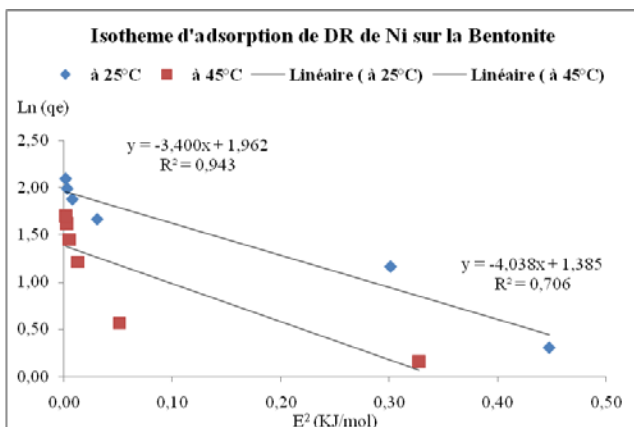
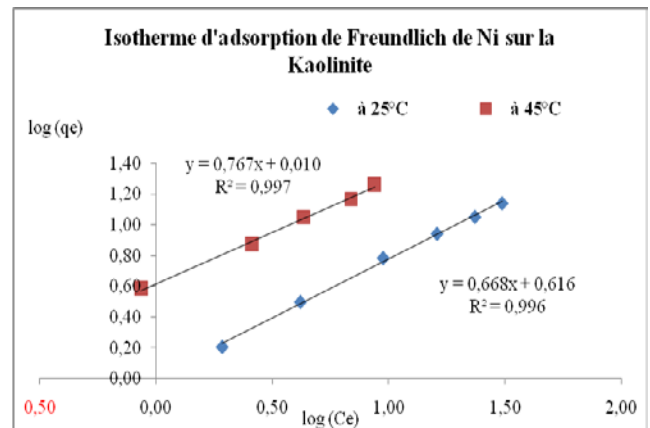
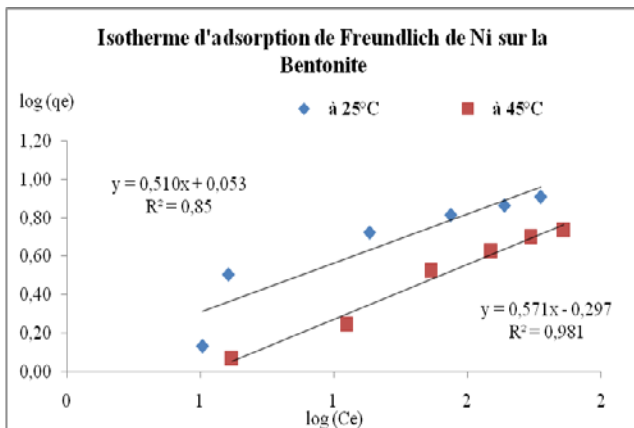
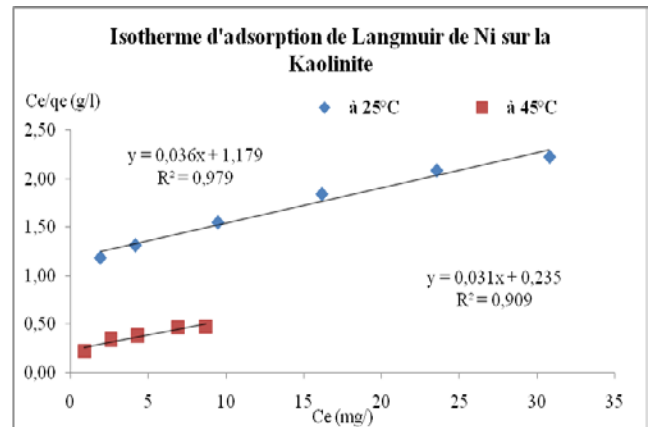
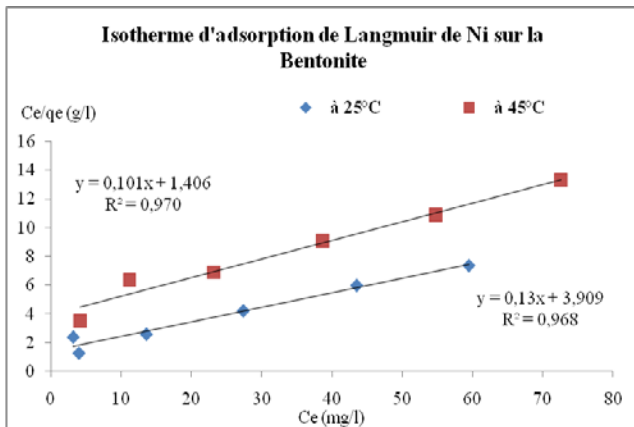
**Figure V.7 :** Courbes d'isothermes linéarisées d'adsorption de  $Cr^{3+}$  par la Bentonite et la Kaolinite des modèles de Langmuir, de Freundlich et Dubinin-Radushkevich

# Chapitre V : Adsorption des métaux lourds



**Figure V.8 :** Courbes d'isothermes linéarisées d'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  par la Bentonite et la Kaolinite des modèles de Langmuir, de Freundlich et Dubinin-Radushkevich

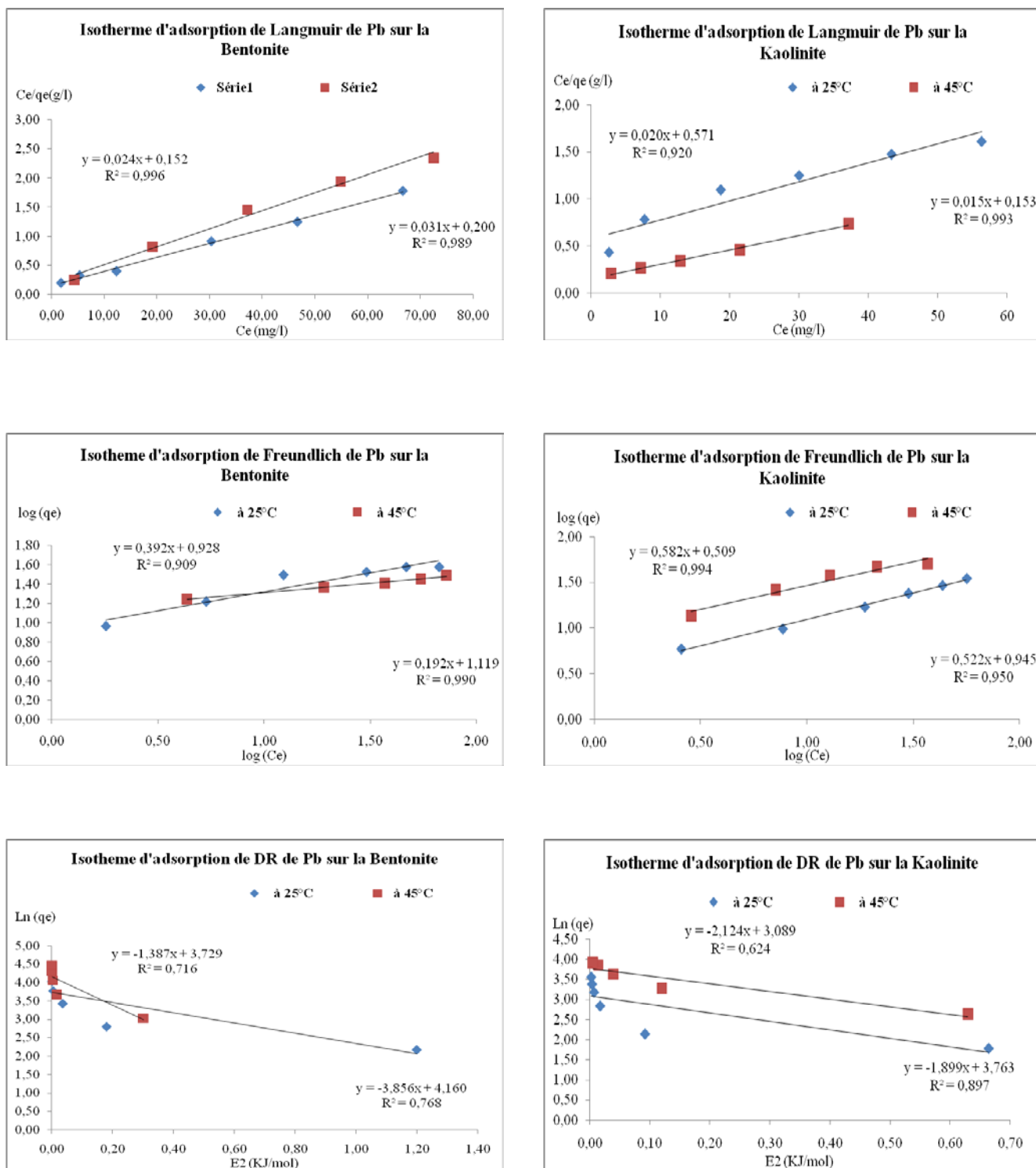
# Chapitre V : Adsorption des métaux lourds



**Figure V.9 :** Courbes d'isothermes linéarisées d'adsorption de Ni<sup>2+</sup> par la Bentonite et la Kaolinite des modèles de Langmuir, de Freundlich et Dubinin-Radushkevich

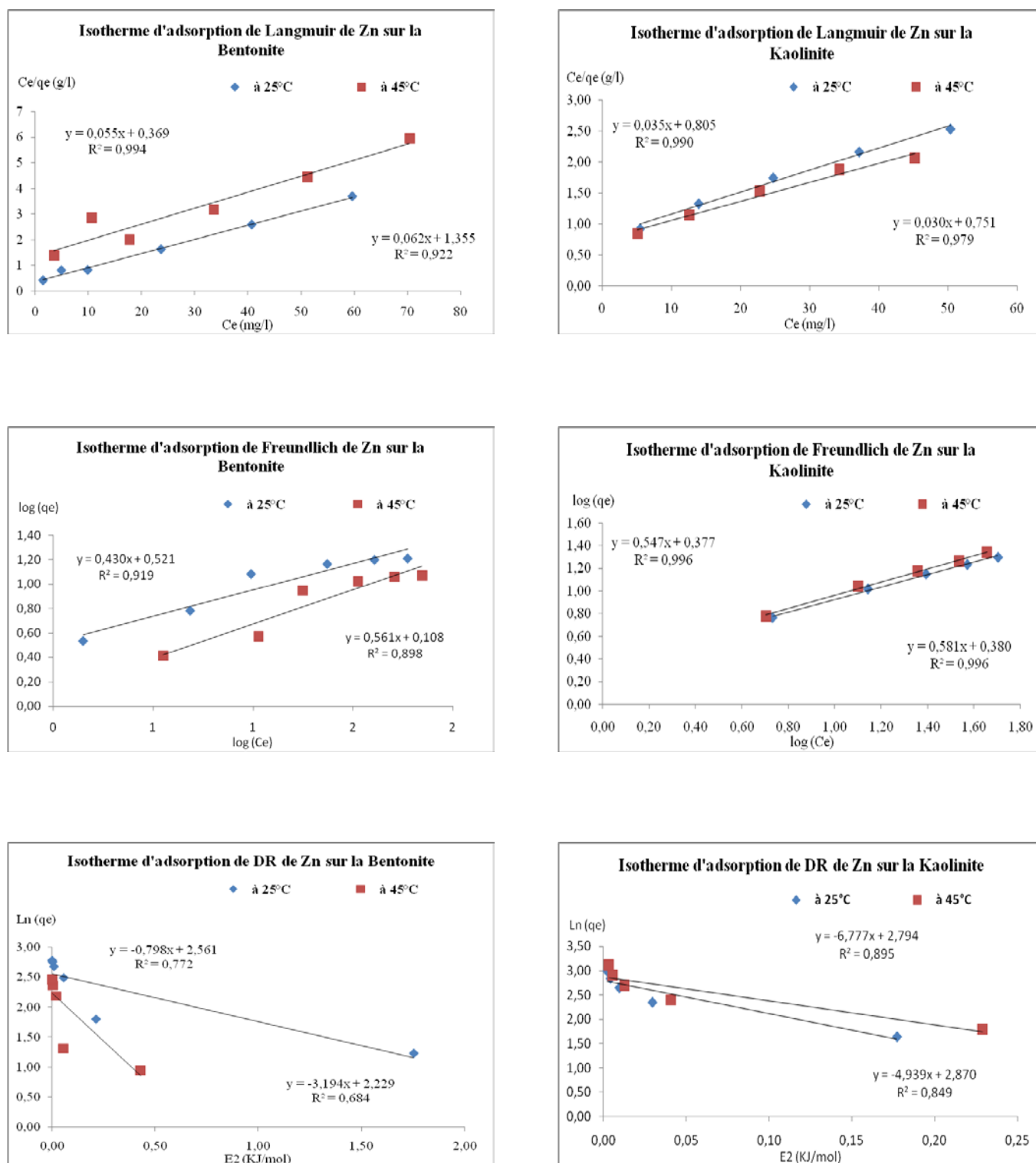


# Chapitre V : Adsorption des métaux lourds



**Figure V.10 :** Courbes d'isothermes linéarisées d'adsorption de Pb<sup>2+</sup> par la Bentonite et la Kaolinite des modèles de Langmuir, de Freundlich et Dubinin-Radushkevich

# Chapitre V : Adsorption des métaux lourds



**Figure V.11 :** Courbes d'isothermes linéarisées d'adsorption de  $Zn^{2+}$  par la Bentonite et la Kaolinite des modèles de Langmuir, de Freundlich et Dubinin-Radushkevich

## Chapitre V : Adsorption des métaux lourds

### V.2.5. Cinétique d'adsorption

Afin d'analyser le taux d'adsorption et le mécanisme possible pour l'adsorption des métaux lourds sur la bentonite et la kaolinite, les modèles du premier ordre et du pseudo second ordre ont été appliqués aux données d'adsorption. Le modèle du premier ordre est donné par Ho et McKay [172] comme suit :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{V.1})$$

Où

$q_1$  : Est la quantité d'ions adsorbés en temps  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),

$q_2$  : Est la quantité d'ions adsorbés à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ ),

$k_1$  : Est la constante de la cinétique d'adsorption du premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

Les courbes du premier ordre sont représentées dans les Figures V.12. Étant donné que les valeurs des coefficients de corrélation  $R^2$ , présentent des valeurs faibles que ceux de pseudo second ordre et aussi les valeurs de ( $q_{e,\text{calculée}}$ ) sont négligeables par rapport aux valeurs de ( $q_{e,\text{expérimentale}}$ ), on conclut que la cinétique d'adsorption des métaux, ne peut être décrite par le modèle du premier ordre.

Le modèle du pseudo second ordre donné par Ho et McKay [173] peut être exprimé comme suit :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{V.2})$$

Où

$K_2$ : Est la constante d'équilibre de l'adsorption du pseudo second ordre ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

Les valeurs de  $k_2$  et  $q_e$  sont calculées à partir des pentes et des ordonnées à l'origine de la courbe linéaire ( $t/q_t$ ) en fonction  $t$  voir les Figures V.13. Les constantes de vitesse  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $q_e$  et le coefficient de corrélation  $R^2$  des métaux lourds ont été calculés à partir des courbes correspondantes et ils sont donnés dans les Tableaux V.8 et V.9.

## Chapitre V : Adsorption des métaux lourds

Les courbes linéaires peuvent être tracées en utilisant les données des Tableau V.8 et V9, Etant donné que les valeurs des coefficients de corrélation  $R^2$  obtenues sont élevées et aussi les valeurs calculées de la capacité d'adsorption ( $q_{e, \text{calculé}}$ ) sont proches de celles expérimentales ( $q_{e, \text{expérimentale}}$ ), on conclut que la cinétique d'adsorption pour les métaux obéit au modèle du pseudo second ordre.

**Tableau V.8 :** Les constantes de vitesse d'adsorption du premier ordre et du pseudo second ordre et les valeurs calculées de  $q_{e, \text{calculé}}$ , de l'adsorption des ions des métaux lourds sur la bentonite à 25°C

Adsorbats	$q_{e, \text{expérimental}}$ (mg/g)	Cinétique du premier ordre			Cinétique du pseudo second ordre		
		$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_{e, \text{calculer}}$ (mg/g)	$R^2$	$q_{e, \text{calculer}}$ (mg/g)	$K_2$ (g/mg.min)	$R^2$
$\text{Cr}^{3+}$	17,228	0,003	2,939	0,893	16,667	0.010	0,995
$\text{Cu}^{2+}$	8,205	0,013	2.555	0,873	8,333	0.018	0,997
$\text{Ni}^{2+}$	6,774	0,007	3.669	0,874	6,897	0.006	0,964
$\text{Pb}^{2+}$	43,333	0,010	10.870	0,785	45,455	0.004	0,995
$\text{Zn}^{2+}$	12,832	0,005	1.274	0,728	12,658	0.033	0,999

**Tableau V.9 :** Les constantes de vitesse d'adsorption du premier ordre et du pseudo second ordre et les valeurs calculées de  $q_{e, \text{calculé}}$ , de l'adsorption des ions des métaux lourds sur la kaolinite à 25°C

Adsorbats	$q_{e, \text{expérimental}}$ (mg/g)	Cinétique du premier ordre			Cinétique du pseudo second ordre		
		$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_{e, \text{calculer}}$ (mg/g)	$R^2$	$q_{e, \text{calculer}}$ (mg/g)	$K_2$ (g/mg.min)	$R^2$
$\text{Cr}^{3+}$	13,069	0,007	1,451	0,834	13,158	0,025	0,999
$\text{Cu}^{2+}$	8,462	0,008	2,713	0,880	8,333	0,015	0,994
$\text{Ni}^{2+}$	40,591	0,004	1,115	0,878	41,667	0,006	0,999
$\text{Pb}^{2+}$	25.000	0,010	16,996	0,887	27,778	0,001	0,913
$\text{Zn}^{2+}$	14,159	0,012	1,003	0,898	14,286	0,045	0,999

# Chapitre V : Adsorption des métaux lourds

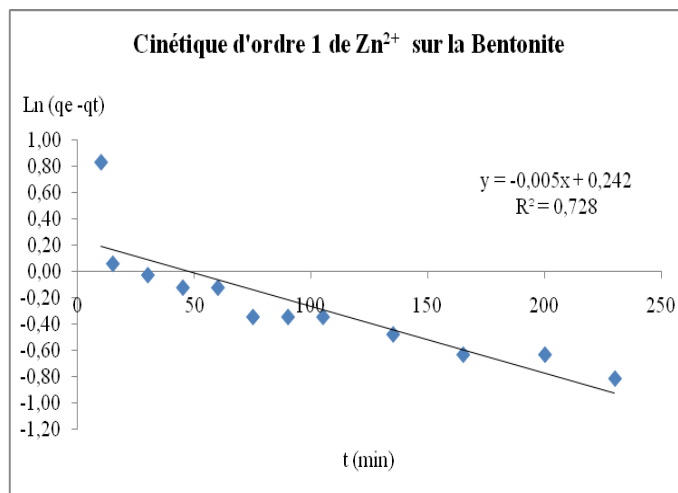
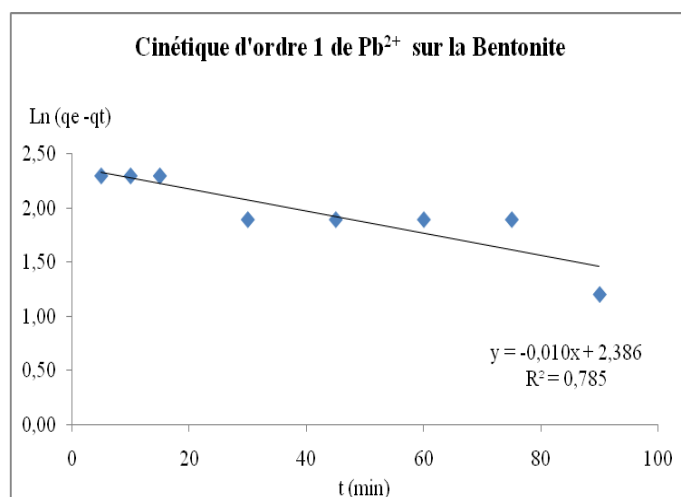
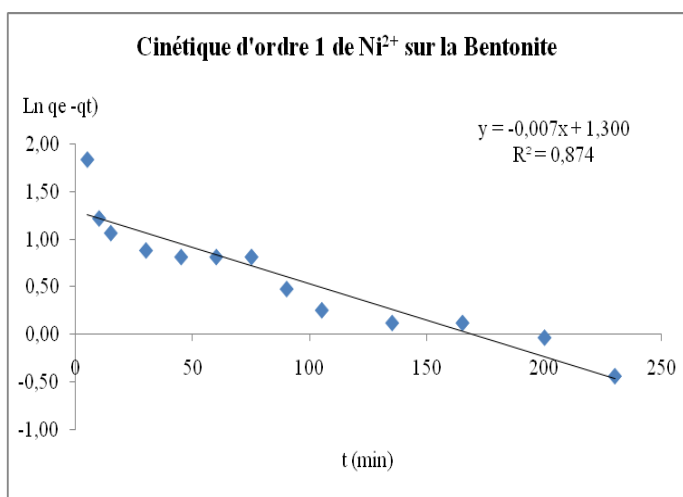
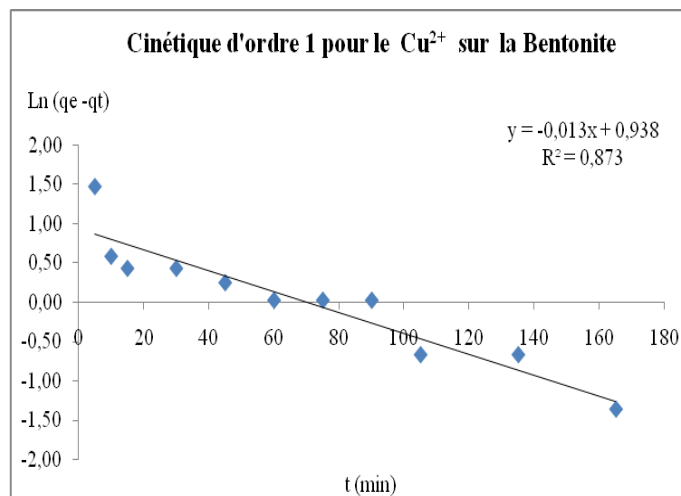
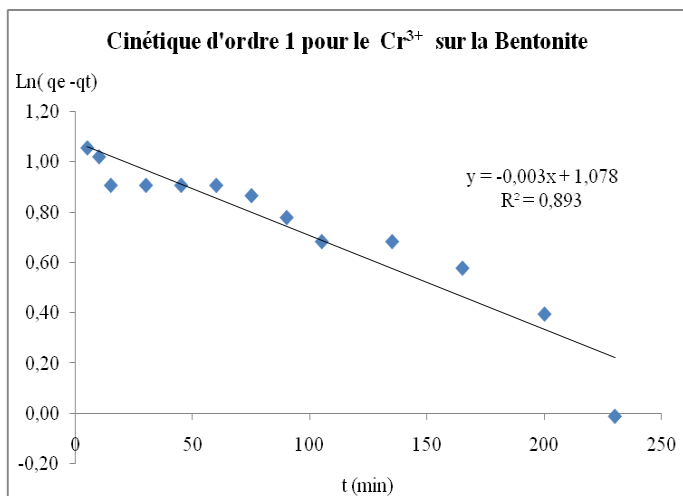


Figure V.12 : Courbes de la cinétique du premier ordre des métaux lourds par la Bentonite

# Chapitre V : Adsorption des métaux lourds

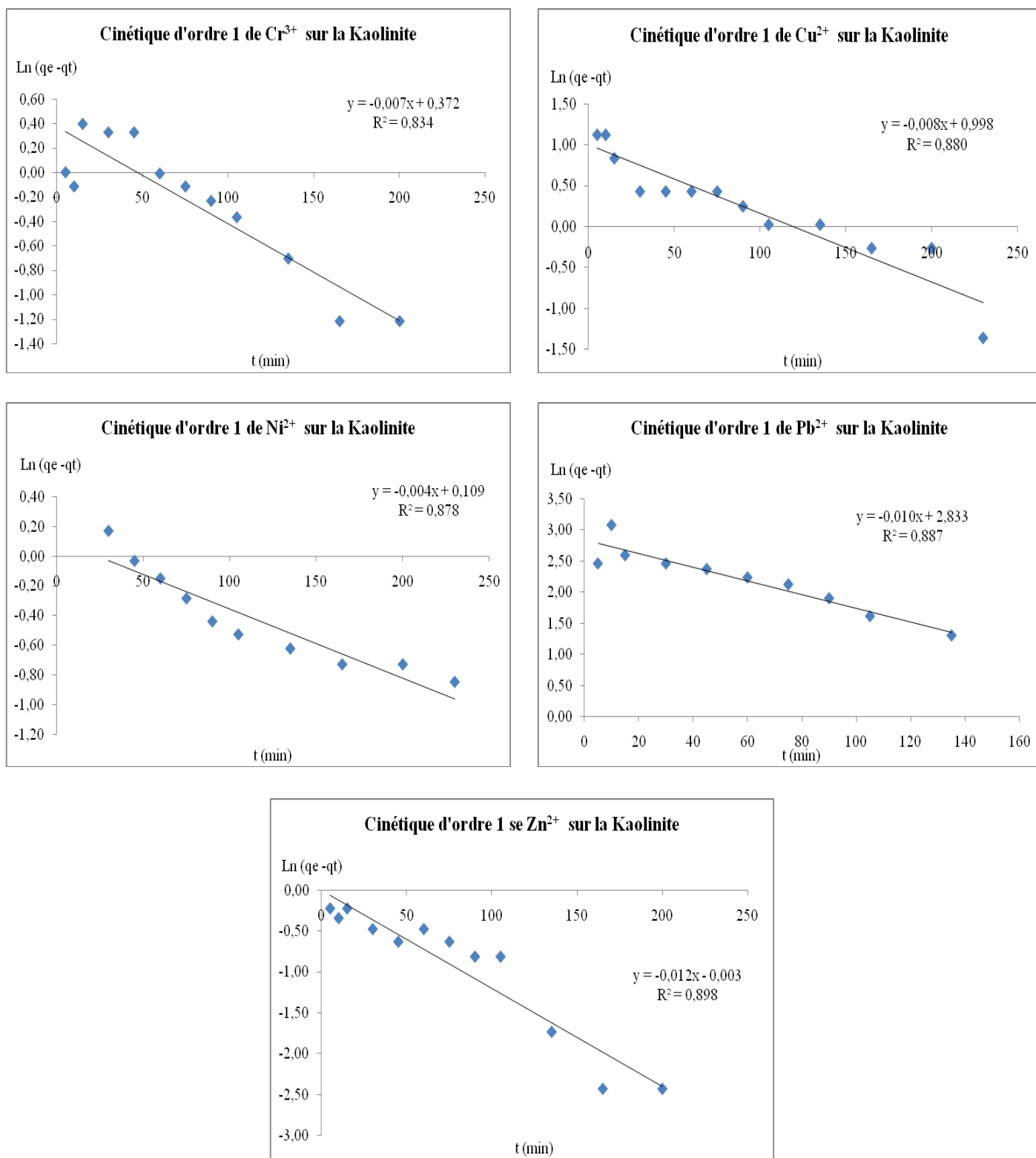


Figure V.13 : Courbes de la cinétique du premier ordre des métaux lourds par la Kaolinite

## Chapitre V : Adsorption des métaux lourds

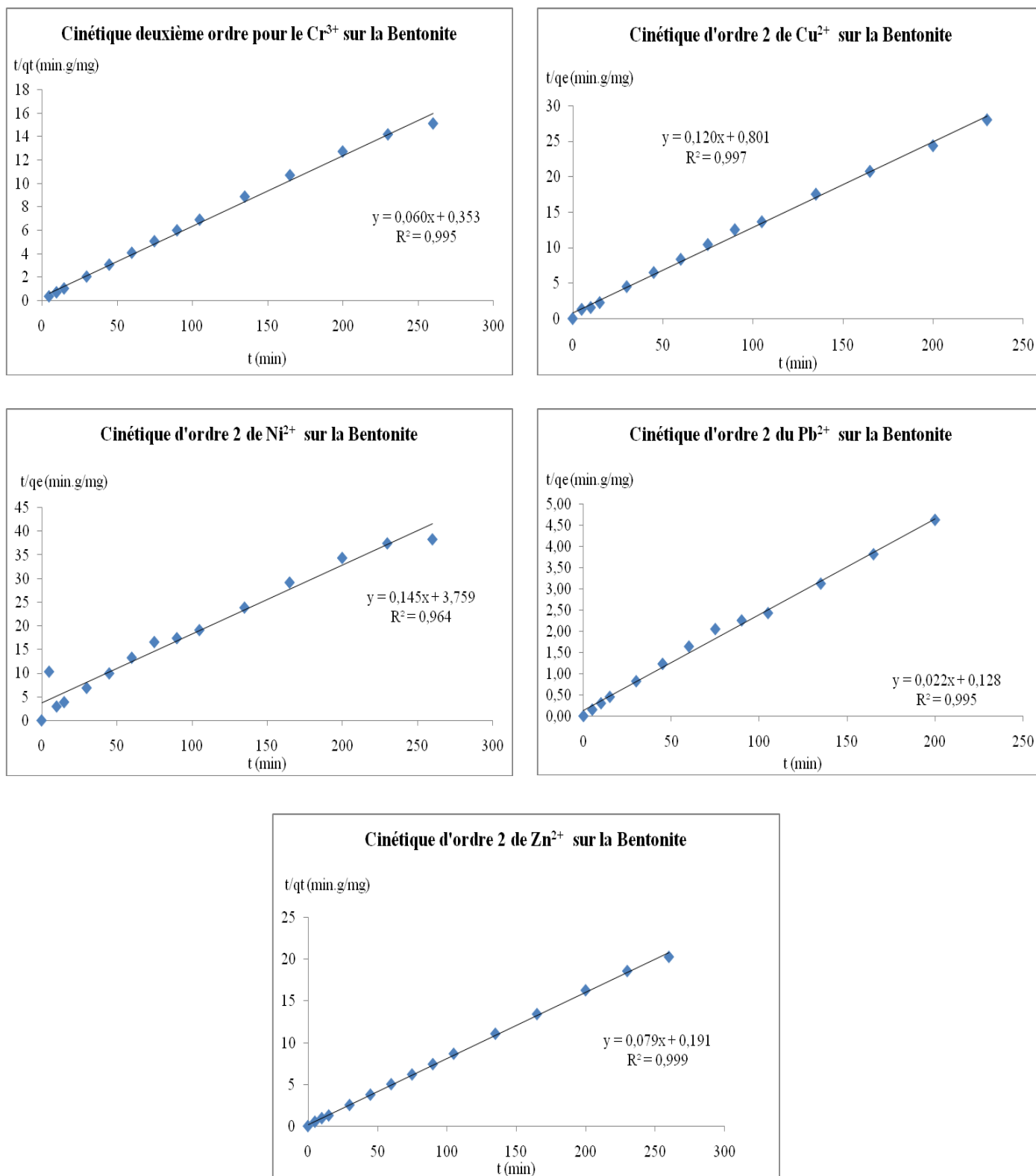


Figure V.14 : Courbes de la cinétique du pseudo second ordre des métaux lourds par la Bentonite

## Chapitre V : Adsorption des métaux lourds

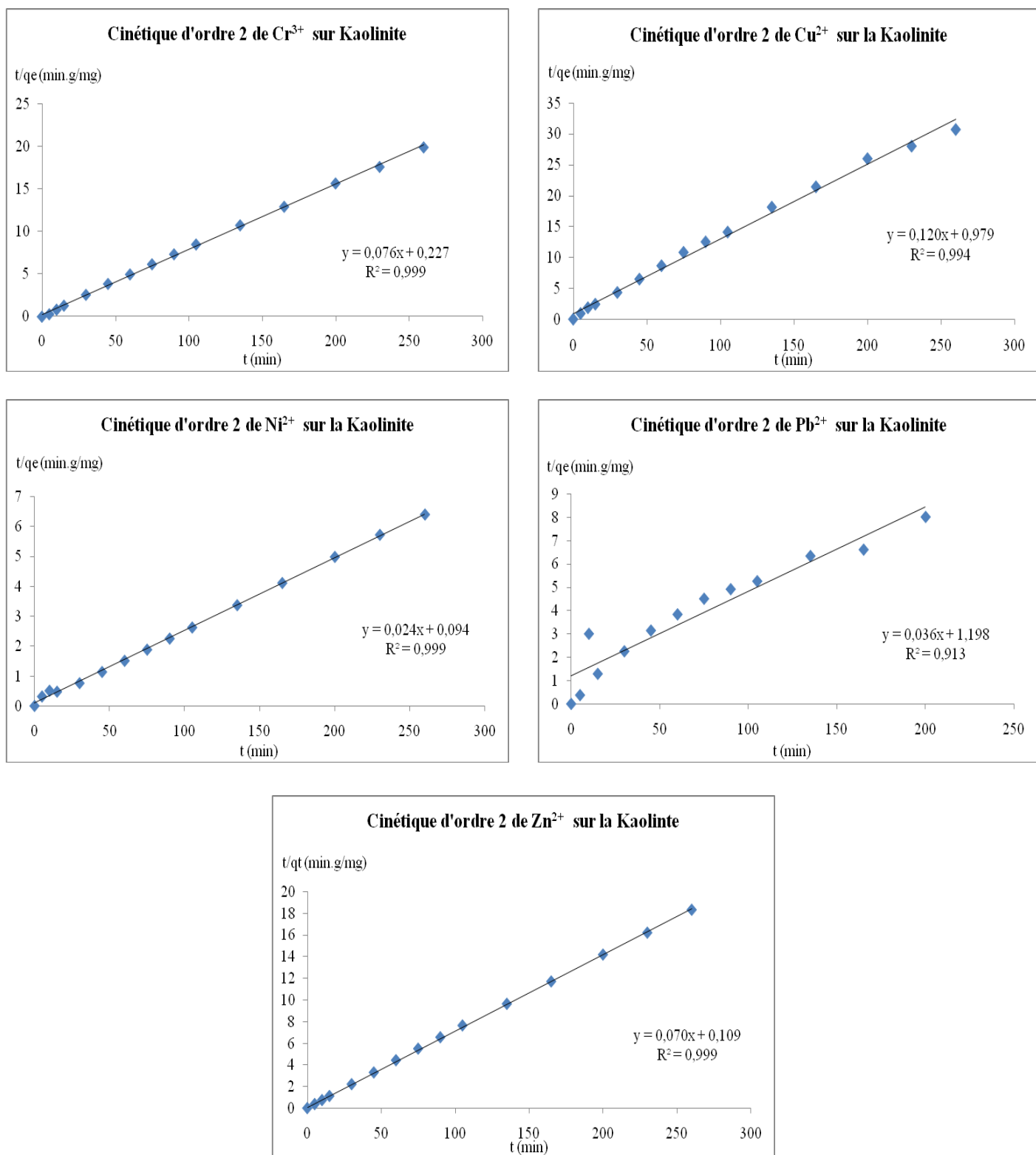


Figure V.15 : Courbes de la cinétique du pseudo second ordre des métaux lourds par la Kaolinite



## Chapitre V : Adsorption des métaux lourds

### V.2.6. Paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques pour les dix systèmes d'adsorption des cations métalliques sont obtenus de la même façon (voir chapitre V.9.5), pour l'adsorption du phénol en utilisant le modèle de Langmuir pour tous les systèmes afin de donner sens à l'évaluation. Les courbes de  $\ln(K)$  en fonction  $(1/T)$ , ont été faites pour tous les systèmes, et un ajustement linéaire raisonnable est obtenu pour chacun d'eux.

Les paramètres thermodynamiques ;  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  peuvent être calculés en utilisant les équations thermodynamiques. Cependant, il est intéressant de noter que dans le cadre de cette étude les paramètres  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  sont calculés à partir des données d'équilibre obtenues expérimentalement, ainsi des éventuelles erreurs liées aux conditions expérimentales peuvent apparaître.

La Figure V.14 pour la Bentonite et la Figure V.15 pour la Kaolinite montrent les graphiques représentant les dix systèmes. A partir des pentes et des ordonnées à l'origine de ces graphiques ; les valeurs de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  sont obtenues. Ainsi les valeurs obtenues pour tous les systèmes sont données dans les Tableaux V.10 et V.11 avec les valeurs de  $\Delta G^\circ$  calculées à partir des valeurs de  $K$  pour chaque poids équivalent de chaque cation de façon à avoir des résultats comparatifs par rapport à l'adsorption des espèces monovalentes.

$\Delta G^\circ$  a une valeur négative dans chaque système, ce qui indique un processus d'adsorption spontané. Une observation similaire a été reportée pour l'adsorption de certains de ces cations sur terre battue de la vermiculite minérale (fer de silicate de magnésium de l'hydroxyde d'aluminium hydraté) [174].

**Tableau V.10 :** Fonctions thermodynamiques de l'extraction des métaux lourds par la Bentonite

Adsorbats	$\Delta G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )			$\Delta H^\circ$	$\Delta S^\circ$
	298.15K	308.15K	318.15K	(kJ.mol <sup>-1</sup> )	(J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
<b>Cr<sup>3+</sup></b>	-1.657	-3.674	-5.004	48,330	168,025
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	-7.379	-8.003	-8.747	12.983	68.267
<b>Ni<sup>2+</sup></b>	-6.520	-7.955	-8.998	30.839	124.352
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	-8.481	-7.611	-6.020	45.037	122.299
<b>Zn<sup>2+</sup></b>	-4.718	-6.673	-8.143	46.405	171.809

## Chapitre V : Adsorption des métaux lourds

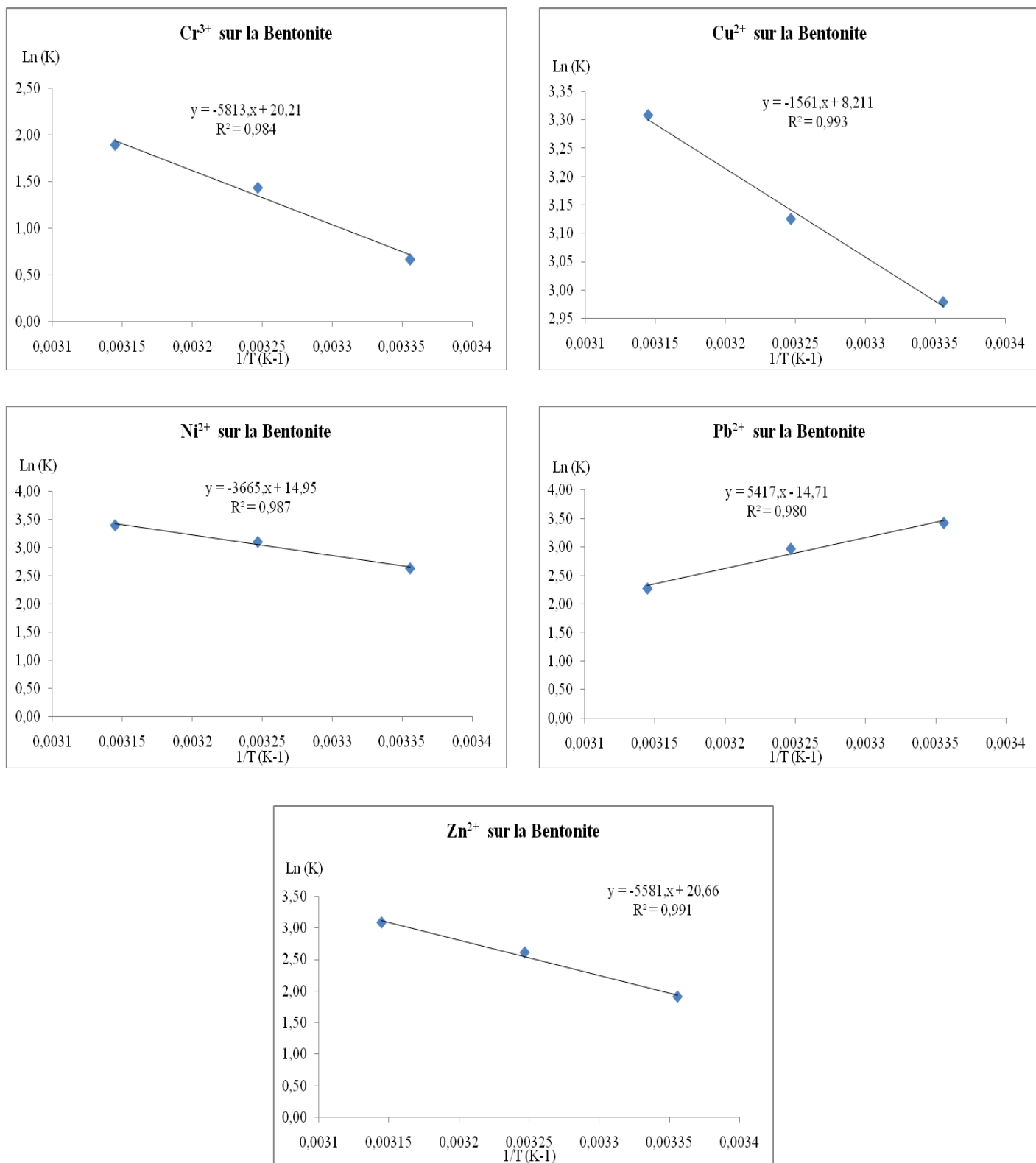
Pour le premier système :  $\Delta H^\circ$  a une valeur positive dans la gamme (12 à 48 KJ/mol), ce qui indique que le processus d'adsorption est endothermique. De même, pour  $\Delta S^\circ$  qui présente des grandes valeurs positives dans la gamme (68 à 172 J/mol.K), ce qui indique une augmentation sensible du désordre donc une diminution de l'ordre du processus d'adsorption.

**Tableau V.11** : Fonctions thermodynamiques de l'extraction des métaux lourds par la Kaolinite.

Adsorbats	$\Delta G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )			$\Delta H^\circ$	$\Delta S^\circ$
	298.15K	308.15K	318.15K	(kJ.mol <sup>-1</sup> )	(J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
<b>Cr<sup>3+</sup></b>	-1.657	-0.622	-0.970	12.130	35.867
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	-1.657	-1.026	-0.223	22.997	71.521
<b>Ni<sup>2+</sup></b>	-8.612	-4.810	-1.051	124.284	378.076
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	-1.657	-4.385	-6.034	63.742	220.022
<b>Zn<sup>2+</sup></b>	-1.657	-5.667	-8.646	102.645	350.543

Pour le deuxième système :  $\Delta H^\circ$  a une valeur positive dans la gamme (22 à 152 KJ/mol), ce qui indique que le processus d'adsorption est endothermique. De même, pour  $\Delta S^\circ$  qui présente des grandes valeurs positives dans la gamme (71 à 481 J/mol.K), ce qui indique une augmentation sensible du désordre donc une diminution de l'ordre du processus d'adsorption.

## Chapitre V : Adsorption des métaux lourds



**Figure V.16 :** Courbe de  $\ln(K)$  en fonction ( $1/T$ ) pour d'adsorption des ions métalliques par Bentonite

## Chapitre V : Adsorption des métaux lourds

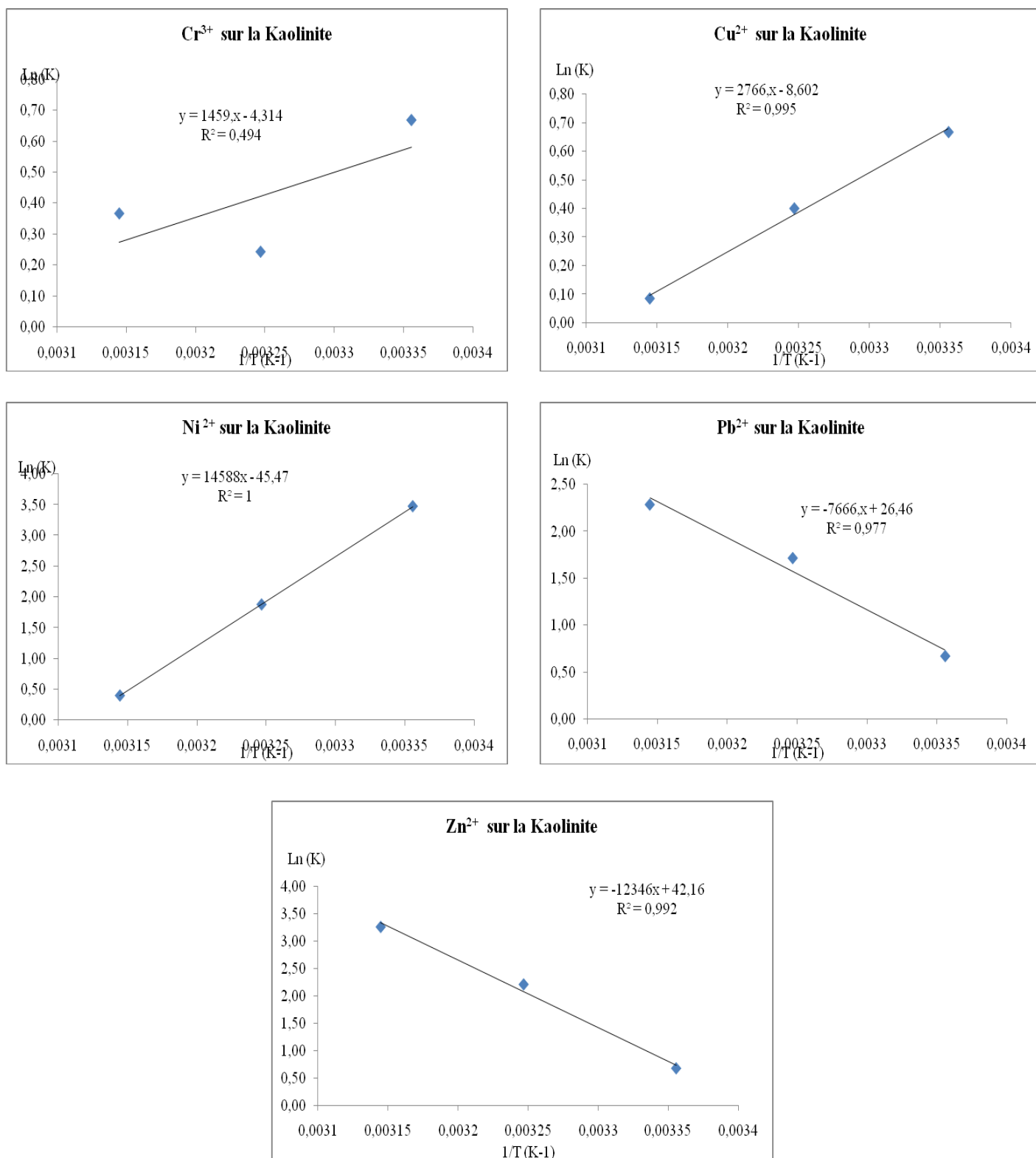


Figure V.15 : Courbe de  $\ln(K)$  en fonction de  $(1/T)$  pour l'adsorption des ions métalliques par Kaolinite

# Conclusion

## Conclusion

---

Au terme de cette étude, nous avons mis en évidence la faisabilité de la technique d'adsorption en utilisant deux argiles locales, à leur état pur et organiquement modifiées, ces deux argiles minérales algérienne à savoir Bentonite et Kaolinite comme adsorbants pour les polluants des eaux usées. Les résultats ont montré la possibilité d'utiliser ces deux argiles pour l'élimination du phénol et quelques cations des métaux lourds ciblés. Les argiles ont été purifiées, échantillonnées et caractérisées par diffraction des rayons X (DRX), fluorescence X (XRF), spectroscopie infrarouge FTIR et SEM. Les surfaces ont été déterminées à l'aide de la BET et la méthode d'adsorption du bleu de méthylène. La Capacité d'échange cationique (CEC) a été estimée à l'aide d'un procédé de complexe l'éthylène diamine du cuivre alors que le modificateur de charge était calculé à partir de l'analyse du carbone total.

La capacité d'adsorption du phénol par les argiles modifiées (B-HDTMA, B-PTMA, K-HDTMA et K-PTMA) a présenté un meilleur résultat par rapport aux argiles non modifiées. Toutefois, le meilleur rendement est constaté dans le cas de la Bentonite-HDTMA pour l'élimination du phénol. D'autre part, La capacité d'adsorption des cations métalliques  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et le  $\text{Ni}^{2+}$ , s'avère meilleure avec la kaolinite.

Le temps d'équilibre d'adsorption du phénol par la Bentonite et la Kaolinite et leurs formes modifiées est atteint dans l'intervalle de 120-180 mn et celui pour les cations métalliques varie dans l'intervalle de 105-260 mn.

La capacité d'adsorption du phénol par les argiles non modifiées et leurs formes modifiées augmente avec l'augmentation de pH de 2 à 10. Le pH retenu pour mener les recherches sur les isothermes d'adsorption du phénol par les argiles est de 6,5. Ce pH est dans la plage des valeurs de l'eau naturelle algérienne couramment rencontrées dans les applications environnementales. Par contre le taux d'élimination des cations métalliques augmente avec l'augmentation du pH de la solution. L'élimination optimale des ions  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  de la solution aqueuse sur les argiles a été observée à pH compris entre 5.3 et 6.3. Ceci nous a conduits à décider de procéder à une étude détaillée à la valeur réelle du pH de la solution aqueuse.

La cinétique d'adsorption du phénol ainsi que celle des cations métalliques est décrite par la cinétique du pseudo second ordre.

Les données expérimentales à deux températures (25 et  $45 \pm 0,1^\circ\text{C}$ ) pour les deux argiles et leurs formes modifiées pour l'élimination du phénol et les deux argiles pour l'élimination des cations métalliques s'accordent avec les isothermes de Langmuir, Freundlich et Dubinin Radushkevich.

## Conclusion

---

Les résultats thermodynamiques de l'adsorption du phénol, confirment un processus spontané indiqué par les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  dans chaque système. Par ailleurs les valeurs positives de  $\Delta H^\circ$ , indiquent que le processus d'adsorption est endothermique, par contre les valeurs positives de  $\Delta S^\circ$  dans chaque système, indiquent une augmentation du désordre du processus.

Les résultats thermodynamiques de l'adsorption des cations métalliques, confirment un processus spontané indiqué par les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  dans chaque système. Par ailleurs, pour  $\Delta H^\circ$ , les valeurs obtenues sont positives ce qui indiquant que le processus d'adsorption est endothermique. Par ailleurs, pour  $\Delta S^\circ$ , les valeurs sont positives montrant ainsi l'augmentation sensible du désordre du processus donc une diminution de l'ordre du processus d'adsorption.

**Ces paramètres thermodynamiques sont très utiles si les présents résultats seront utilisés dans des procédés industriels à grande échelle.**

Les résultats obtenus dans le cadre de nos expériences sont très satisfaisants, ces expériences ont montré que ces argiles locales peuvent apporter des solutions efficaces et constituer une alternative gagnante pour l'élimination du phénol et de quelques cations des métaux lourds. Nous recommandons ainsi pour une exploitation future de notre étude ce qui suit :

- L'utilisation d'une cascade des argiles minérales Algériennes comme adsorbants peuvent apporter de meilleurs résultats pour remédier aux problèmes d'interférences existantes entre les différents polluants.
- Les travaux futurs devront être étendus pour suivre l'élimination de chaque polluant par l'adsorbant sélectionné en présence d'autres polluants puisqu'il s'agit d'une condition préalable à l'application réelle.

Les échantillons d'argiles (Bentonite et kaolinite) utilisés comme adsorbants lors de notre étude, ont pu révéler une excellente efficacité pour l'élimination des polluants de l'eau. Ces deux argiles présentent des caractéristiques minéralogiques et texturales très appréciables. Vu qu'elles sont parmi nos ressources naturelles qui se trouvent en abondance dans des gisements inexploités, surtout dans la région de Maghnia et Annaba. Elles peuvent donc, présenter un réel potentiel commercial avec un avantage concurrentiel, ainsi leur valorisation au niveau local peut dévoiler une ressource précieuse pour la diversification et le développement de notre économie si elles trouvent le chemin du marché international.

# Glossaire



## Glossaire

<b>Alcalis</b>	Oxydes des métaux alcalins proches de la soude par leurs propriétés chimiques
<b>Anorthite</b>	Espèce minérale faisant partie des silicates, sous-groupe des métamorphiques et dans les roches magmatique tecto-silicates. On peut trouver de l'anorthite dans les roches métamorphiques et dans les roches magmatiques.
<b>Apolaire</b>	Qui se rapporte à quelque chose qui est dépourvue de pôle.
<b>Brucite</b>	C'est la forme minérale de l'hydroxyde de magnésium, de formule chimique $Mg(OH)_2$ . C'est un produit courant de l'altération de la péri-clase dans le marbre
<b>Bentonite</b>	Argile smectique gonflante de la famille des montmorillonites. (Elle est employée pour le raffinage du pétrole, la préparation de couleurs et vernis et, mélangée à l'eau, comme fluide dans les forages.)
<b>Calcite</b>	Carbonate naturel de calcium cristallisé, de formule $CaCO_3$ , rhomboédrique, présentant une forte biréfringence (spath d'Islande). [Sa densité est de 2,71, et sa dureté 3. C'est le principal constituant des roches carbonatées.]
<b>Catéchol</b>	Le pyrocatéchol est le benzène-1,2-diol, connu aussi sous le nom de catéchol. C'est l'isomère ortho du benzène-diol, portant deux fonctions hydroxyles OH de formule brute $C_6H_6O_2$ utilisé dans de nombreuses synthèses organiques.
<b>Chaoite</b>	Appelé aussi carbone blanc c'est un minéral décrit comme une forme allotropique de carbone dont l'existence est contestée. Légèrement plus dur que le graphite, avec une couleur de réflexion du blanc au gris
<b>Chitosan</b>	Dérivé de la chitine, un composé particulièrement abondant dans les carapaces de crustacés. Comme la cellulose, la chitine est une fibre mais elle a en plus des propriétés chimiques et biologiques exceptionnelles utilisables dans de nombreuses applications industrielles et médicales.
<b>Cloisite</b>	Argile naturelle de type montmorillonite, appartenant à la famille des smectites di-octaédriques
<b>Concomitante</b>	Qui se produit ou se présente en même temps qu'un autre fait considéré comme principal, ou qui lui succède immédiatement.
<b>Crésol</b>	Mélange des trois isomères du méthyle-phénol ( $CH_3-C_6H_4OH$ ) en position ortho-, méta- et para-, qui sont tous d'odeur désagréable, mais moins toxiques que le phénol ordinaire.
<b>Feldspath</b>	Minéral à base de silicate double, d'aluminium, de potassium, de sodium ou de calcium
<b>Galvanoplastie</b>	C'est de l'électrolyse, un traitement de surface sur un objet par un dépôt électrolytique.
<b>Gibbsite</b>	Espèce minérale de formule chimique $Al(OH)_3$ avec des traces de : Fe ; Ga. C'est un important minerai d'aluminium et l'un des trois composés minéraux qui constituent la bauxite avec la boehmite ( $AlO(OH)$ ) et la diaspore ( $HAIO_2$ ).
<b>Gypse</b>	Sulfate hydraté naturel de calcium monoclinique, de faible dureté, usuellement appelé pierre à plâtre. (Il se présente sous des aspects divers [gypse fer de lance, gypse saccharoïde, albâtre gypseux]. C'est un constituant essentiel des évaporites. En le chauffant, il produit le plâtre par déshydratation partielle ; il sert aussi d'ajout au clinker pour ciment.)

## Glossaire

<b>Halloysite</b>	Espèce minérale du groupe des silicates sous-groupe des phyllo-silicates de formule $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ avec des traces de Ti, Ca, Na, K, Fe, Cr, Mg, Ni et Cu
<b>Hectorite</b>	Minéral argileux de type TOT ou 2:1. C'est une sméctite tri-octaédrique de formule structurale : $Nax (Mg_{3-x}, Lix) Si_4O_{10}(OH)_2$ avec x souvent égal à 0.3. D'aspect grisâtre à blanc, elle est formée par l'altération hydrothermale des cendres volcaniques des tufs riches en silice.
<b>Illite</b>	Nom d'un groupe de minéraux argileux non gonflants.
<b>Kaolinite</b>	Espèce minérale composée de silicate d'aluminium hydraté, de formule $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ du groupe des silicates, sous-groupe des phyllo-silicates: (hydroxyde en aluminium de silicate).
<b>Kératinisation</b>	Processus normal ou pathologique d'accumulation de kératine (protéine, synthétisée et utilisée par de nombreux êtres vivants comme élément de structure,) dans les cellules de l'épiderme ou d'une muqueuse.
<b>Lyophilisation</b>	Dessiccation d'un produit préalablement surgelé, par sublimation. Le solvant sublimé est généralement de l'eau, mais ce peut être également un alcool.
<b>Mica</b>	Nom d'une famille de minéraux, du groupe des silicates sous-groupe des phyllo-silicates formé principalement de silicate d'aluminium et de potassium. Avec le quartz et le feldspath, il est l'un des constituants du granite.
<b>Monomère</b>	Molécule qui, par enchaînements successifs avec des molécules identiques ou différentes, donne naissance à une structure polymère.
<b>Montmorillonite</b>	Minéral composé de silicate d'aluminium et de magnésium hydraté, de formule $(Na, Ca)O_3 (Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ , et appartenant au groupe de la smectite, de la famille des phyllo-silicates. Elle est aussi appelée Terre de Sommières, (hydroxyde en aluminium hydraté de silicate de magnésium de sodium et de calcium).
<b>Magnétite</b>	Sulfate hydraté naturel de calcium monoclinique, de faible dureté, usuellement appelé pierre à plâtre. (Il se présente sous des aspects divers [gypse fer de lance, gypse saccharoïde, albâtre gypseux]. C'est un constituant essentiel des évaporites. En le chauffant, il produit le plâtre par déshydratation partielle ; il sert aussi d'ajout au clinker pour ciment.)
<b>Muscovite</b>	Variété de mica blanc qui est un silicate hydraté naturel d'aluminium et de potassium, que l'on rencontre dans les granites et les micaschistes. (Elle est utilisée industriellement comme isolant.)
<b>Nitron</b>	Dérivé du triazole employé pour la recherche et le dosage des ions nitrate et perchlorate.
<b>Octaédrique</b>	Qui a la forme de l'octaèdre (solide à huit faces.)
<b>Organophilique</b>	Ayant une forte affinité pour les composés organiques –Utilisé en particulier de colloïdes qui gonflent et forment des solvates dans les liquides organiques couramment utilisés comme solvant
<b>Pillaring</b>	Soulèvement rapide des nuages de fumée due à la chaleur produite par la combustion existant dans les courants de convection.
<b>Polythène</b>	Matière plastique obtenue par polymérisation de l'éthylène
<b>Pyrophyllite</b>	Ressemblant au talc, la pyrophyllite est un phyllo silicate d'alumine. Sa formule chimique est la suivante : $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$ , ou $Al_2O_3, 4 SiO_2, H_2O$ . Elle possède une certaine aptitude à être en feuillets.

## Glossaire

<b>Quartz</b>	Bioxyde de silicium c'est Variété plus ou moins pure de silice cristallisée.
<b>Rinneite</b>	Un chlorure rhomboédrique de fer, de potassium et de sodium, $K_3FeNaCl_6$ , qui est connu comme incolore, rose pâle, violet, ou des masses de granulés jaunes à partir de dépôts salins
<b>Sépiolite</b>	Minéral du groupe des argiles à structure fibreuse. Le nom de ce minéral dérive d'un terme grec ancien, francisé en sépion et qui désigne l'os de seiche.
<b>Siloxane</b>	Les siloxanes sont une classe de composés du silicium dont la formule empirique est $R_2SiO$ , où R est un groupe radical qui peut être organique.
<b>Smectite</b>	Argile gonflante, utilisée pour le dégraissage des peaux sous le nom de terre à foulon.
<b>Sorption</b>	Processus par lequel une substance est adsorbée ou absorbée sur ou dans une autre substance.
<b>Tétraédrique</b>	Qui a la forme d'un tétraèdre, (Polyèdre convexe qui a quatre faces).
<b>Uranyle</b>	L'ion uranyle est le cation de formule $UO_2^{2+}$ dans lequel l'uranium est à son état d'oxydation +6. Cette oxydation forme des sels avec les acides.
<b>Vermiculite</b>	Minéral naturel de formule chimique $(Mg, Ca)_7(Mg, Fe, Al)_6(Al, Si)_8O_{22}(OH)_4 \cdot 8H_2O$ formé par l'hydratation de certains minéraux basaltiques, et souvent associé dans la nature à l'amiante
<b>Volkonskoite</b>	Minéral monoclinique – prismatique, contenant de l'aluminium, du calcium, du chrome, de l'hydrogène, le fer, le magnésium, l'oxygène, le silicium
<b>Witherite</b>	Carbonate naturel de baryum $BaCO_3$ , orthorhombique.

# Références bibliographiques

## Références bibliographiques

### Références bibliographiques

[1]	UNEP, Water policy and strategy, the United Nation Environment Programmes. <a href="http://www.unep.org">http://www.unep.org</a> . (2004).
[2]	P. Rogers, Fresh water crisis, Scientific American, 229(2), August (2008).
[3]	N. N. Dutti, S. Brothakur, and R. Baruah, A novel process for recovery of phenol from alkaline wastewater: Laboratory study and predesign cost estimate. Water Environmental Research, Vol. 70, pp. 4-9 (1998).
[4]	C. Baird, "Environmental Chemistry"; W.H. Freeman and Co., New York (1995).
[5]	J. G. Dean, F. L. Bosqui, and K. L. Lanouette. Removing heavy metals from wastewater. Environmental Science and Technology, Vol. 6, pp. 518-524 (1972).
[6]	World Health Organization, WHO, Guideline for drinking water quality, Geneva, 1-2 (1984).
[7]	M. C. Vander Leeden, F. I. Troise, and D. K. Tode, The Water Encyclopedia, 2 <sup>nd</sup> Edition, Lewis Publisher, Michigan (1990).
[8]	J. T. Nyangababo, L. Henry, and E. Omutange, Heavy metal contamination in plants, sediments, and air precipitation of katonga, simiyu, and nyando wetlands of Lake Victoria basin, East Africa. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 75, 189–196. (2005).
[9]	M. M. Rao, A. Ramesh, G. P. C.Rao, and K. Seshaiyah, K. Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from Ceibapentandra hulls, J. Hazard. Mater. B 129, 123–129. (2006).
[10]	V. K. Gupta, P. Singh, and N. Rahman, N. Adsorption behavior of Hg (II) and Cd (II) from aqueous solution on Duolite C-433: a synthetic resin, J. Colloid Interf. Sci. 275, 398–402. (2004).
[11]	Guggenheim, Stephen; R. T. Martin, Definition of clay and clay mineral: Journal report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. <i>Clays and Clay Minerals</i> 43: 255–256 (1995).
[12]	C.Viseras;, A.Lopez –Galindo, , Appl. Clay Sci., 14, page 69 (1999).
[13]	G. W. Brindley; G.Brown "Crystal Structures of Clay Minerals and their X – Ray Identification", Mineralogical Society: London (1984).
[14]	R. E. Grim, "Clay Mineralogy", 2 <sup>nd</sup> Ed.; McGraw-Hill Book Company: London (1968).
[15]	R.F.Giese; C. J.Van Oss, "Colloid and surface properties of clays and related minerals"; Vol. 105, Marcel Dekker: New York (2002).
[16]	J. K. Mitchell; Fundamentals of soil behaviour; John Wiley & sons, Inc. New York (1993).
[17]	R. W. McCabe, Chapter 6, in "Inorganic Materials"; Bruce, D.W., O'Hare, D., Eds, John Wiley and Sons Ltd: New York (1992).
[18]	S. W. Bailey, Clays Clay Miner., 39, page 184 (1991).
[19]	A. C. D. Newman, "Chemistry of Clays and Clay minerals", Monograph No. 6, Mineralogical Society: London (1987).
[20]	A. G. Cairns–Smith, H. Hartman, "Clay minerals and the origin of life", Cambridge University Press: Cambridge (1986).
[21]	W. E. Worrall, "Clays: Their Nature, Origin and General Properties"; McClaren and Sons: London (1968).
[22]	R. N Yong, A. M. O.Mohamed; B. P.Warkentin, "Principles of Contaminant Transport in Soils" Elsevier: New York (1992).
[23]	Kaviratna, P.D., Pinnavaia, T. J., Schroeder P.A., J. Phys. Chem. Solids, 57(12), page 1897 (1996).
[24]	C.G. Wall "Materials and Technology"; Vol.4; Codd, L.W.; Ed; Longman: London (1972).
[25]	R. H. S. Robertson, "Fuller's Earth –A history", Volturna Press: Kent, UK. (1986).

## Références bibliographiques

[26]	C. Viseras, A. Lopez –Galindo; Appl. Clay Sci., 14, page 69 (1999).
[27]	E. Gamiz, J. Linares, R. Delgado; Appl. Clay Sci., 6, page 359 (1992).
[28]	D. Merabet and H. Belkacemi. Mineralogical and chemical characterization of kaolin from Tamazert, Annales de Chimie (Paris, France), 28(5), 61-83 (2003).
[29]	A. Boukerroui and M. S. Ouali, Activation of bentonite by an ammonium salt: Evaluation of the exchange capacity and of specific surface area, Annales de Chimie (Paris), 25(7), 583-590 (2000).
[30]	V. Vipasiri, L. Shaomin, J. Bo, C. W. K. Chris, and S. Chris; Adsorption of Congo red by three Australian kaolins, Appl. Clay Sci., 43, 465–472 (2009).
[31]	B. K. Nandi, A. Goswami, and M. K. Purkait; Table 222 shows the results of analysis kaolinite Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, J. Hazard. Mater. 161, 387–395 (2009).
[32]	A.C. Newman; Chemistry of clays and clay minerals. Longman scientific and technical. UK (1987).
[33]	M. Sunjue, S.M. Musleh, M. Tatanji, G. Derwish, Urea and thiourea Jordanian modified kaolinite as adsorbent of phenolics in aqueous solution, Ultra Science, 18, 25-38 (2006).
[34]	W.B. Jepson, and J.B. Rowse; The composition of kaolinite-an electron microscope microprobe study. Clays and clay minerals. 23. 310-317 (1975).
[35]	A. Boulmoukh, Y. Berredjem K. Guerfi and A. Gheid, Kaolin from djebeldebbagh mines Guelma, Algeria. Research journal applied sciences, 2(4), 435-440 (2007).
[36]	R. D. Gougeon, M. Souldard, J. Mieheä-Brendleä, Cheäzeau Jean-Michel, R. Le Dred, P. Jeandet, and R. Marchal; Analysis of Two Bentonites of Enological Interest before and After Commercial Activation by Solid Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , J. Agric. Food Chem., 51, 4096-4100 (2003).
[37]	D. C. Ayres and B. J. Alloway. Chemical principle of environmental pollution, Blackie Academic and Professional, London, (1993).
[38]	S. Dib and M. Boufatit. Equilibrium study of adsorption of Pb <sup>2+</sup> from aqueous solution onto Algerian bentonite clay. Desalination and water treatment, 5(1-3), 106-110 (2009).
[39]	H. Murray, Applied Clay Mineralogy, (1 <sup>st</sup> Ed), Amsterdam: Elsevier publications, (2007).
[40]	S. E. Bailey, T.J. Olin, R. M. Bricka, D. D. Adrian; Water Res., 33 (11), page 2469 (1999).
[41]	A. Aouad, T. Mondalia and F. Bergaya, A novel of Al Pillared, montmorillonite prepared for potential industrial up scaling, applied clay science, 28(1-4)? 175-182 (2005).
[42]	F. Bergaya, A. Aouad and T. Mondalia, Pillared clays and clay minerals, development in clay science, Handbook of clay science, 393-421 (2006).
[43]	F. Bergaya and G. Lagaly, General introduction clays, clay minerals and science, development in clay science, Handbook of clay science, 1-18 (2006).
[44]	S. Rachida, Ion – Calix (4) Arene Pyridine Interactions and the Removal of Heavy Metal Cations From Water by a Naturally Occurring Clay. Ph.D Thesis, University of Marrakech, Morocco (2007).
[45]	G. Sheng, S. XU; S.A. Boyd; Water Res., 30 (6), page 1483 (1999).
[46]	R. M. Barrer, and G. S. Perry, "Sorption of mixture, and selectivity in alkylammoniummontmorillonites. Part 1. Monomethylammoniumbentonite." J. Chem. Soc., Faraday Trans 1: page 842 (1961a). R. M. Barrer, and G. S. Perry, "Sorption of mixture, and selectivity in alkylammoniummontmorillonites. Part 2. Tetramethylammoniummontmorillonite." J. Chem. Soc., Faraday Trans 1: page 850 (1961).
[47]	A. Adamson; "Physical Chemistry of Surface", 4 <sup>th</sup> edition, Wiley, New York (1984).
[48]	P. W. Atkins; Physical Chemistry, 8th edn. Oxford University Press, Oxford (2006).
[49]	W. J. Weber, "Adsorption", Physicochemical Process for Water Quality Control, 2 <sup>nd</sup> edition, John Wiley and Sons, New York, page 199-259. (1972).



## Références bibliographiques

[50]	C.H. Giles, S.N. MacEwans, Nakhwa and D. Smith; "Studies in Adsorption, Part XI: A System of Classification of Solution Adsorption Isotherm Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Area of Solids", J. Chem. Soc., 786, page 3973 (1960).
[51]	A.W. Adamson and A.P. Gast, Physical chemistry of surfaces, 1 <sup>er</sup> Ed. J. Wiley, New York, (1997).
[52]	G. Limousin, J.P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V.Barthe`s and M. Krimissa . Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. Applied Geochemistry, 22, 249–275, (2007).
[53]	I. Langmuir; The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, J. Am. Chem. Soc., 40(9), 1361-1403 (1918).
[54]	H. M. F. Freundlich; Uber die adsorption in losungen. Z. Phys. Chem., 57, 385-470 (1906).
[55]	B.S. Krishna, D.S.R. Murty and B.S.J. Prakash, Thermodynamics of chromium (IV) anionic species sorption onto surfactant-modified montmorillonite clay, J. Colloid Interf. Sci. 229, 230-237. (2000).
[56]	A. Sari, M. Tuzen, D. Citak, and M. Soylak; Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb (II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay, J. Hazard. Mater. 149, 283–291 (2007).
[57]	M.L. Davi and F. Gnudi, phenolic compounds in surface water, water research Vol. 33 N° 14, 3213-3219 (1999).
[58]	J.K.Fawell and S. Hunt, environmental toxicology, organic pollutants, Ellis Horwood Limited, West Sussex (1988).
[59]	N.N. Dutta, S. Brothakur and R. Baruah, Anoval process for recovery of phenol from alkaline wastewater, laboratory study and predesign cost estimate, water environmental research Vol. 70, 4-9 (1998).
[60]	H. Peavy, D. Rowe and G. Tchobanoglous, environmental engineering McGraw Hill, Singapore (1985).
[61]	G.M. Masters, introduction to environmental engineering and sciences, Prentice Hall, New Jersey (1991).
[62]	I. G. Rashed, M. A. Hanna, H. F. El-Gamal, A. A. Al-Sarawy and F. K. M. Wali. overview on chemical oxidation technology in wastewater treatment. Ninth International Water Technology Conference, Sharm El-Sheikh, Egypt, IWTC9 (2005).
[63]	R. Munter. Advanced oxidation processes- current status and prospects. Proc. Estonian Acad. Sci. Chem., 50, 2, 59–80 (2001).
[64]	S. H. Lin, R. C.Hsiao, and R. S. Juang; Removal of soluble organics from water by hybrid process of clay adsorption and membrane filtration, J. Hazard. Mater. B135, page 134 (2006).
[65]	F. A. Banat, B. Al-Bashir, S. Al-Asheh, and O. Hayajneh; Adsorption of phenol by bentonite, Environ. Pollution, 107, page 391 (2000).
[66]	P. S. Nayak, and B. K. Singh; Removal of phenol from aqueous solutions by sorption on low coast clay, Desalination, 207, page 71 (2007).
[67]	B. C. Pan, Y. Xiong, , A. M. Li, Q. Su; Chen, J. L. and Zhang, Q. X., Role of amination of polymeric adsorbent on phenol adsorption from aqueous solutions, Chemosphere, 51, page 953 (2003).
[68]	C. Q. Yuan, X. J. Bo, C. X. Qing, J. X. Y. Yu, H. Zhu and X. Ming; The adsorption of phenol, m-cresol and m-catechol on a $\beta$ -cyclodextrin derivative-grafted chitosan and the removal of phenols from industrial wastewater, Adsorption Sci. and Technol., 24(7), page 547 (2006).
[69]	Z. Qi-wei, W. Gui-xian; Study on the kinetic and the thermodynamic parameters for adsorption of phenol by bamboo-charcoal, Shengwuzhi, HuaxueGongcheng, 42(2), page 19 (2008).
[70]	G. R. Alther; Using organo clays to enhance carbon filtration, Waste Manag. 22, page 507 (2002).

## Références bibliographiques

[71]	J. Q. Jiang, C. Cooper, S. Ouki; Comparison of modified montmorillonite adsorbents Part I: Preparation, characterization and phenol adsorption, <i>Chemosphere</i> , 47, page 711 (2002).
[72]	J. Smith, S. Bartlett-Hunt, S. Burns; Sorption and permeability of gasoline hydrocarbons in organobentonites porous media, <i>J. Hazard. Mater.</i> B96, page 91 (2003).
[73]	Z.Z. Zhang; Sparks, D.L and Schriver. N. C., "Sorption and desorption of quaternary amine cations on clays." <i>Environ. Sci. Technol.</i> 27, page 1625 (1993).
[74]	S. Xu and S.A. Boyd; "Cation exchange chemistry of hexade-cyltri-methyl-ammonium in a subsoil containing vermiculite." <i>Soil Sci. Soc. Am. J.</i> 58, page 1382 (1994).
[75]	S. Xu, and S.A. Boyd; "Cationic surfactant sorption to vermiculite subsoil via hydrophobic bonding." <i>Environ. Sci. Technol.</i> 29, page 312 (1995).
[76]	S. Richard, and A. Bouazza; Phenol adsorption in organomodified basaltic clay and bentonite, <i>Applied Clay Science</i> , 37, page 133 (2007).
[77]	B. Ihaddadene, L. Tifoutil, A. H. Al-Dujaili, N. Gherraf, Enhancing Batch Adsorption capacity of Bentonite, Kaolinite and their Organomodified Forms for Phenol removal, <i>International Journal of ChemTech Research</i> , Vol.8, No.4, pp 1749-1762, (2015).
[78]	M. Akcay and G. Akcay; The removal of phenolic compounds from aqueous solutions by organophilic bentonite, <i>J. Hazard. Mater.</i> B113, page 189 (2004).
[79]	A. Yildiz, and A. Gur, Adsorption of phenol and chlorophenols on pure and modified sepiolite, <i>J. Serb. Chem. Soc.</i> , 72(5), page 467 (2007).
[80]	M. Sunjug, S. M. Musleh, M. Tutanji and G. Derwish; Urea and thiourea Jordanian modified kaolinite as adsorbent of phenolics in aqueous solution, <i>Ultra Sci.</i> , 18(1), page 25 (2006).
[81]	L. Na, H. Junli and C. Chongwei; Influence of different preparation method on performance and structure of organic modified montmorillonite adsorbent, <i>Abstracts of Papers</i> , 235 <sup>th</sup> ACS National Meeting, New Orleans, LA, United States, April 6-10, 2008 (2008).
[82]	J. C. Lazo, A. E. Navarro, M. R. Sun-Kou and B. P. Llanos; Use of modified clays for the adsorption of phenol from aqueous solutions. <i>Revista de la Sociedad Quimica del Peru</i> , 73(3), page 166 (2007).
[83]	C. Tianming, W. Shihe, X. Qi and Y. Jinlong; Study on the adsorption capacity of phenol by chitosan coated bentonite, <i>HuagongShikan</i> , 20(7), page 1 (2006).
[84]	Jarrayalkram, Fourmentin Sophie, Benzina, Mourad, Bouaziz, Samir; <i>Chemical Geology</i> , 275(1-2), (1-8), (2010).
[85]	H. Azejjel, J. M. Ordax, K. Draoui, M. S. Rodriguez-Cruz; Sanchez-Martin, M. J <i>Applied Clay Science</i> , 49(3), (120-126) (2010).
[86]	R. VijayalakshmiPuranik, Kumar Prakash, Y. S. Bhat, B. S. Jai Prakash; <i>Journal of Porous Materials</i> , 17(4), (485-490) (2010).
[87]	Ryu, Chun-Yong; Yeo, Sang-Do. <i>Korean Journal of Chemical Engineering</i> , 27(2), (602-608) (2010).
[88]	Araceli, Jacobo-Azuara <i>Abstracts</i> , 65th Southwest Regional Meeting of the American Chemical Society, El Paso, TX, United States, November 4-7, SWRM-193 (2009).
[89]	Suciu, Nicoleta A.; Capri, Ettore. <i>Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes</i> , 44(6), (525-532) (2009).
[90]	Froehner, Sandro; Martins, Raquel Fernandes; Furukawa, Willian; Errera, Marcelo Risso. <i>Water, Air, &amp; Soil Pollution</i> , (199(1-4), (107-113)). Mockovciakova, A.; Orolinova, Z. <i>Chemine Technologija (Kaunas, Lithuania)</i> , (1), (47-50) (2009).
[91]	A. F. Freitas, M. F. Mendes, G. L. V. Coelho, <i>Chemical Engineering Communications</i> 196(7), (824-840) (2009).
[92]	M. A. Hassan, H. M. Eissa, A. M. Mohammed, Adsorption of phenol and o-cresol from dilute aqueous solution on Bentonite clay. <i>Journal of International Environmental Application &amp; Science</i> , 6(4) 547-552, (2011).



## Références bibliographiques

[93]	M. Djebbar, F. Djafri, M. Bouchekara, and A. Djafri, Adsorption of phenol on natural clay. <i>Applied Water Science</i> , (2), 77-86, (2012).
[94]	O. Abdelwahaba, and N. Amin, Adsorption of phenol from aqueous solutions by <i>Luffa cylindrica</i> fibers: Kinetics, isotherm and thermodynamic studies. <i>Egyptian Journal of Aquatic Research</i> , (39), 215–223, (2013).
[95]	L. Shangchao; Z. Jinxuan; X. Gaifeng, The study of organic bentonite competitive adsorption model for phenol and Cr <sup>6+</sup> based on MATLAB, <i>Applied Mechanics and Materials</i> , 675-677, (2014).
[96]	H. Ruihua; W. Bo; Y. Bingchao; Z. Dongsheng; Z. Zengqiang, Preparation and simultaneous adsorption of an organobentonite towards phenol and Cr(VI). <i>Desalination and Water Treatment</i> , 52(31-33) 5923-5930, (2014).
[97]	N. Rincón-Silva, J. Moreno-Piraján, and L. Giraldo, Thermodynamic Study of Adsorption of Phenol, 4-Chlorophenol, and 4-Nitrophenol on Activated Carbon Obtained from Eucalyptus Seed. <i>Journal of Chemistry</i> , 1-12, (2015).
[98]	S. V. Badmaeva, S. Ts. Khankhasaeva, Regularities of phenol adsorption from aqueous solutions on carbon-mineral materials obtained from bentonite clay, <i>Colloid Journal</i> , 77(6), 685-691, (2015).
[99]	L. Hong; R. Xia; Z. Dongye; F. Xianyuan; F. Tao, Enhanced Adsorption of 2,4-Dichlorophenol by Nanoscale Zero-Valent Iron Loaded on Bentonite and Modified with a Cationic Surfactant. <i>Industrial &amp; Engineering Chemistry Research</i> , 56(1) 191-197(2017).
[100]	O. Lacin, B. Bayrak, O. Korkut, And E. Sayan; Modeling of adsorption and ultrasonic desorption of cadmium (II) and zinc (II) on local bentonite, <i>Journal of Colloid and Interface Science</i> , 292, 330-335 (2005).
[101]	F. Ayari, E. Srasra, and M. Ayadi; Retention of Lead from an Aqueous Solution by Use of Bentonite as Adsorbent for Reducing Leaching from Industrial Effluents, <i>Desalination</i> , 206, 270-278 (2007).
[102]	A. Oliveira, A. Bocio, T. Trevilato, A. Takayanagui, J. Domingo And S. Munoz; Heavy Metals in Untreated/Treated Urban Effluent and Sludge from a Biological Wastewater Treatment Plant, <i>EnvSciPollut Res</i> , 14, 483-489 (2007).
[103]	J. Hu, G. Chen and I. Lo, Removal and Recovery of Cr (VI) from Wastewater by Maghemite Nanoparticles, <i>Water Research</i> , 39, 4528-4536 (2005).
[104]	S. Khan, R. Rehman and M. Khan; Adsorption of Chromium (III), Chromium (VI) and Silver (I) on Bentonite, <i>Waste Management</i> , 15, 271-281 (1995).
[105]	S. Tahir and R. Naseem; Removal of Cr (III) from tannery wastewater by adsorption onto bentonite clay, <i>Separation and Purification Technology</i> , 53, 312-321 (2007).
[106]	G. Rao, S. Satyaveni, A. Ramesh, K. Seshiah, K. Murthy and N. Choudary; Sorption of Cadmium and Zinc from Aqueous Solutions by Zeolite 4A, Zeolite 13X and Bentonite, <i>Journal of Environmental Management</i> , 81, 265-272 (2006).
[107]	S. Veli and B. Alyuz; Adsorption of Copper and Zinc from Aqueous Solutions by Using Natural Clay, <i>Journal of Hazardous Materials</i> , (In Press), (2007).
[108]	V. Ingelzakis, M. Stylianou, D. Gkantzou and M. Loizidou; Removal of Pb (II) from Aqueous Solutions by Using Clinoptilolite and Bentonite as Adsorbents, <i>Desalination</i> , 210, 248-256 (2007).
[109]	F. Ayari, E. Srasra and M. Ayadi; Retention of Lead from an Aqueous Solution by Use of Bentonite as Adsorbent for Reducing Leaching from Industrial Effluents, <i>Desalination</i> , 206, 270-278 (2007).
[110]	R. Naseem, and S. Tahir; Removal of Pb (II) from Aqueous/ Acidic Solutions by Bentonite as an Adsorbent, <i>Water Resources</i> , 35, 3982-3986 (2001).

## Références bibliographiques

[111]	M. Sittings; Handbook of toxic and hazardous chemicals Noyes publications, Park Ridge, new jersey (1981).
[112]	World Health Organization, WHO, Guidelines for drinking-water quality Geneva, 1-2 (1984).
[113]	M. C. Van der Leeden, F.L. Troise and D. K. Todd, The Water Encyclopedia 2 <sup>nd</sup> Eddition, Lewis Publishers, Michigan (1990).
[114]	N. Rauf, M. Ikram, S. Tahir, Adv. Sci. Technol., 17, page 431 (1999).
[115]	A. Mellah, S. Chegrouche; Water Res., 31(3), page 621 (1997).
[116]	R. Naseem, S. S. Tahir; Water Res., 35(16), page 3982 (2001).
[117]	M. Erdemoğlu, S. Erdemoğlu, F. Sayilkan, M. Akarsu, S. Şener, H. Sayilkan; Appl. Clay. Sci., 27, page 41 (2004).
[118]	G. R. Alther; Using organo clays to enhance carbon filtration, Waste Manag., 22, page 507 (2002).
[119]	Ö. Yavuz, Y. Altunkaynak, F. Güzel; Water Res., 37, page 948 (2003).
[120]	C. A. Coles, R. N. Yong; Appl. Clay. Sci., 22, page 39 (2002).
[121]	Ç. Arpa, R. Say, N. Şatiroğlu, S. Bektaş, Y. Yürüm, Ö. Genc, J. Turk; Chem., 24, page 209 (2002).
[122]	R. A. Griffin and N. F. Shrimp; "Effect of pH on exchange-adsorption or precipitation of lead from landfill leachates by clay minerals." Environ. Sci. and Technol. 10, page 1256 (1967).
[123]	R. A. Griffin, N. F. Shrimp, J. D. Steele, R. R. Ruch, W. A. White and G. M. Hughes; "Attenuation of pollutants in municipal landfill leachate by passage through clay." Environ. Sci. and Technol., 10, page 1262 (1967).
[124]	R. D. Harter, "Effect of Soil pH on adsorption of Lead, Copper, Zinc and Nickel." Soil Sci. Soc. Am. J. 47, page 47 (1983).
[125]	O. Altýn, O. Özbelge, T. Dogu, and T. Özbelge; Effect of pH on the heavy metal - clay mineral interaction. Geoenvironment Conference. (1997).
[126]	S. H. Lin, R. S. Juang, J. Hazard; Mater, page 315 (2002).
[127]	X. Yu-fen, W. Ping-xiao and D. A. Zhi; study of heavy metal adsorption on montmorillonite/humic acid complexes, YanshiKuangwuxueZazhi, 27(3), p 221 (2008).
[128]	S. Panagiota, L. Kiriaki, G. Dimitrios, G. Thomas and D. Yiannis, Physicochemical study of novel organoclays as heavy metal ion adsorbents for environmental remediation. J. Colloid Interface Sci., 316(2), page 298 (2007).
[129]	O. Y. Sik, Y. Jae, Z. Yong-Seon, K. Su-Jung and C. Doug-Young; Heavy metal adsorption by a formulated zeolite-Portland cement mixture, J. Hazard. Mater. 147(1-2), page 91 (2007).
[130]	L. Yun, S. Xing, X. Qiming, C. Haidong, Z. Huixian, G. Shixiang; Adsorption of copper and lead in aqueous solution onto bentonite modified by 4'-methylbenzo-15-crown-5, J. Hazard. Mater, 137(2), page 1149 (2006).
[131]	A. Gladysz-Plaska, M. Majdan, D. Sternik, S. Pikus, E. Zieba, Faculty of Chemistry, Maria Curie-Sklodowska Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 101(2), 775-778 (2010).
[132]	I. Unuabonah, Emmanuel; I. Olu-Owolabi, Bamidele; N. Oladoja, Abiola; E. Ofomaja, Augustine; L. Yang, Zhang, Journal of Soils and Sediments 10(6), 1103-1114 (2010).
[133]	L. Guerra, Denis; L. Leidens, Victor; R. Viana, Rubia; Airoldi, Claudio. Journal of Hazardous Materials, 180(1-3), 683-692 (2010).
[134]	Hizal, Julide; Apak, Resat; W. H. Hoell, Environmental Progress & Sustainable Energy, 28(4), 493-506 (2009).
[135]	E. I. Unuabonah, K. O. Adebowale, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 84(11), 1726-1735 (2009).

## Références bibliographiques

[136]	L. Guerra, Denis; R. Viana, Rubia; Airoidi, Claudio. Chemistry Institute, State University of Campinas, Campinas, Sao Paulo, Brazil. <i>Journal of Hazardous Materials</i> , 172 (1), 507-514 (2009).
[137]	Jiang, Ming-qin; Wang, Qing-ping; Jin, Xiao-ying; Chen, Zu-liang. <i>Journal of Hazardous Materials</i> , 170(1), 332-339 (2009).
[138]	Akar, SibelTunali; Yetimoglu, Yasemin; Gedikbey, Tefvik. <i>Desalination</i> ,244(1-3),97-108 (2009).
[139]	E. I. Unuabonah,; K. O. Adebawale,; A. E. Ofomaja, <i>Water, Air, &amp; Soil Pollution</i> , 200(1-4), 133-145 (2009).
[140]	Oezdemir, Guenseli; Yapar, Saadet. <i>Journal of Hazardous Materials</i> , 166(2-3), 1307-1313 (2009).
[141]	L. Guerra Denis; L. Leidens Victor; R. Viana Rubia; Airoidi Claudio. <i>Journal of hazardous materials</i> , 180(1-3), 683-92 (2010).
[142]	Jiang Ming-qin; Wang Qing-ping; Jin Xiao-ying; Chen Zu- <i>Journal of hazardous materials</i> , 170(1), 332-339 (2009).
[143]	D. Jiu-Hua; Z. Xiu-Rong; Z. Guang-Ming; G. Ji-Lai; N. Qiu-Ya; L. Jie, Simultaneous removal of Cd(II) and ionic dyes from aqueous solution using magnetic graphene oxide nanocomposite as an adsorbent. <i>Chemical Engineering Journal (Amsterdam, Netherlands)</i> , 226, 189-200, (2013).
[144]	E. N. Bakatula, E. M. Cukrowska, I. M.; Weiersbye, L. Mihaly-Cozmuta, H. Tutu, H. Removal of toxic elements from aqueous solution using bentonite modified with L-histidine. <i>Water Science and Technology, a journal of the International Association on Water Pollution Research</i> , 70(12), 2022-2030, (2014).
[145]	S. Yin-Xia; L. Xin-Ran; Z. Ya-Yuan; L. Chun-Yu; R. Zong-Li, Simultaneous Sorption of Cd <sup>2+</sup> and phenol to CTMAB-CA modified bentonite from aqueous solutions, <i>Advances in Applied Science Research</i> , 5(6), 155-158, (2014).
[146]	C. Ivaldi and F. Tyson; Real-time internal standardization with axially viewed inductively coupled plasma for optical emission spectrometry. <i>Spectrochimica Acta, B</i> , (51), 1443-1450 (1996).
[147]	Y. Huang, X. Ma, G. Liang, H. Yan; Adsorption of phenol with modified rectionite from aqueous solution, <i>Chem. Eng. J.</i> 141, 1-8 (2008).
[148]	U.F. Alkaram, A.A. Mukhlis and A.H. Al-Dujaili, the removal of phenol from aquous solution by adsorption using surfactant modified bentonite and kaolinite. <i>Journal HazardouseChimistry</i> . 169, 324-332 (2009).
[149]	A.Vujakovic, A. Dakovic, J. Lenic, A.R. Mihajlovic and M.T. Canovic. Adsorption of inorganic contaminants on surfactant modified minerals, <i>Journal serbecemistry</i> . 68(11 833-841 (2003).
[150]	S.H. lin and R.S. Juang. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant modified montmorillonite, <i>journal hazardous mater. B92</i> , 315-326 (2003).
[151]	S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, <i>J. Am. Chem.Soc.</i> , 60, page 309 (1938).
[152]	J. H. Potgieter, Adsorption of methylene blue on activated carbon: an experiment illustrating both the Langmuir and Freundlich isotherms, <i>J. Chem. Educ.</i> 68(4) 349-350 (1991).
[153]	M. Sunjug, S. M. Musleh, M. Tutanji, G. Derwish, Urea and thiourea Jordanian modified kaolinite as adsorbent of phenolics in aqueous solution. <i>Ultra Sci.</i> 18(1) 25-38 (2006).
[154]	P. T. Hang, and G. W. Brindley, (1970) Methylene blue absorption by clay minerals, determination of surface areas and cation exchange capacities ( Clay-organic studies XVIII), <i>Clay Clay Miner.</i> 18, 203-212 (1970).
[155]	Brunauer, S.; Emmett P.H.; Teller, E. ; <i>J.Am. Chem.Soc.</i> , 60, page 309 (1938).

## Références bibliographiques

[156]	J.H. Potgieter, Adsorption of methylene blue on activated carbon: an experiment illustrating both the Langmuir and Freundlich isotherms, <i>J. Chem. Educ.</i> 68 (4), 349-350, (1991).
[157]	F. Bergaya M. Vayer, CEC of Clays: measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex, <i>Appl. Clay Sci.</i> 12 275-280 (1997).
[158]	M. J. Wilson; <i>Clay Mineralogy Spectroscopic and Determinative Method</i> , Chapman and Hall, UK (1994).
[159]	C. V. Farmer; <i>The Infrared Spectra of Minerals</i> , London, Mineralogical Society (1974).
[160]	J. A. Gadsden; <i>Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds</i> , Butterworths, London (1975).
[161]	H. W. Marcel and H. Beutelspacher; <i>Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures</i> , Elsevier Scientific, Amsterdam (1967).
[162]	J. H. Potgieter; Adsorption of methylene blue on activated carbon: an experiment illustrating both the Langmuir and Freundlich isotherms, <i>J. Chem. Educ.</i> 68(4), 349 (1991).
[163]	P. T. Hang and G. W. Brindley; Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (Clay-organic studies XVIII), <i>Clays and Clay Miner.</i> , 18, page 203 (1970).
[164]	D. Karadage, M. Turan, E. Akgnl, S. Tok, A. Faki; Basic and reactive dye removal using natural and modified zeolites, <i>J.Chem. Eng. Data</i> , 52(6), page 2436 (2007).
[165]	A. Denizil, O. Guleren, U. Mustafa; Removal of chlorophenols from aquastic system with dye-affinity micro beads, <i>Sep. Purif. Technol.</i> 24, page 255 (2000).
[166]	K. Vasanth, A. Kumara, Removal of methylene blue by mango seed kernel powder, <i>Biochem. Eng. J.</i> 27 83–93 (2005).
[167]	R. Zahir and N. Najwa; Characteristics of phenol and chlorinated phenols sorption onto surfactant-modified bentonite, <i>J. Colloid Interface Sci.</i> , 298, page 39 (2006).
[168]	Y. S. HO and G. McKAY, a comparison of chemisorptions kinetic models applied pollutant removal on various sorbents, <i>Institution of Chemical Engineers, Department of Chemical Engineering, Hong Kong University of Science and Technology, Kowloon, Hong Kong, Trans IChemE, Vol 76, Part B</i> , (1998).
[169]	Ho and Mckay Atkins, P. W., <i>Physical Chemistry</i> , 8th edn. Oxford University Press, Oxford (2006).
[170]	R.S. Al-Khalisy, A.M.A. Al-Haidary and A.H. Al-Dujaili, Aqueous phase adsorption of cephalixin onto bentonite and activated carbon. <i>Separation science and technology</i> , 45, 1286-1294 (2010).
[171]	B. Ihaddadene, L. Sehkri, L. Tifouti, A. H. Al-Dujaili, N. Gherraf, Effect of adsorption parameters on the Removal of heavy metal cations from water by two Algerian clays, <i>International Journal of ChemTech Research</i> , Vol.9, No.05 pp 667-674, (2016).
[172]	Y.S. Ho and G. McKay, Sorption of from aqueous solution by peat, <i>J. Chem. Eng.</i> 70, 115-124 (1998).
[173]	Y.S. Ho and G. Mckay, The kinetic of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. <i>Water Research</i> , 34, 735-742. (2000).
[174]	H.B. Senturk, D. Ozdes, A. Gundogdu, C. Duran, M. Soylak, Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study, <i>Journal of Hazardous Materials</i> (172); 353–362(2009).

## Références bibliographiques

### Répartition des publications par année d'apparition

Publication	Année	Nbres	Diciné	Taux
[99]	2017	1	22	13 %
[171]	2016	1		
[77],[97], [98]	2015	3		
[95],[96],[144],[145]	2014	4		
[94],[143]	2013	2		
[93]	2012	1		
[92]	2011	1		
[84],[85],[86],[87],[131],[132],[133],[141],[170]	2010	9		
[30],[31],[38],[88],[89],[90],[91],[134],[135],[136],[137],[138],[139],[140],[142],[148],[174]	2009	17		
[2],[69],[81],[127],[147]	2008	5		
[35],[39],[44],[52],[56],[66],[76],[79],[82],[101],[102],[105],[107],[108],[109],[128],[129],[164]	2007	18		
[9],[33],[42],[43],[48],[64],[68],[80],[83],[106],[130],[153],[167],[169]	2006	14		
[8],[41],[62],[100],[103],[166]	2005	6		
[1],[10],[78],[117]	2004	4		
[28],[36],[67],[72],[119],[149],[150]	2003	7		
[15],[70],[71],[118],[120],[121],[126]	2002	7		
[63],[110],[116]	2001	3		
[29],[55],[65],[165],[173]	2000	5		
[12],[26],[40],[45],[57],[114]	1999	6		
[3],[59],[168],[172]	1998	4		
[51],[115],[125],[157]	1997	4		
[23],[146]	1996	2		
[4],[11],[75],[104]	1995	4		
[74],[158]	1994	2	35	20 %
[16],[37],[73]	1993	3		
[17],[22],[27]	1992	3		
[18],[61],[152],[156],[162]	1991	5		
[7],[113]	1990	2		
[58]	1988	1		
[19],[32]	1987	2		
[20],[25]	1986	2		
[60]	1985	1		
[6],[13],[47],[112]	1984	4		
[124]	1983	1	12	7 %
[111]	1981	1		
[34],[160]	1975	2		
[159]	1974	1		
[5],[24],[49]	1972	3		
[154],[163]	1970	2		
[14],[21]	1968	2	7	4 %
[122],[123],[161]	1967	3		
[46]	1961	1		
[50]	1960	1		
[151],[155]	1938	2		
[53]	1918	1	4	2 %
[54]	1906	1		

# Table de matières

# Table des matières

---

Page de garde	I
Ayat 32 de la Sourat El Baqara	II
Citation	III
Dédicaces	IV
Remerciements	V
Résumé	VIII
Résumé en français	IX
Abstract	X
Sommaires	XI
Liste des abréviations	XII
Liste des illustrations graphiques	XIV
Les mots clés	XVIII
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Généralités sur les argiles minérales et l'adsorption</b>	<b>4</b>
I.1. Les minerais L'argile en général	4
I.1.1. Structure des minerais d'argile	4
I.1.1.1. La couche tétraédrique	5
I.1.1.2. La couche octaédrique	5
I.1.2. Formation des couches d'argile	6
I.1.3. La substitution isomorphe dans les minerais d'argile	8
I.1.4. Caractéristique de la surface des minerais d'argiles dans les solutions aqueuses	9
I.1.5. Classification des minerais d'argiles	10
I.1.6. Applications des minerais d'argiles	12
I.2. Les minerais d'argiles algériennes	12
I.2.1. Kaolinite	12
I.2.2. Bentonite	15
I.3. Les Minerais d'argiles modifiées	16
I.4. Adsorption	18
I.4.1. Types d'adsorption	18
I.4.2. Mécanismes d'adsorption	19
I.4.3. Facteurs affectant l'adsorption	19
I.4.3.1. Effet des caractéristiques des minerais d'argile	19
I.4.3.2. Effet des caractéristiques physiques du système	20
I.4.3.3. Facteurs affectant le taux de l'adsorption	20
I.4.4. Isotherme de l'adsorption	20
I.4.4.1. Forme générale des isothermes	20
I.4.4.2. Isotherme de Langmuir	22
I.4.4.3. Isotherme de Freundlich	23
I.4.4.4. Isotherme de Dubinin-Radushkevich	23
I.4.5. Les adsorbants des minerais d'argiles	24
I.4.6. Les isothermes d'adsorptions de certains adsorbats	25
I.4.6.1. L'adsorption des composés organiques cationiques	25
I.4.6.2. L'adsorption des composés organiques apolaires et faiblement polaires	25
I.4.6.3. L'adsorption des cations métalliques	25
<b>Chapitre II : Recherche bibliographique</b>	<b>26</b>
II.1 Adsorption du phénol par les argiles naturelles et leurs formes organiquement modifiés	26
II.1.1 Oxydation chimique	26



# Table des matières

---

II.1.2	Adsorption	27
II.1.3	Recueil bibliographique	27
II.2	Adsorption des cations de métaux lourds sur les argiles naturelles et organiquement modifiées	36
II.2.1	Les métaux lourds	36
II.2.1.1	Le Chrome (Cr (III))	36
II.2.1.2	Le Zinc (Zn (II))	37
II.2.1.3	Le Plomb (Pb (II))	37
II.2.1.4	Le Cuivre (Cu (II))	37
II.2.1.5	Le Nickel (Ni (II))	37
II.2.2	Recueil bibliographique	38
<b>Chapitre III :</b>	<b>Matériels et méthodes</b>	<b>45</b>
III.1	Produits chimiques	45
III.2	Instruments analytiques	45
III.2.1	Spectrophotomètre Ultra-violet et visible (UV-Vis)	45
III.2.2	Spectromètre d'absorption atomique de flamme	46
III.2.3	spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :	46
III.2.4	Diffraction des rayons X (XRD)	47
III.2.5	Fluorescence des rayons X (XRF)	47
III.2.6	Analyse élémentaire	47
III.3	Les autres équipements utilisés dans ce travail :	47
III.3.1	pH mètre	47
III.3.2	Balance analytique	47
III.3.3	Broyeur	48
III.3.4	Tamiseur	48
III.3.5	Agitateur	48
III.3.6	Centrifugeuse	48
III.3.7	Agitateur à plaque magnétique chauffante	48
III.3.8	Étuve	48
III.4	Procédé standard pour l'extraction de l'adsorbat dans les solutions aqueuses par l'adsorbant	48
III.4.1	Calcul du pourcentage d'extraction de l'adsorbat	49
III.5	Extractions successives du phénol	49
III.5.1	Préparation des solutions	49
III.5.2	Analyse du phénol	49
III.5.3	Temps d'équilibre	50
III.5.4	Effet du pH	50
III.5.5	Isothermes d'adsorption	50
III.6	Extraction en série des métaux lourds	51
III.6.1	Préparation des solutions	51
III.6.2	Analyse des cations de métaux lourds	51
III.6.3	Temps d'équilibre	51
III.6.4	Effet du rapport solide/liquide	53
III.6.5	effet du pH	53
III.6.6	Isothermes d'adsorption	53
III.6.7	Cinétique d'équilibre d'adsorption	53
III.7	Techniques de modification, de prélèvement, et de caractérisation des argiles minérales	54
III.7.1	Préparation des échantillons d'adsorbants de bentonite et de kaolinite	54



# Table des matières

---

III.7.2	Modification organique des adsorbants de bentonite et de kaolinite	54
III.7.3	Méthodes de caractérisation d'adsorbants de l'argile minérale	55
III.7.3.1	L'Analyse des constituants minéraux par diffraction X (XRD)	55
III.7.3.2	Analyse de la composition chimique par fluorescence des rayons X (XRF)	55
III.7.3.3	Analyse des composés chimiques par la spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	55
III.7.3.4	Distribution des tailles des particules	55
III.7.3.5	Calcul de la surface Superficielle	55
III.7.3.6	Calcul de la capacité d'échange cationique (CEC)	56
<b>Chapitre IV :</b>	<b>Etude de l'adsorption du phénol par la bentonite, la kaolinite et leurs formes organiquement modifiées</b>	<b>57</b>
IV.1	Introduction	57
IV.2	Modification organique de la bentonite et de la kaolinite	57
IV.3	Analyse minérale des constituants par la XRD	59
IV.4	Analyse de la composition chimique par la XRF	60
IV.5	Analyse des composés par la FTIR	60
IV.6	Distribution de dimension des particules	63
IV.7	Surface spécifique	64
IV.8	Capacité d'échange cationique CEC	68
IV.9	Adsorption du phénol au milieu aqueux	68
IV.9.1	Temps d'équilibre	68
IV.9.2	Effet du pH	70
IV.9.3	Isothermes d'adsorption	73
IV.9.3.1	Isotherme de Langmuir	73
IV.9.3.2	Isotherme de Freundlich	74
IV.9.3.3	Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)	76
IV.9.4	Cinétique d'adsorption	84
IV.9.4.1	Cinétique de réaction de premier ordre	84
IV.9.4.2	Cinétique de réaction de deuxième ordre	84
IV.9.5	Paramètres thermodynamiques	92
<b>Chapitre V :</b>	<b>Etude de l'adsorption des métaux lourds par la bentonite et la kaolinite</b>	<b>96</b>
V.1	Introduction	96
V.2	Adsorption des métaux lourds au milieu aqueux	96
V.2.1	Temps d'équilibre	96
V.2.2	Effet du rapport solide / liquide	98
V.2.3	Effet du pH	99
V.2.4	Isothermes d'adsorption	100
V.2.5	Cinétique d'adsorption	111
V.2.6	Paramètres thermodynamiques	117
<b>Conclusion</b>		<b>121</b>
Glossaire		123
Références bibliographiques		126
Table de métiers		135